

Universidade Federal de São Carlos

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Física

Origem dos Momentos Magnéticos
Localizados em Ligas de Cromo com Metais
de Transição por Oscilações de Friedel

Paulo Eduardo Narcizo de Souza

Orientador: Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Paulo César de Camargo

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos obrigatórios para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

São Carlos
Agosto de 2006

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S729om

Souza, Paulo Eduardo Narcizo de.

Origem dos momentos magnéticos localizados em ligas de cromo com metais de transição por oscilações de Friedel / Paulo Eduardo Narcizo de Souza. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

176 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Magnetismo itinerante. 2. Antiferromagnetismo. 3. Ondas de densidade de Spin. 4. Cromo. 5. Oscilações de Friedel. 6. Ondas de densidade de carga. I. Título.

CDD: 538.36 (20^a)

À Fabiane,
minha companheira incansável

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira pela orientação e por propiciar as condições para a realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo César de Camargo pelas lições de ciência e pelas conversas sobre a importância dos aspectos não mensuráveis da vida.

Ao Prof. Dr. Wilson Airez Ortiz pela oportunidade de trabalhar no GSM e pelas discussões sobre Física.

Ao Prof. Dr. Carlos Giles e ao Prof. Dr. Irineu Mazzaro pelo apoio na realização dos experimentos de difração de raios-x.

Aos amigos com os quais foram incontáveis as horas de conversas e discussões Márcia, José Varalda, Lúcia Ortiz, Paulo Noronha, Giuliano, Wagner, Letícia, João Roberto, Fabiano Miranda, Fernando, Pedro, Rogers, Ana, Rafael, Fabiano Colauto, Juliana, César Alliaga e César Deimling.

Aos técnicos do departamento Cláudio, Ortega, Galo, Picon e Paulo Baiano(*in memoriam*) e aos estagiários Leandro e Fabrício, sempre dispostos a ajudar.

À Capes pela bolsa de doutorado concedida.

Ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelo acesso à estação XDRI que possibilitou a realização de parte substancial dessa tese.

Da minha aldeia vejo quanto da terra se pode ver do Universo...
Por isso a minha aldeia é tão grande como outra terra qualquer,
Porque eu sou do tamanho do que vejo
E não do tamanho da minha altura...

Fernando Pessoa

Resumo

As propriedades magnéticas fundamentais do cromo e de suas ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ e $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$, foram investigadas com o objetivo de melhorar a compreensão sobre a natureza das ondas de densidade de spin (*spin-density-wave*). Foi determinada a fronteira entre as fases AF_1 e AF_2 nas ligas $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ em função da concentração de nióbio. Utilizando técnica de difração de raios-x foi estudada a formação dos domínios antiferromagnéticos nas superfícies paralelas às direções [001] e [111] de uma amostra de cromo crescida por transporte químico de vapor (*chemical vapor deposition method*). Os resultados obtidos com o estado de monodomínio volumétrico preparado por resfriamento das amostras com campo magnético aplicado, comparados com aqueles das amostras em estado multi-domínio volumétrico e monodomínio de superfície, levam a conclusão de que a aplicação de campo magnético ou de outra maneira, a história magnética da amostra, não implica na formação de novos domínios magnéticos na superfície do cromo e que o campo magnético atua especificamente na reorientação dos domínios existentes. Portanto, a formação de monodomínios superficiais é uma propriedade exclusiva da orientação cristalográfica da superfície da amostra. Foi observada a formação de momento magnético localizado na fase paramagnética das ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$. Esse fenômeno, anteriormente estudado nas ligas $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$, apresentou diferenças qualitativas importantes na sua manifestação nas ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, que são explicadas a partir das oscilações de Friedel que se formam na região dos átomos de vanádio e nióbio. Foram realizados experimentos de difração de raios-x que forneceram evidências da existência das oscilações de Friedel nas ligas $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$.

Abstract

The fundamental magnetic properties of chromium and its alloys $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ and $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$, were investigated with the aim to achieve a better comprehension about the nature of the spin density waves. Was defined the edge between the AF_1 and AF_2 phases on the $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ alloys as function of niobium concentration. Using x-rays diffraction techniques was studied de formation of antiferromagnetic domains in the surfaces with $[001]$ direction of chromium samples. As observed, cooling the sample under applied magnetic field do not create new magnetic domains, actuating only on its reorientation. The magnetic history of sample does not influence the surface magnetic domains formation, been an exclusive property of the sample surface crystallographic orientation. Was observed the formation of localized magnetic moment on paramagnetic phase of $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ alloys. This phenomenon early studied in $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ alloys, shown important qualitative differences which are explained on Friedel oscillations picture generated by impurity atoms. Was realized x-rays diffraction experiments which provided evidences of the existence of Friedel oscillations in $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ alloys.

Lista de Figuras

- 1.1 Minério crocoita, PbCrO_4 , inicialmente denominado chumbo vermelho da Sibéria [2]. Inicialmente o cromo puro fora obtido a partir desse minério. 2
- 1.2 a) Difratoograma de nêutrons obtido por Shull e Wilkinson [6] em uma amostra de cromo na forma de pó. O pico em (100) é atribuído a difração gerada pela rede antiferromagnética. b) perfil de intensidade da reflexão (100) em função da temperatura. A reflexão desaparece em 475 K. c) comparação entre o fator de forma de uma estrutura antiferromagnética de spins localizados com momento $5/2$ por átomo com o resultado experimental obtido pelo cromo. A discrepância nos resultados indica a natureza itinerante do magnetismo do cromo. 4
- 1.3 Os resultados obtidos por Bykov et al. [8] mostram que o pico em (100) é composto por 3 picos. O central é gerado pelo segundo harmônico do comprimento de onda de nêutrons, os dois picos satélites são difratados pela rede antiferromagnética do cromo e apresentam dependência com a temperatura, desaparecendo em $T_N = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ 5
- 1.4 Werner et al. [11], investigaram a dependência do parâmetro de incomensurabilidade δ em função da temperatura. Os resultados obtidos são apresentados nesta figura, na forma do vetor de onda da modulação das SDW $\vec{Q} = \frac{2\pi}{a}(1 + \delta)$, onde a é o parâmetro de rede do cromo. 6

1.5	Configurações possíveis para o ordenamento antiferromagnético no cromo. Na porção superior tem-se a estrutura antiferromagnética transversal que se estabelece na faixa de temperaturas entre $T_N = 311$ K e a temperatura da transição <i>spin flip</i> $T_{SF} = 123$ K. Na porção inferior tem-se a estrutura antiferromagnética longitudinal que se forma em temperaturas inferiores à T_{SF}	7
1.6	Resultados da literatura [5], demonstrando o comportamento de propriedades físicas do cromo como a expansão térmica α , resistividade ρ/ρ_{273} , calor específico c_p e a poder termoelétrico S , em regiões de temperatura próximas da temperatura de transição antiferromagnética T_N	11
1.7	Suscetibilidade magnética de amostra monocristalina de cromo versus temperatura obtida com campo magnético de 500 Oe. Em temperaturas acima de T_N evidencia-se o comportamento de uma paramagneto de Pauli. [29]	11
1.8	Beaumont [30], determinou o calor latente e a variação de entropia da transição de fase em $T_N = 311$ K do cromo. Os baixos valores obtidos experimentalmente quando comparados com aqueles esperados para sistemas com momento magnético localizado, são indicativos da natureza itinerante do magnetismo do cromo.	13
1.9	Medida do coeficiente de expansão térmica de uma amostra de cromo puro. Experimento realizado por ocasião da implantação desta técnica no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo da UFSCar.	13
2.1	Onda de densidade de spin transversal, proposta por Overhauser em seu modelo de gás de elétrons. Apesar da condições extremamente restritivas do modelo [81], a estrutura magnética proposta está correta.	35

2.2	Superfície de Fermi proposta por Lomer [80] tendo como base o modelo aplicado ao ferro. Na posição Γ estão centrados a superfície de elétrons, em H são as superfícies de buracos em N estão as esferas de buracos e próximos aos vértices da superfície de elétrons estão as <i>electron lenses</i> . O vetor que sai do plano da página é (100)	36
2.3	Mapa de densidade eletrônica do cromo, à esquerda está a superfície de Fermi calculada com a teoria Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) e a direita os resultados experimentais obtidos com a reconstrução de dados de espalhamento Compton. [84] Atentando para a orientação cristalográfica das células de Wigner-Seitz, nas ordenadas temos a direção(100) e nas abcissas temos a direção (110).	37
2.4	Diagrama de fase do cromo, em círculos estão representados os dados experimentais. As linhas cheias são os resultados obtidos com os modelos de <i>nesting</i> imperfeitos, a fase CSDW corresponde à fase AF_0 , ISDW corresponde à fase AF_1 e P é paramagnética [5]. A fase AF_2 não aparece na figura.	42
2.5	Projeção bi-dimensional da superfície de Fermi do Cromo, mostrando os octaedros de elétrons e buracos centrados respectivamente em Γ e H . Em N são apresentados as elipses de buracos e na linha que liga Γ e H entre as duas estruturas maiores temos o esferas de elétrons. Os dois vetores \vec{Q}_{\pm} são os vetores de recobrimento (<i>nesting</i>) das superfícies de Fermi [93]. . . .	42

2.6	As bandas a e b representam respectivamente as superfícies de elétrons e buracos na fase paramagnética. Ao entrar na fase antiferromagnética ocorre o <i>nesting</i> destas superfícies, na fase AF ₁ há o <i>nesting</i> imperfeito implicando na incomensurabilidade da SDW cujo parâmetro de incomensurabilidade é determinado por δ [85].	43
3.1	Estrutura cúbica de corpo centrado na qual o cromo organiza-se em estado sólido.	47
3.2	Suscetibilidade magnética χ_{DC} em função da temperatura, com campo magnético $H = 1$ kOe, foram utilizadas amostras Cr _(1-x) V _(x) , $x = 0,0$; $0,2$ e $0,4$ átomo % [58].	51
3.3	(a) Suscetibilidade magnética χ_{AC} em função da temperatura e o recíproco do sinal em quadratura $1/\chi''$, com campo magnético A.C. de $7,0$ Oe, frequência de $37,4$ Hz da amostra Cr _(1-x) V _(x) , $x = 0,2$ átomo % e $T_N = 287,9$ K. (b) Dados da amostra Cr _(1-x) V _(x) , $x = 0,4$ átomo % e $T_N = 267,5$ K. Nos detalhes são mostrados o resultado de $1/\chi_{AC}$, utilizado na determinação da temperatura na qual se inicia o comportamento linear para $1/\chi_{AC}$, denominada T_{CW} . [59].	52
3.4	Suscetibilidade magnética χ_{AC} em função da temperatura e o recíproco do sinal em quadratura $1/\chi''$, com campo magnético A.C. de $7,0$ Oe e frequência $37,4$ Hz, das amostras Cr _(1-x) V _(x) com: (a) $x=0,0$ $T_N = 311$ K (b) $0,1$ $T_N = 296$ K, $T_{CW} = 298$ K; (c) $0,4$ $T_N = 268$ K, $T_{CW} = 273$ K; (d) $0,67$ $T_N = 244$ K; (e) $1,0$ $T_N = 210$ K; (f) $1,5$ $T_N = 165$ K. O comportamento paramagnético tipo CW é suprimido em concentrações iguais ou superiores $0,67$ átomo % [60].	53

3.5	A) Suscetibilidade magnética χ_{DC} versus temperatura da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$, $x = 0,2$ átomo %. Campo magnético de a) 2 kOe; b) 8 kOe; c) 10 kOe e d) 12 kOe. O comportamento paramagnético tipo CW é suprimido com o aumento da magnitude do campo magnético. b) Diagrama de fase paramagnética com o valor de campo magnético suficiente para suprimir o comportamento tipo CW versus a concentração de vanádio [61].	54
3.6	Dependência de χ_{DC} da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$, $x = 0,4$ %, com a temperatura, com campo magnético de a) 0,1 kOe; b) 0,5 kOe; c) 2,0 kOe e d) 5 kOe. No detalhe é mostrada a temperatura na qual cessa o comportamento tipo CW denominada T_{Loc} [99].	55
3.7	Momento magnético efetivo como função do campo magnético aplicado para ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ calculado com ajuste de curva por meio da lei de Curie-Weiss. Em (\square) $x = 0,1\%$; (\circ) $x = 0,2$ %; (\triangle) $0,4$ % [99]. Na gráfico interno é mostrado $T_{Loc} - T_N$ em função do campo aplicado. [99].	55
3.8	Diagrama de fase magnético para as ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$. Cada gráfico refere-se a uma concentração de vanádio. Em (\square) $x = 0,1\%$; (\circ) $x = 0,2$ %; (\triangle) $0,4$ % [99].	56
3.9	Superfície de Fermi do cromo, com as estruturas em X e N atuando como reservatórios de elétrons e de buracos. [101]	58

3.10 Forno de fusão a arco voltaico utilizado na preparação de ligas de cromo no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo. O material a ser fundido é introduzido na câmara de vidro. Nesse espaço faz-se a purga do oxigênio com a inserção de argônio para evitar a oxidação da amostr. O circuito de vácuo, não mostrado na figura, é um dos fatores determinantes da qualidade da fusão.	63
3.11 Esboço da configuração do módulo de medida AC do PPMS, com a posição relativa das bobinas, de detecção, excitação e compensação. A região de posicionamento da amostra é no centro da câmara experimental.	65
3.12 a) Componente χ_{AC} ” da suscetibilidade magnética de uma amostra de cromo puro, em b) resultado de $\frac{1}{\chi''}$ em unidade arbitrárias para o cromo puro, no detalhe é mostrado $\frac{d\chi_{AC}}{dT}$ determinando T_N no ponto de mínimo. [59, 99, 104–106]	66
3.13 Suscetibilidade magnética χ_{DC} em função da temperatura de um monocristal de cromo puro determinada com campo magnético de 500 Oe paralelo à direção (100). As setas indicam T_{SF} e T_N . No <i>inset</i> $\frac{d\chi_{DC}}{dT}$ sendo o ponto de inflexão da derivada definindo a transição de fase em $T_N = 311.4$ K. [29]	67
3.14 Diagrama esquemático de um magnetômetro de extração composto por um gradiômetro de segunda ordem.	68
3.15 Suscetibilidade magnética χ_{DC} versus temperatura da amostra $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$ com $x = 0,6$ átomo % nióbio, com campo magnético de 500 Oe e taxa de variação de temperatura de 2 K/min. As setas indicam a direção de variação de temperatura nos processos ZFC e FC.	70

3.16	Suscetibilidade magnética χ_{DC} amostra 0,04 átomo % nióbio, com campo magnético de 20 kOe em processo de <i>field cooling</i> . A temperatura $T_{SF} = 118$ K da transição <i>spin-flip</i> é determinada pelo pico da derivada $\frac{d\chi_{DC}}{dT}$ mostrada no quadro em detalhe.	71
3.17	a) Suscetibilidade magnética χ_{DC} em função da temperatura da amostra 0,7 átomo % nióbio, no processo de FC, com campo magnético aplicado de 500 Oe. b) Ampliação da curva χ_{DC} na faixa de temperatura de manifestação do comportamento tipo CW. c) Derivada $d\chi_{DC}/dT$, cujo ponto de mínimo determina T_{Loc} [63].	72
3.18	a) Componente χ_{AC}'' da suscetibilidade magnética da amostra $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$ $x = 0,028$ átomo % nióbio. b) Resultado de $\frac{1}{\chi''}$ em unidade arbitrárias. No detalhe é mostrado $\frac{d\chi_{DC}}{dT}$ determinando $T_N = 309$ K.	73
3.19	Suscetibilidade magnética χ_{DC} em função da temperatura da amostra $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$, $x = 0,028$ átomo % Nb, $T_N = 309$ K, $T_{SF} = 119$ K, $T_{CW} = 290$ K, $T_{Loc} = 309$ K. Campo magnético aplicado a) $H = 100$ Oe, b) $H = 500$ Oe, c) $H = 1$ kOe, d) $H = 5$ kOe, e) $H = 10$ kOe, f) $H = 20$ kOe.	75
3.20	a) Componente χ_{AC}'' da suscetibilidade magnética da amostra $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$ $x = 0,35$ átomo % nióbio. b) Resultado de $\frac{1}{\chi''}$ em unidade arbitrárias. No detalhe é mostrado $\frac{d\chi_{DC}}{dT}$ determinando $T_N = 287$ K.	76
3.21	Suscetibilidade magnética χ_{DC} em função da temperatura, da amostra $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$, $x = 0,35$ átomo % Nb, $T_N = 287$ K, $T_{SF} = 95$ K, $T_{CW} = 295$ K, $T_{Loc} = 309$ K. Campo magnético aplicado a) $H = 100$ Oe, b) $H = 500$ Oe, c) $H = 1$ kOe, d) $H = 5$ kOe, e) $H = 10$ kOe, f) $H = 20$ kOe.	77

3.22	a) Componente χ_{AC} da suscetibilidade magnética da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ $x = 0,7$ átomo % nióbio. b) Resultado de $\frac{1}{\chi}$ em unidade arbitrárias. No detalhe é mostrado $\frac{d\chi_{DC}}{dT}$ determinando $T_N = 262$ K.	78
3.23	Suscetibilidade magnética χ_{DC} em função da temperatura, da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 0,7$ átomo % Nb, $T_N = 262$ K, $T_{SF} = 45$ K, $T_{CW} = 275$ K, $T_{Loc} = 307$ K. Campo magnético aplicado a) $H = 100$ Oe, b) $H = 500$ Oe, c) $H = 1$ kOe, d) $H = 5$ kOe, e) $H = 10$ kOe, f) $H = 20$ kOe.	79
3.24	a) Componente χ_{AC} da suscetibilidade magnética da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ $x = 1,0$ átomo %. b) Resultado de $\frac{1}{\chi}$ em unidade arbitrárias. No detalhe é mostrado $\frac{d\chi_{DC}}{dT}$ determinando $T_N = 237$ K.	81
3.25	Suscetibilidade magnética χ_{DC} em função da temperatura, da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 1,0$ átomo % Nb, $T_N = 237$ K, $T_{CW} = 297$ K, $T_{Loc} = 313$ K. A amostra não apresenta transição <i>spin-flip</i> . Campo magnético aplicado a) $H = 100$ Oe, b) $H = 500$ Oe, c) $H = 1$ kOe, d) $H = 5$ kOe, e) $H = 10$ kOe, f) $H = 20$ kOe.	82
3.26	a) Componente χ_{AC} da suscetibilidade magnética da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ $x = 3,0$ átomo %. b) Resultado de $\frac{1}{\chi}$ em unidade arbitrárias. No detalhe é mostrado $\frac{d\chi_{DC}}{dT}$ determinando $T_N = 100$ K.	83
3.27	Suscetibilidade magnética χ_{DC} em função da temperatura, da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 3,0$ átomo % Nb, $T_N = 100$ K. A amostra não apre- senta transição <i>spin-flip</i> , nem comportamento tipo CW. Campo magnético aplicado a) $H = 100$ Oe, b) $H = 500$ Oe, c) $H = 1$ kOe, d) $H = 5$ kOe, e) $H = 10$ kOe, f) $H = 20$ kOe.	84

3.28	Diagrama de fase T_N e T_{SF} . Os dados utilizados na construção da curva experimental são apresentados na Tabela 3.1. O ajuste parabólico dos valores de T_{SF} são apresentados na Tabela 3.3	86
3.29	Dependência de $T_{Loc} - T_N$ <i>versus</i> campo magnético das amostras $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$ $x = 0,028; 0,04; 0,23; 0,3; 0,6; 0,7$ e 1,05 átomo % nióbio. O valor de $T_{Loc} - T_N$ não apresenta variação significativa sob a aplicação de campo magnético.	89
3.30	Digrama de fase na fase paramagnética das ligas $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$, definindo a fronteira entre o estado paramagnético tipo CW e o estado paramagnético itinerante com a supressão dos momentos magnéticos localizados por aplicação de campo magnético. [63]	89
4.1	Comportamento da densidade eletrônica de blindagem ao redor de uma impureza em um metal. As oscilações com decaimento são denominadas oscilações de Friedel [113]	93
4.2	Resultados de simulação do comportamento das oscilações de Friedel submetidas a campo magnético intenso com magnitude arbitrária, paralelo ao eixo y. As regiões concêntricas alternadas em claros e escuros, representam as modulações de densidade eletrônica ao redor da impureza que encontra-se nos centros das figuras.	105
5.1	Topografia de raios-x utilizando o pico satélite de CDW em $(0,0,2+2\delta)$ mostrando que forma-se um monodomínio que ocupa quase toda a superfície [26].	110

5.2	Desenho esquemático representando a orientação cristalográfica da amostra de cromo denominada pirâmide. O vetor azul escuro indica o campo magnético aplicado na realização dos estados <i>single</i> - \vec{Q} . Em azul claro tem-se o esboço do caminho percorrido pelo feixe de raios-x.	112
5.3	Projeção estereográfica representando a orientação cristalográfica da amostra pirâmide. A direção [111] é perpendicular ao plano de incidência dos raios-x, vide Figura 5.2. Para a construção da matriz de orientação da amostra utilizou-se as reflexões dos planos (112),(123),(132) e como referência azimutal a direção $[1\bar{1}2]$	113
5.4	Curva de difração do pico de Bragg da reflexão (222) da mostra pirâmide. .	115
5.5	a)Pontos acessíveis no espaço recíproco no estado <i>single</i> - \vec{Q} para difração de raios-x. Em verde é representado o pico de Bragg da reflexão (2,2,2), as esferas amarelas representam os picos gerados pelas reflexões satélites das CDW em $(2, 2 \pm 2\delta, 2)$ e as esferas vermelhas são os satélites das SDW em $(0, 1 \pm \delta, 0)$, $(0, 0 \pm \delta, \pm 1)$ e $(\pm 1, 0 \pm \delta, 0)$. b) Pontos acessíveis no estado <i>multi</i> - \vec{Q} , correspondendo aos satélites das CDW $(2 \pm 2\delta, 2, 2)$, $(2, 2 \pm 2\delta, 2)$ e aos satélites de SDW $(1 \pm \delta, 0, 0)$, $(0, 1 \pm \delta, 0)$ e $(0, 0, 1 \pm \delta)$.	117
5.6	As esferas amarelas indicam as reflexões acessadas cujos dados são apresentados nos gráficos abaixo.	118
5.7	Curvas de difração dos satélites $(2 \pm 2\delta, 2, 2)$ construídas com dados coletados nas varreduras h, k e l, com a amostra em estado <i>single</i> - \vec{Q}	118
5.8	As esferas amarelas indicam as reflexões acessadas cujos dados são apresentados nos gráficos abaixo.	119

5.9	Curvas de difração dos satélites $(2, 2 \pm 2\delta, 2)$ construídas com dados coletados nas varreduras h, k e l, com a amostra em estado <i>single</i> - \vec{Q}	119
5.10	As esferas amarelas indicam as reflexões acessadas cujos dados são apresentados nos gráficos abaixo.	120
5.11	Curvas de difração dos satélites $(2, 2, 2 \pm 2\delta)$ construídas com dados coletados nas varreduras h, k e l, com a amostra em estado <i>single</i> - \vec{Q}	120
5.12	Curvas de difração dos satélites, a) e b) $(2 \pm 2\delta, 2, 2)$, c) e d) $(2, 2 \pm 2\delta, 2)$, e) e f) $(2, 2, 2 \pm 2\delta)$, construídas com dados da varredura $\theta - 2\theta$, coletados com a amostra em estado <i>single</i> - \vec{Q} . A ausência de pico de difração deriva da não-existência de CDW com vetor de onda \vec{Q}	121
5.13	Diagrama, com as posições dos picos satélites acessados no espaço recíproco e as respectivas curvas de difração, da amostra de cromo puro no estado <i>single</i> - \vec{Q} . Essa figura resume os dados apresentados nas figuras anteriores.	122
5.14	As esferas amarelas indicam as reflexões acessadas cujos dados são apresentados nos gráficos abaixo.	124
5.15	Curvas de difração dos satélites $(2 \pm 2\delta, 2, 2)$ construídas com dados coletados nas varreduras h, k e l, com a amostra em estado <i>multi</i> - \vec{Q}	124
5.16	As esferas amarelas indicam as reflexões acessadas cujos dados são apresentados nos gráficos abaixo.	125
5.17	Curvas de difração dos satélites $(2, 2 \pm 2\delta, 2)$ construídas com dados coletados nas varreduras h, k e l, com a amostra em estado <i>multi</i> - \vec{Q}	125
5.18	As esferas amarelas indicam as reflexões acessadas cujos dados são apresentados nos gráficos abaixo.	126

5.19	Curvas de difração dos satélites $(2, 2, 2 \pm 2\delta)$ construídas com dados coletados nas varreduras h, k e l, com a amostra em estado <i>multi</i> - \vec{Q}	126
5.20	Curvas de difração dos satélites, a) e b) $(2 \pm 2\delta, 2, 2)$, c) e d) $(2, 2 \pm 2\delta, 2)$, e) e f) $(2, 2, 2 \pm 2\delta)$, construídas com dados da varredura $\theta - 2\theta$, coletados com a amostra em estado <i>multi</i> - \vec{Q}	127
5.21	Diagrama, com as posições dos picos satélites acessados no espaço recíproco e as respectivas curvas de difração, da amostra de cromo puro no estado <i>multi</i> - \vec{Q} . Esta figura resume os dados apresentados nas figuras anteriores.	128
6.1	Picos de Bragg da reflexão $(0,0,2)$ das amostras $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$: a) $x = 0,2$ átomos %. b) $x = 0,5$ átomos %. c) $x = 0,67$ átomos %.	135
6.2	Dados de difração de raios-x dos picos não indexados das amostras $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ coletados em 140 K. Esses picos estão próximos das posição $2k_F$ no espaço recíproco são interpretados com picos de difração do harmônico fundamental das oscilações de Friedel. Em a) amostra $x = 0,2$ átomos %, b) $x = 0,5$ átomos % e c) $x = 0,67$ átomos %.	136
6.3	Dados de difração de raios-x dos picos não indexados das amostras $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ coletados em 140 K. Esses picos estão próximos das posição $4k_F$ no espaço recíproco são interpretados como picos de difração do segundo harmônico das oscilações de Friedel. A sua existência é uma fato incontestável da realidade física das modulações de carga que o geram redimindo qualquer dúvida sobre a sua realidade física, somente restando provar que tais modulações de carga são as oscilações de Friedel. Em a) amostra $x = 0,2$ átomos %, b) $x = 0,5$ átomos % e c) $x = 0,67$ átomos %.	137

6.4	Mapa do espaço recíproco das amostras de cromo estudadas. Os picos de difração não-indexados são indicados com as esferas verdes, com a sigla OF.	138
6.5	Representação pictórica dos vetores extremos correspondendo a $2k_F$ que ligam as superfícies de Fermi de buracos. Os estados acessados pelos vetores apresentados na figura contribuem para a formação das oscilações de Friedel ao redor das impurezas nas ligas de cromo.	140
6.6	Dependência com a temperatura próximo de T_N , de 272 K até 320 K. Comparação entre os picos de CDW e o pico não indexado, da amostra $Cr_{(1-x)}V_{(x)}$ $x = 0,2$ átomo %	142
6.7	Dependência com a temperatura entre 140 K e 300 K do pico não indexado, da amostra $Cr_{(1-x)}V_{(x)}$ $x = 0,2$ átomo %. Observa-se a diminuição na refletividade integrada com a transição de fase antiferromagnética-paramagnética.	144
6.8	Curvas de difração na faixa de temperaturas entre 140 K e 300 K do pico não indexado, da amostra $Cr_{(1-x)}V_{(x)}$ $x = 0,2$ átomo %. Os parâmetros do ajuste de curva gaussiano são apresentados na Tabela 6.4.	144

Lista de Tabelas

- 1.1 Comparação entre as quasi-partículas que se acoplam para formar estados coletivos. No caso das SDW e das CDW foram considerados sistemas unidimensionais. Por apresentarem formalismos muito similares nas teorias que explicam esses fenômenos e a coexistência de SDW e supercondutividade em materiais de alta temperatura crítica, (*high* - T_c), procura-se uma possível fase supercondutora no cromo ou nas suas ligas. [32] 15
- 3.1 Resultados de T_N obtidos por susceptometria AC e T_{SF} determinada por susceptometria DC das amostras $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$. Na coluna central é indicado o método de determinação da concentração de nióbio de amostra, concentração nominal significa determinar a concentração por meio das massas de cromo e nióbio da amostras antes da fusão, espectometria significa espectrometria de massa atômica por emissão ótica de plasma induzido e T_N é um método secundário que serve para determinar a concentração mas não para construir o diagrama de fase. 87
- 3.2 Parâmetros do ajuste linear dos dados apresentados no gráfico da Figura 3.28, por meio da função $T_N = Ax + B$ em função concentração x de nióbio comparados com os valores presentes na literatura [34]. 87
- 3.3 Parâmetros do ajuste da função $T_{SF} = A + Bx + Cx^2$ para a curva $T_{SF} \times$ concentração de nióbio Os dados das ligas $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$ são apresentados no diagrama de fase da Figura 3.28. 87
- 3.4 Temperaturas características da faixa de temperatura em que há manifestação do comportamento tipo Curie-Weiss nas amostras $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$. Os dados de $T_{Loc} - T_N$ são apresentados no gráfico da Figura 3.29. 88

5.1	Tabela com o mapa das reflexões acessadas na amostra cromo pirâmide no estado $single-\vec{Q}$	123
5.2	Tabela com o mapa das reflexões acessadas na amostra cromo pirâmide no estado $multi-\vec{Q}$	129
5.3	Distribuição relativa dos domínios da CDW com a amostra cromo pirâmide no estado $single-\vec{Q}$. A refletividade integrada foi calculada com base nos dados de varredura $\theta - 2\theta$	131
5.4	Distribuição relativa dos domínios da CDW após o aquecimento e resfriamento da amostra cromo pirâmide. A refletividade integrada foi calculada com base nos dados de varredura $\theta - 2\theta$	131
6.1	Tabela com os valores das posições dos picos de difração de raios-x não indexados das amostras $Cr_{(1-x)}V_{(x)}$. Estes dados foram obtidos por meio de ajuste de curva gaussiano dos picos apresentados nos gráficos das Figuras 6.2 e 6.3.	138
6.2	Valores para $2k_F$ calculando a distância entre dois <i>pockets</i> de buracos a distância média entre dois octaedros de buracos. Os vetores correspondentes a cada valor são apresentados na Figura 6.5.	141
6.3	Período da modulação das densidades de cargas que geram os picos apresentados das Figuras 6.2 e 6.3. Na tabela são apresentados os valores em unidades de espaço recíproco. Onde λ é o comprimento de onda da modulação no espaço real.	141
6.4	Parâmetros do ajuste gaussiano da amostra $Cr_{(1-x)}V_{(x)}$, $x = 0,2$ %. Os dados da tabela são referentes ao gráfico da Figura 6.8.	143

Sumário

1	Introdução	1
2	Magnetismo Itinerante	21
2.1	Introdução	21
2.2	Interação de Troca	21
2.3	Magnetismo Localizado x Itinerante	24
2.4	Magnetismo Itinerante	25
2.5	Os Pioneiros	26
2.6	Critério de Stoner para o Antiferromagnetismo	32
2.7	Ondas de Densidade de Spin	34
3	Um Fenômeno Antigo e Uma Nova Interpretação	46
3.1	Introdução	46
3.2	Formação de Momentos Magnéticos Localizados	48
3.3	Ondas de Densidade de Spin Localizadas - LSDW	56
3.4	Suscetibilidade Magnética do Sistema $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$	62
3.4.1	Medidas Magnéticas e de Transporte	64
3.5	Resultados Obtidos com as Amostras $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$	72
3.5.1	Dados da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 0,028\%$ átomo	73
3.5.2	Dados da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 0,35\%$ átomo	76
3.5.3	Dados da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 0,7\%$ átomo	78
3.5.4	Dados da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 1,0\%$ átomo	80
3.5.5	Dados da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 3,0\%$ átomo	83

3.6	Diagrama de Fase Magnético do Sistema	
	$\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$	85
4	Buscando a Nova Interpretação	91
4.1	Blindagem Eletrostática	91
4.2	Ancoramento das CDW e SDW via Oscilações de Friedel	97
4.3	Modificações das Oscilações de Friedel por Campo Magnético	102
4.4	Acesso Experimental às Oscilações de Friedel	106
5	Iluminando as Modulações de Carga	108
5.1	Introdução	108
5.2	Monodomínios de CDW	108
5.3	Difração de Raios-x - Aspectos Experimentais	111
5.4	Resultados - CDW	116
	5.4.1 Picos Satélites da CDW no Estado <i>Single</i> – \vec{Q}	117
	5.4.2 Picos Satélites da CDW no Estado <i>Multi</i> – \vec{Q}	124
5.5	Discussões e Conclusões - CDW	130
6	Se as Oscilações de Friedel Existem, Então Devem Estar Lá	133
6.1	Amostras $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$, Condições Experimentais	134
6.2	Resultados - Oscilações de Friedel	135
6.3	Discussões e Conclusões - Oscilações de Friedel	145
7	Discussões e Conclusões - Geral	147
A	Difração de Raios-x Por Cristais	152
A.1	Aspectos Gerais da Teoria Cinemática da Difração:	152

A.2 Refletividade Integrada	155
---------------------------------------	-----

1. Introdução

O maior pecado contra a mente humana é acreditar em coisas sem evidências. A ciência é somente o supra-sumo do bom senso - isto é, rigidamente precisa em sua observação e inimiga da lógica falaciosa.

Thomas H. Huxley

Em 1761 Johann Gottlieb Lehmann encontrou um minério vermelho, PbCrO_4 na região dos montes Urais e o denominou de chumbo vermelho da Sibéria [1]. Uma amostra desse minério é apresentada na Figura 1.1. Cerca de uma década mais tarde, em 1770, Peter Simon Pallas visitando o mesmo local de exploração de Lehmann coletou uma certa quantidade desse mineral e desenvolveu a sua aplicação como pigmento na produção de tintas de várias tonalidades do vermelho ao amarelo. Somente em 1797 Nicolas-Louis Vauquelin conseguiu produzir CrO_3 a partir PbCrO_4 sendo que no ano seguinte foi capaz de produzir Cr puro. O nome que esse elemento químico recebeu, cromo, vem do grego *chroma*, que significa cor, uma associação à sua aplicação original na indústria de pigmentos.

Na atualidade o cromo é aplicado, por exemplo, na metalurgia para aumentar a resistência à corrosão e permitir um melhor acabamento de superfícies metálicas, como constituinte de ligas de aço inoxidável; no endurecimento de ferramentas; e em alumínio anodizado, permitindo um acabamento vermelho ao transformar em rubi a superfície do alumínio. Na indústria química é usado como catalizador, como pigmento para tintas em tons de verde (Óxido de Cr III), na confecção de rubi sintético, na composição da sulfocrômica usada na limpeza de vidraria, no curtimento de couro e é aplicado na confecção de fitas magnéticas (CrO_3). Outra aplicação é a utilização do CrO como separador de ca-

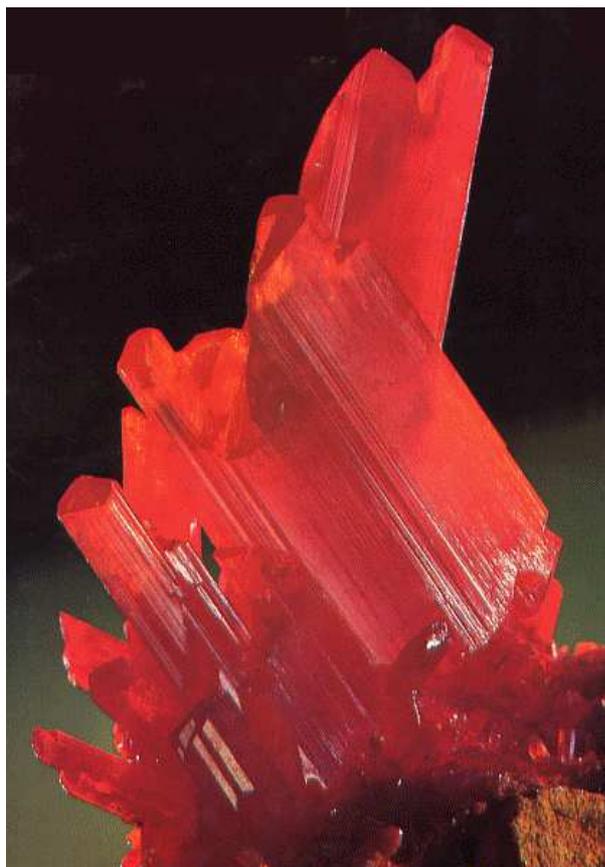


Figura 1.1: Minério crocoita, PbCrO_4 , inicialmente denominado chumbo vermelho da Sibéria [2]. Inicialmente o cromo puro fora obtido a partir desse minério.

madras de ferro em dispositivos de gravação magnética, baseados em magnetorresistência gigante [3].

As primeiras evidências da existência de transição de fase magnética no cromo foram obtidas em 1932 por Bridgman [4] em experimentos de resistividade elétrica nos quais ele determinou a dependência da temperatura da transição com relação à pressão aplicada na amostra [5]. Posteriormente, essa anomalia na resistividade foi identificada como uma transição antiferromagnética por Louis Néel, em 1936 [5]. Utilizando resultados de suscetibilidade paramagnética de ligas de ouro com impureza de cromo, Néel concluiu que a interação de troca entre os átomos de cromo seria negativa.

O estudo sistemático das propriedades magnéticas do cromo começou com o

advento da técnica de difração de nêutrons, que iniciou uma nova era nos estudos das estruturas magnéticas, possibilitando a observação diretas de arranjos magnéticos ordenados. Em 1953, Shull e Wilkson [6], realizaram uma busca sistemática de elementos antiferromagnéticos por meio dessa técnica em amostras na forma de pó dos elementos V, Cr, α -Mn, Fe, Nb, Mo e W. Estes autores observaram o comportamento antiferromagnético para o α -Mn e para o Cr. A Figura 1.2 mostra os resultados da difração de nêutrons no cromo [6]. Na Figura 1.2 a), apresentam-se os picos associados às posições (110), (200) e (211) da rede cristalina gerados pela difração da onda primária, com comprimento de 1,212 Å. Houve também a detecção de picos secundários devido a contribuições do comprimento de onda do segundo harmônico com comprimento de 0,606 Å. A intensidade do pico na posição (100) apareceu cinco vezes maior do que seria esperado caso fosse uma contribuição exclusiva de um harmônico da reflexão (200). Esse pico em (100) foi interpretado como sendo devido à difração dos nêutrons pela rede antiferromagnética do Cr, que apresenta o período de inversão de spin de valor aproximadamente igual à metade do parâmetro de rede da rede cristalina. Conforme apresentado na Figura 1.2 b), a intensidade dessa reflexão mostrou uma dependência com a temperatura que desaparece em 475 K foi associada à supressão da ordem antiferromagnética. Esta temperatura foi equivocadamente considerada como a temperatura da transição de Néel da amostra de Cr. A persistência do antiferromagnetismo comensurável com a rede cristalina em temperaturas mais elevadas do que a temperatura de Néel, $T_N = 311$ K, gerou incertezas nos estudos de difração de nêutrons em Cr, pois existia uma transição em 311 K tanto em amostras monocristalinas quanto em policristais. Os picos de difração antiferromagnéticos persistiam até 473 K apenas nos policristais. A Figura 1.2 c) mostra a intensidade do espalhamento difuso do cromo na fase paramagnética comparada com o valor calculado

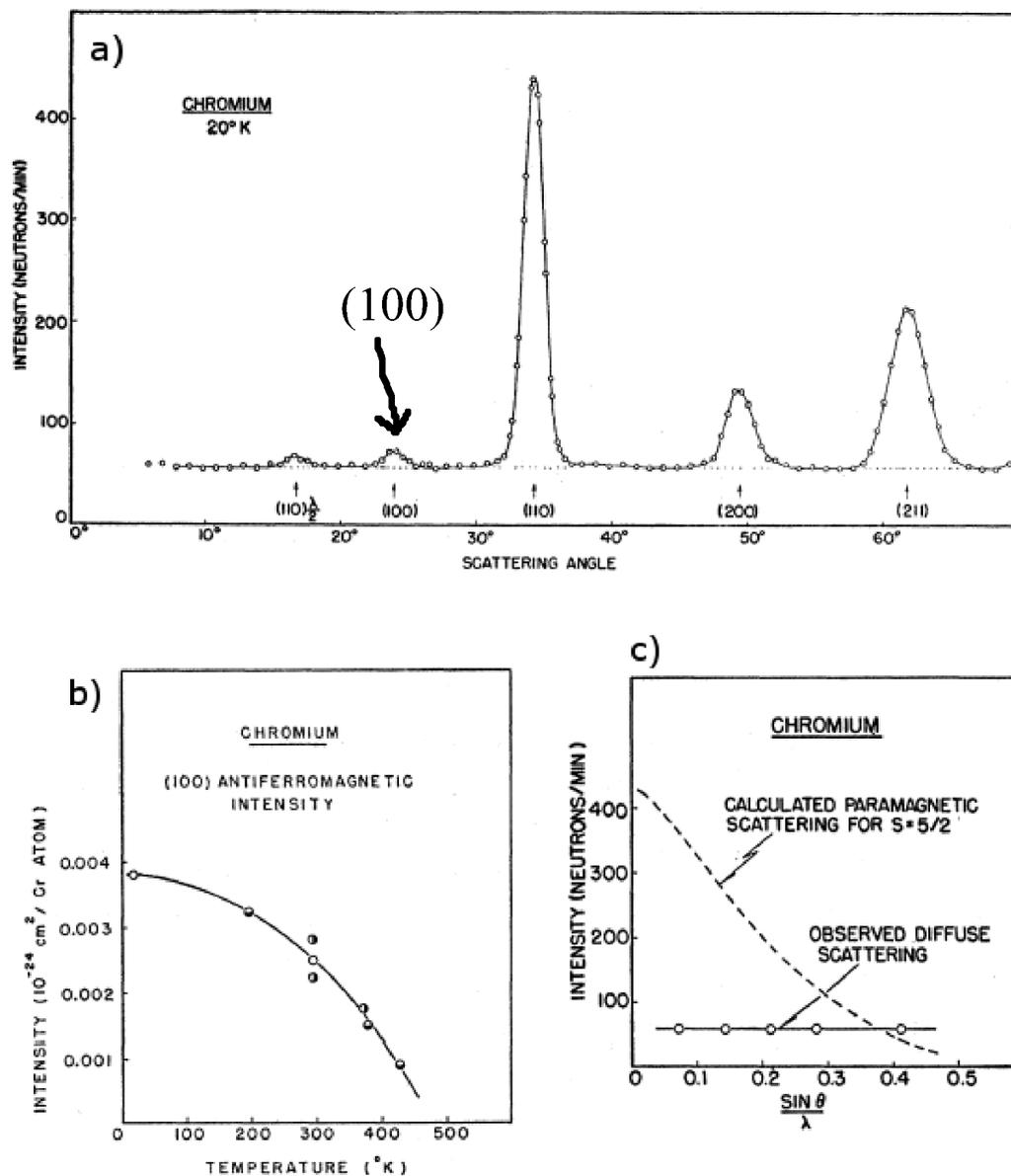


Figura 1.2: a) Difratoograma de nêutrons obtido por Shull e Wilkinson [6] em uma amostra de cromo na forma de pó. O pico em (100) é atribuído a difração gerada pela rede antiferromagnética. b) perfil de intensidade da reflexão (100) em função da temperatura. A reflexão desaparece em 475 K. c) comparação entre o fator de forma de uma estrutura antiferromagnética de spins localizados com momento 5/2 por átomo com o resultado experimental obtido pelo cromo. A discrepância nos resultados indica a natureza itinerante do magnetismo do cromo.

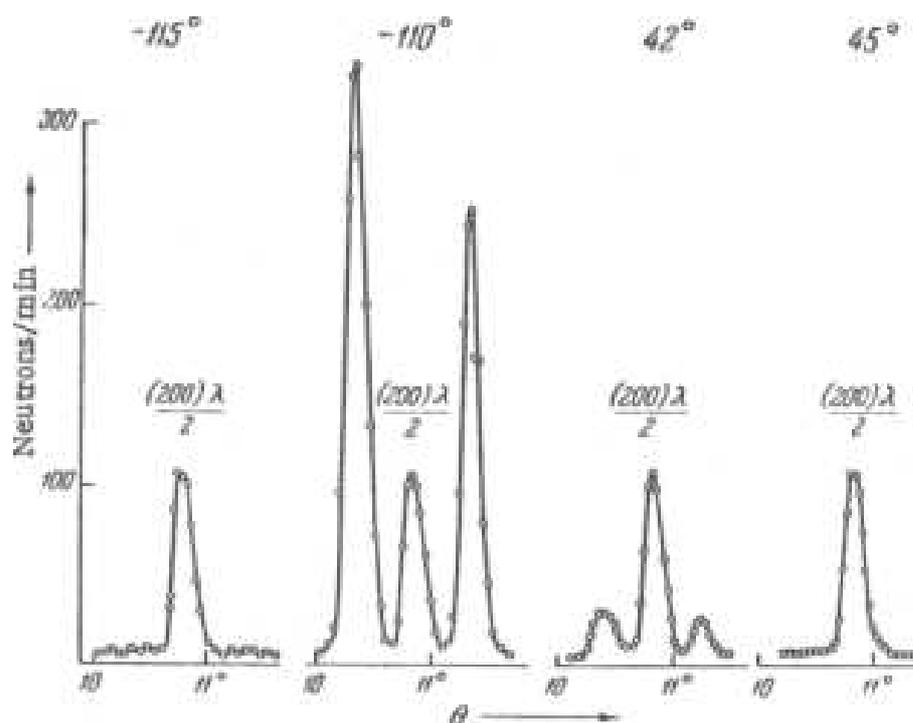


Figura 1.3: Os resultados obtidos por Bykov et al. [8] mostram que o pico em (100) é composto por 3 picos. O central é gerado pelo segundo harmônico do comprimento de onda de nêutrons, os dois picos satélites são difratados pela rede antiferromagnética do cromo e apresentam dependência com a temperatura, desaparecendo em $T_N = 45^\circ C$.

para uma amostra que tenha momento magnético de $5/2 \mu_B$ por átomo, como seria esperado no caso do cromo ser um antiferromagneto de momentos localizados. O cromo tem um momento máximo de $0.6 \mu_B$ em baixas temperaturas. O fato de não ser um múltiplo inteiro de $1/2 \mu_B$ é uma evidência da natureza itinerante do magnetismo neste elemento.

No ano de 1959 dois grupos de pesquisa isoladamente, na URSS [8] e nos EUA [9], repetiram o experimento de Shull e Wilkson com melhor resolução, como é mostrado na Figura 1.3. Bykov *et al.* [8] observaram que o pico da posição (0,0,1) que apresentava dependência com a temperatura segundo Shull e Wilkinson [6], era na realidade a composição de dois picos magnéticos satélites nas posições $(0,0,1 \pm \delta)$. Corliss *et al.* [9] explicaram esse fenômeno como sendo originado por uma rede antiferromagnética gerada por domínios magnéticos cujas direções de magnetização seriam alternadas de 180°

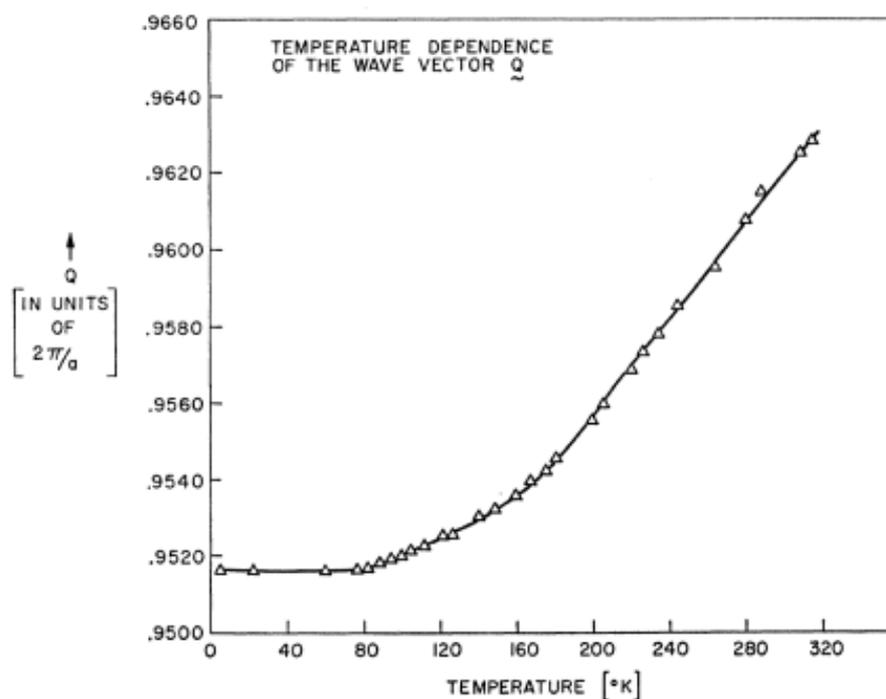


Figura 1.4: Werner et al. [11], investigaram a dependência do parâmetro de incomensurabilidade δ em função da temperatura. Os resultados obtidos são apresentados nesta figura, na forma do vetor de onda da modulação das SDW $\vec{Q} = \frac{2\pi}{a}(1 + \delta)$, onde a é o parâmetro de rede do cromo.

a cada 14 células unitárias da rede cristalina e os provedores de spin seriam elétrons de orbitais *localizados*. Em 1962, Shirane e Takei [10] obtiveram resultados que mostravam a existência dos picos satélites do terceiro harmônico com 1% da intensidade dos picos principais, contra 90% de intensidade proposto pelo modelo de Corliss de elétrons localizados. Como está apresentado na Figura 1.4, Werner et al. [11] mostraram que o comprimento de onda da modulação de spins variava continuamente com a temperatura, de aproximadamente 21 células unitárias em 78 K para cerca de 28 células em $T_N = 311$ K. Esta variação contínua no comprimento da modulação de spins, em função de variáveis como temperatura ou pressão, são evidências de que a estrutura antiferromagnética abaixo de T_N no cromo corresponde a uma onda de densidade de spins estática e contínua, em lugar de uma modulação de spins localizados nos íons da rede.

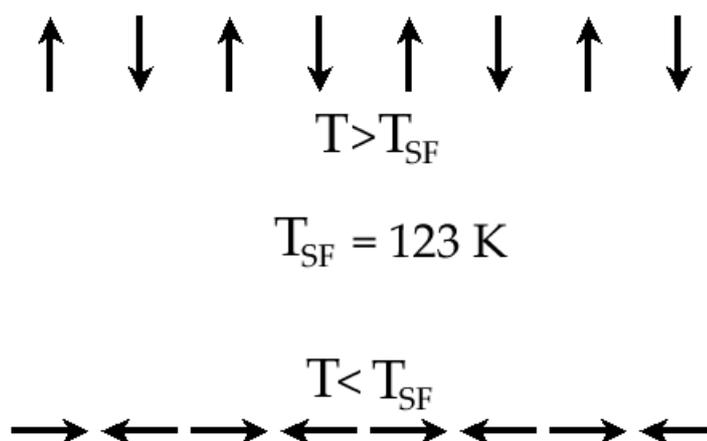


Figura 1.5: Configurações possíveis para o ordenamento antiferromagnético no cromo. Na porção superior tem-se a estrutura antiferromagnética transversal que se estabelece na faixa de temperaturas entre $T_N = 311 \text{ K}$ e a temperatura da transição *spin flip* $T_{\text{SF}} = 123 \text{ K}$. Na porção inferior tem-se a estrutura antiferromagnética longitudinal que se forma em temperaturas inferiores à T_{SF} .

Em 1960 Hastings [12] observou a mudança de intensidade nos pares dos satélites localizados nos eixos cristalográficos da estrutura cúbica do Cr e concluiu que em 110 K ocorria uma transição de fase causada pela rotação dos spins da rede antiferromagnética, passando de um estado antiferromagnético transversal, no qual os spins orientam-se perpendicularmente à direção da rede antiferromagnética, como é apresentado na parte superior da Figura 1.5, para um estado longitudinal no qual os spins ficam paralelos à direção de modulação da rede antiferromagnética, como é mostrado na porção inferior da Figura 1.5. Essa rotação de spins é denominada transição *spin-flip*, fenômeno típico de sistemas itinerantes [13] que apresentam configuração de spins incomensuráveis com a rede cristalina. Em cromo puro e sem tensões mecânicas, essa transição ocorre em 123 K.

Concluiu-se que o estado magnético ordenado do cromo seria constituído por ondas de densidade de spin (*spin-density-waves*-SDW), que é uma modulação senoidal estática unidimensional da densidade de spins dos elétrons da banda de condução e cujo período não tem relação com a periodicidade da rede cristalina, pois as cristas e vales dessa

modulação não coincidem necessariamente com as posições dos átomos da rede. Associada às ondas de densidade de spin, formam-se as ondas de densidade de carga (*charge-density-waves*-CDW) com metade do período das SDW. As CDW se formam devido à modulação da densidade eletrônica dos elétrons cujos spins formam as SDW.

Uma técnica desenvolvida no início da década de 70 por Bergevin e Brunel [14] demonstrou que poderia ser observada difração de raios-x devido ao ordenamento antiferromagnético [14], confirmando a previsão teórica de Platzmann e Tzoar [15] para interação do campo magnético da onda eletromagnética de raios-x com os spins. As condições de realização desses experimentos, na época em que foram propostos, eram difíceis devido à baixa intensidade de fótons de raios-x dos geradores existentes na década de 70. Apenas em 1981 Bergevin e Brunel, publicaram dois artigos [16,17] demonstrando a viabilidade da técnica.

Estes experimentos, juntamente com o respectivo desenvolvimento teórico, representam o início da difração magnética de raios-x como ferramenta prática para estudo de estruturas magnéticas. Esta técnica tem uma vantagem em relação à difração de nêutrons, que exige a aplicação de um modelo para espalhamento, no qual se determina o fator de forma da amostra por ajuste da curva dos dados experimentais. A técnica de difração magnética de raios-x permite, a partir da análise da polarização dos fótons espalhados, separar as componentes orbital e de spin da magnetização da amostra. A construção das fontes de radiação síncrotron de terceira geração, com alto fluxo de fótons, tornaram a difração magnética de raios-x uma técnica viável para aplicação em magnetismo. Por meio da difração magnética de raios-x com análise de polarização, Mannix et al. [18] efetuaram a medida direta da razão L/S , sendo L o momento angular orbital dos elétrons da banda $d-s$ do cromo e S é o momento de spin desses elétrons. O resultado

obtido para o Cr, foi $\frac{L}{S} = 0.008$, demonstrando definitivamente que não há componente orbital para o magnetismo do cromo, ao contrário do resultado obtido com a técnica de difração de nêutrons, que determinava 60 % do momento magnético total do Cr proveniente de componente orbital e os 30 % restantes de gerados por spin eletrônico [5].

Como consequência do estabelecimento das SDW ocorre a formação de outras modulações com parâmetro de ordem de longo alcance. São as ondas de densidade de carga (*charge density waves* - CDW) e as ondas de deformação da rede (*strain waves* - SW). Deve-se atentar para o fato que essas duas modulações têm período igual à metade do período da SDW e vetor de modulação \vec{Q} paralelo ao vetor de modulação das SDW. As CDW e as SW apresentam a mesma fase para a modulação. Até o presente momento não se sabe qual das duas modulações é induzida diretamente pela SDW e qual é um efeito secundário. Em outras palavras, não sabe se as SW são um efeito oriundo da formação das CDW ou vice-versa. Ambas não existem se não houver SDW e sempre as CDW ou as SW ocorrem concomitantemente.

Há duas abordagens teóricas para a formação das CDW e das SW que fornecem resultados idênticos. A primeira dela é a proposta de Teraoka e Kanamori [19] apoiada nas idéias e resultados de Tsunoda *et al* [20,21], em que se admite que a transição de fase magnética é o mecanismo fundamental que estabelece as SW por efeito de magnetostricção e a deformação da rede induz à polarização de carga formando as CDW.

A segunda proposta foi feita por Nakajima e Kurihara [89], Kotani [90] e Hirai [24], na qual se considera que as SDW são formadas por elétrons itinerantes. Assim seria mais natural que se formassem primeiro as CDW e por acoplamento com os fônons da rede formariam-se as SW. Pois há dois sub-espços de spins, *up* (\uparrow) e *down* (\downarrow), cada um destes sub-espços de spin tem a sua própria modulação de carga. Ambos os sub-espços

de spins estão deslocados no espaço real de uma fase de π . No entanto as CDW constituem um único espaço, de modo que uma SDW pode ser decomposta em duas CDW com spins opostos e defasadas de π . Essas CDW tem período igual a meio período da SDW no espaço real resultando em um vetor de onda de modulação dobrado no espaço recíproco. Assim, a polarização das cargas das CDW induziria a modulação da deformação da rede, as SW. A determinação de qual dos modelos seria o mais próximo da realidade ainda é uma incógnita. Mori *et al.* [25] tentou utilizar efeitos de assimetria de picos satélites de difração para ajustar modelos de difração de raios-x por modulações contínuas de cargas e determinar qual seria a contribuição das SW e das CDW para o fator de forma e assim isolar os efeitos das duas modulações.

Como o nosso grupo tem realizado o estudo sistemático das propriedades das CDW na superfície de amostras de cromo, tradicionalmente adotamos a segunda abordagem para a formação das CDW e SW. Assim, nessa tese preferencialmente nos referimos as propriedades e efeitos das CDW em lugar das SW.

Do ponto de vista da orientação dos vetores de modulação \vec{Q} , as SDW e as CDW no cromo são fenômenos completamente correlacionados, sendo possível investigar a estrutura de domínios magnéticos das SDW [26] e determinar a temperatura de Néel, T_N por meio de difração de raios-x realizada na modulação de cargas das CDW [27,28].

A transição de Néel pode ser observada em diversas propriedades. Como mostrado na Figura 1.6, no coeficiente de expansão térmica (α), na resistividade elétrica (ρ), calor específico (c_p) e a potência termoelétrica (S).

O desenvolvimento dos sensores SQUID (*superconducting quantum interference devices*), que fornecem resultados de medidas magnéticas com resolução da ordem de 10^{-8} emu, permitiram a observação de inúmeros detalhes na curva de magnetização do cromo

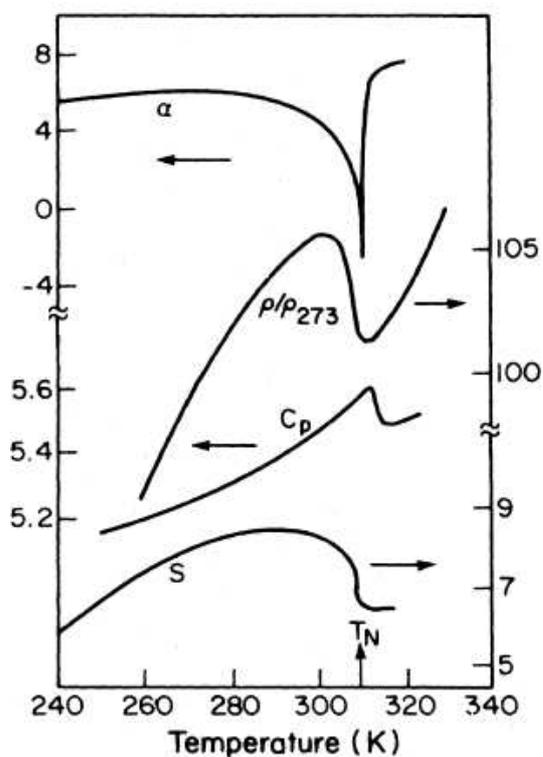


Figura 1.6: Resultados da literatura [5], demonstrando o comportamento de propriedades físicas do cromo como a expansão térmica α , resistividade ρ/ρ_{273} , calor específico c_p e a poder termoelétrico S , em regiões de temperatura próximas da temperatura de transição antiferromagnética T_N .

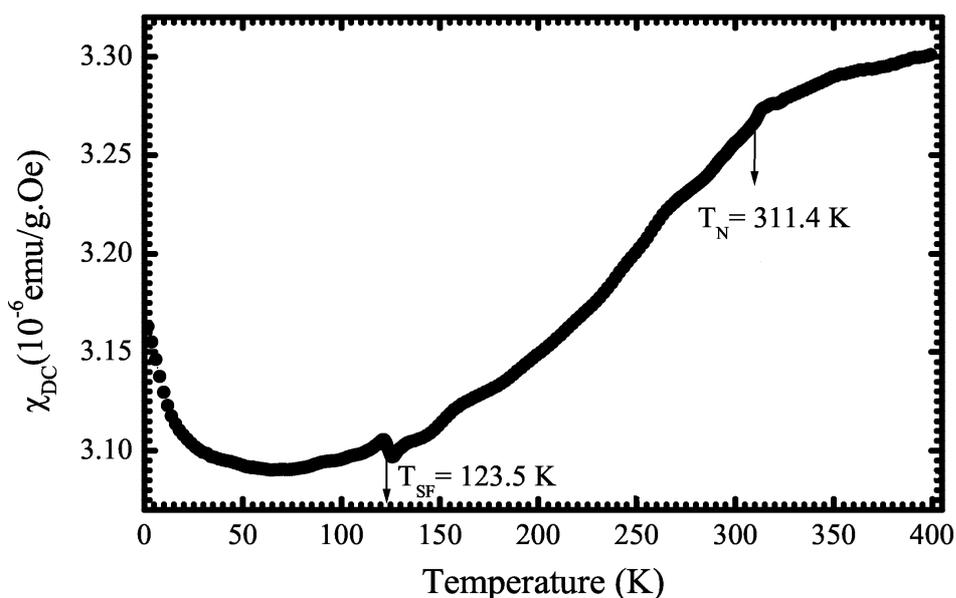


Figura 1.7: Suscetibilidade magnética de amostra monocristalina de cromo versus temperatura obtida com campo magnético de 500 Oe. Em temperaturas acima de T_N evidencia-se o comportamento de uma paramagneto de Pauli. [29]

e de suas ligas no regime de baixos campos magnéticos, que eram desconhecidos ou mal determinados por limitações das técnicas experimentais, pois os cromo e suas ligas tem suscetibilidade magnética da ordem 10^{-6} emu/g.Oe. Os resultados apresentados na Figura 1.7 foram obtidos em medidas de suscetibilidade magnética $\chi(T)$ versus temperatura T de uma amostra monocristalina de cromo puro e apresenta um comportamento de paramagneto de Pauli em temperaturas acima de $T_N = 311$ K e a transição *spin-flip* em $T_{SF} = 123$ K.

Um dos resultados que contribuiu de maneira decisiva para afirmação de que o cromo apresenta magnetismo gerado por elétrons itinerantes, não possuindo momentos magnéticos localizados, foi a determinação do valor da variação da entropia na transição de fase em T_N [30]. Nas transições de fase magnéticas em modelos de spins localizados, a variação da entropia total é determinada pela variação da entropia dos spins dos elétrons que participam da formação do estado magnético ordenando, isto é, $\Delta S = k_B \ln(2s + 1)$ por átomo, onde s é o spin total por átomo e ΔS é a variação da entropia. Um modelo para o cromo no qual se considera spins localizados fornece $\Delta S = 0,7$ cal/g.at.K. No entanto, como é apresentado na Figura 1.8, o cálculo com base nos valores do calor específico obtidos experimentalmente [30] resulta em $\Delta S = 0.0044$ cal/g.at.K.

A ordem de uma transição de fase pelo critério de Ehrenfest é determinada pela ordem da derivada descontínua da energia livre de Gibbs. No caso do cromo o critério de Ehrenfest classifica a transição de Néel como sendo de primeira ordem. No entanto, em outro critério, admite-se que as transições de fase de primeira ordem devem apresentar calor latente de transição de fase elevado, como para o cromo o valor do calor latente da transição é baixo, a transição de Néel seria classificada como sendo de segunda ordem. Para resolver essa situação incongruente, diz-se que a transição antiferromagnética do

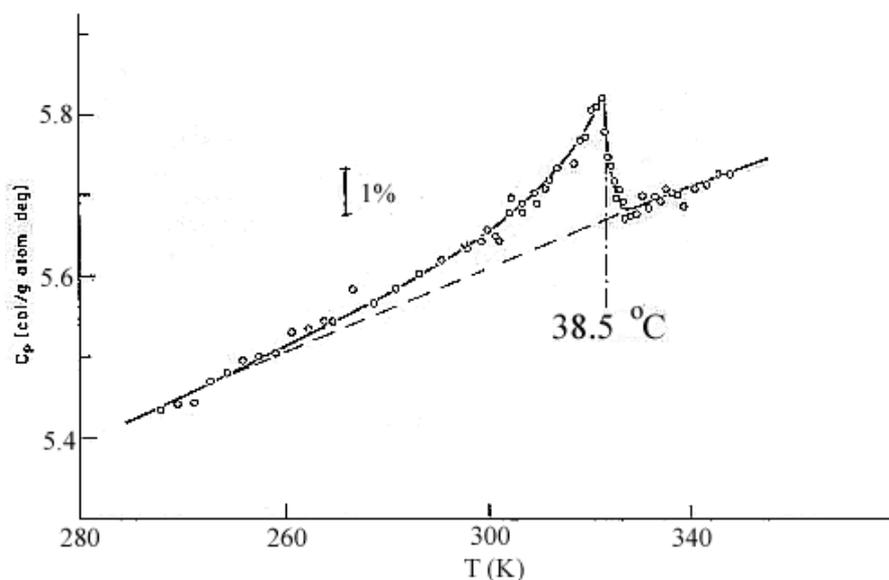


Figura 1.8: Beaumont [30], determinou o calor latente e a variação de entropia da transição de fase em $T_N = 311$ K do cromo. Os baixos valores obtidos experimentalmente quando comparados com aqueles esperados para sistemas com momento magnético localizado, são indicativos da natureza itinerante do magnetismo do cromo.

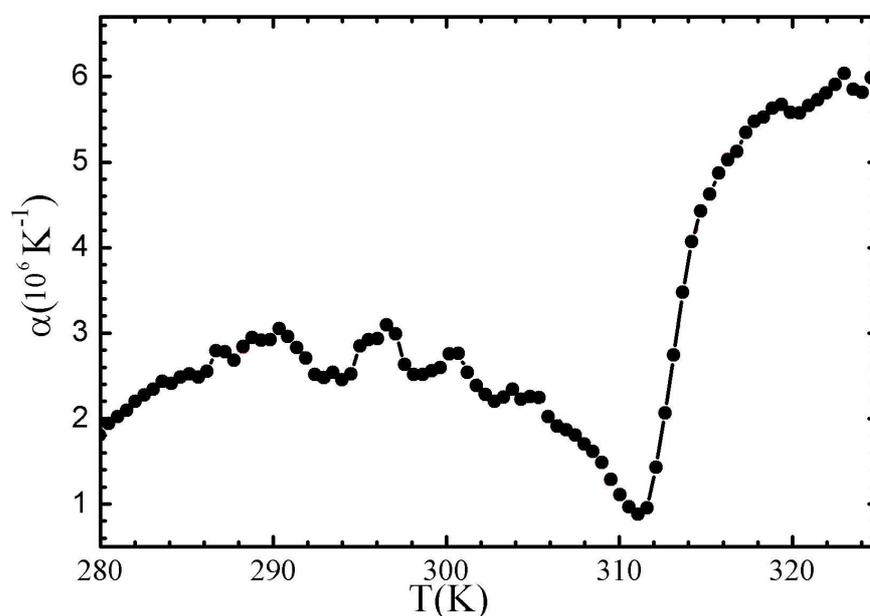


Figura 1.9: Medida do coeficiente de expansão térmica de uma amostra de cromo puro. Experimento realizado por ocasião da implantação desta técnica no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo da UFSCar.

cromo é de primeira ordem fraca, ou seja, de primeira ordem com baixo calor latente. A ordem da transição de Néel também pode ser determinada em medidas de expansão térmica [31], como é apresentado nos resultados da Figura 1.9, obtidos pelo nosso grupo.

As SDW não são um fenômeno exclusivo do cromo, pois ocorrem em uma vasta variedade de materiais, como compostos orgânicos do tipo $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ [32], compostos intermetálicos como TiBe_2 , CrB_2 , os calcogenetos de vanádio, VX , V_3X_4 , V_5X_8 , VX_2 , com $\text{X} = \text{S}$ ou Se [33] ou compostos do tipo $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ [34].

A adição de impurezas magnéticas em sistemas itinerantes promove o acoplamento entre elétrons e buracos de bandas distintas induzindo a formação de SDW incomensuráveis, mesmo em sistemas nos quais as condições da superfície de Fermi não favorecem o acoplamento entre estados das duas bandas como as ligas da classe FeRh , NiMn , Y_{1-x}R_x , onde Y é ítrio e R refere-se a um metal de terra rara [33], formando SDW *artificialmente*.

O que torna o cromo especial é o fato de ser o único elemento químico puro em amostras volumétricas a apresentar a formação de SDW incomensurável com a rede cristalina, sendo possível controlar o grau de incomensurabilidade por meio da adição de impurezas que alteram a densidade de elétrons ou de buracos. Este tópico será discutido no próximo capítulo sob a luz do modelo de Lomer de magnetismo itinerante. A formação das SDW no cromo é uma manifestação pura de efeito de muitos-corpos não havendo contribuições de elétrons de orbitais localizados, isto permite que ele seja um sistema canônico para o estudo dos efeitos da modificação de estrutura eletrônica nas propriedades físicas de sistemas de elétrons itinerantes.

Dentre a variedade de fenômenos manifestados pelo cromo, a possibilidade de ocorrência de supercondutividade em cromo tem sido de especial interesse por parte dos

Tabela 1.1: Comparação entre as quasi-partículas que se acoplam para formar estados coletivos. No caso das SDW e das CDW foram considerados sistemas unidimensionais. Por apresentarem formalismos muito similares nas teorias que explicam esses fenômenos e a coexistência de SDW e supercondutividade em materiais de alta temperatura crítica, (*high* - T_c), procura-se uma possível fase supercondutora no cromo ou nas suas ligas. [32]

	Acoplamento	Spin	Momento linear
Supercondutores Singletos	$e^- \leftrightarrow e^-$	$s = 0$	$q = 0$
Supercondutores Tripletos	$e^- \leftrightarrow e^-$	$s = 1$	$q = 0$
Ondas de Densidade de Carga - CDW	$e^- \leftrightarrow h^+$	$s = 0$	$q = 2k_F$
Ondas de Densidade de Spin - SDW	$e^- \leftrightarrow h^+$	$s = 1$	$q = 2k_F$

teóricos. Foram observadas flutuações de SDW em $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [29, 34], um supercondutor de alta temperatura (*high* - T_c), semelhantes àsquelas observadas na fase paramagnética de Cr e $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$, $x=0,2$ át. %, indicando uma possível interrelação entre os fenômenos [34]. Mais recentemente foi observado a coexistência de SDW e supercondutividade em carbetos de boro [29]. A tendência a relacionar as SDW e a supercondutividade BCS é uma consequência natural do formalismo e dos mecanismos de estabilização dos dois estados. Ambos são fenômenos derivados do acoplamento de quase-partículas, podendo existir alguma conexão entre as flutuações antiferromagnéticas de spin e a teoria dos líquidos de Fermi como uma possível explicação para o comportamento observado para a fase supercondutora e as SDW [29, 34]. A Tabela 1.1 apresenta uma comparação entre diversos sistemas nos quais há formação de bósons.

Outro fenômeno importante apresentado por ligas de cromo é o comportamento tipo *spin glass*. O material canônico para o estudo deste estado é a liga CuMn. Há manifestação também em ligas PdCr [35], CrFe [36–38], CrMn, CrSiMn [39], CrMnV [40]. Nos materiais convencionais o efeito *spin glass* é gerado pela frustração dos momentos magnéticos das impurezas por meio de interação do tipo RKKY, em situações que um determinado íon magnético não consegue satisfazer a condição de acoplamento magnético

simultâneo com dois outros íons. Dentre as ligas citadas, aquelas com Mn são de especial interesse, pois nas ligas CrMn a frustração não está associada ao momento magnético da impureza, mas aos contornos dos domínios das SDW [39]. Abaixo da temperatura de bloqueio da fase *spin glass*, cada momento magnético de manganês fica congelado na matriz antiferromagnética do cromo (nas SDW) em uma direção dentro de um determinado monodomínio da SDW, assim o contorno do domínio terá estados frustrados com relação aos momentos da SDW. O material *spin glass* canônico, Cu-Mn também admite a formação de SDW [29]. No entanto nesse sistema a frustração está associada a multiplicidade 12 dos vetores de onda dos domínios magnéticos.

Os domínios do cromo que foram investigados nessa tese são aqueles de vetor de modulação de modulação \vec{Q} das SDW, pois não acessamos experimentalmente os estados de domínio de \vec{s} de spin. Os cromo naturalmente forma monodomínios de \vec{Q} nas superfícies (001) mesmo que seu interior esteja em estado de multidomínios, com os momentos de spin paralelos à superfície da amostra [41, 42]. Os resultados experimentais mostram que a superfície do cromo exhibe antiferromagnetismo topológico [41–43] com a magnetização paralela ao plano. Os dados são interpretados em termos de uma anisotropia de superfície muito intensa [44] necessária para a formação de uma parede de domínio de 90° que interconecta a magnetização no plano da região próxima da superfície com a SDW longitudinal no volume da amostra.

Ao considerar efeitos de superfície, naturalmente somos levados a pensar nos efeitos de redução de dimensionalidade. A grande importância dos filmes de cromo está na sua utilização como separador nas tricamadas de Fe/Cr/Fe, para a construção de dispositivos baseados no efeito da magnetorresistência gigante [3]. Há estudos de efeito de proximidade em multicamadas de CrV e CrNb [45, 46]. São estudo dos efeitos de penetra-

ção do estado supercondutor na camada de cromo e de que modo a SDW responde a esta perturbação. Recentemente foi encontrado ferromagnetismo em temperatura ambiente em filmes de CrAs crescidos epitaxialmente sobre GaAs [47, 48]. Neste sistema o estado ferromagnético se estabelece em lugar do estado antiferromagnético devido a uma fase cristalina ortorrômbica metaestável provocada pelo alongamento excessivo de um dos eixos cristalográficos [49]. Esta fase cristalográfica é induzida por tensões geradas pelo substrato no processo de crescimento dos filmes de CrAs. Também foi detectado ferromagnetismo associado à morfologia de filmes granulares de cromo por eletroquímica em substratos de cobre [50].

Para a grande maioria dos materiais em estado sólido é possível estudar suas propriedades físicas com uma abordagem convencional envolvendo mecânica quântica e termodinâmica, sendo as transições de fase induzidas por flutuações térmicas. No entanto, há materiais em que essa abordagem falha, pois tais materiais apresentam transições de fase que se processam a $T = 0$ K, induzida por flutuações associadas ao princípio de incerteza de Heisenberg. Estas são denominadas de transições de fase quânticas. Os materiais que apresentam esse fenômeno são de grande complexidade na sua estrutura e nos métodos de produção, como compostos de terras raras, óxidos de metais de transição e supercondutores *High T_c* . A exceção é dada pelas ligas monocristalinas de CrV que constituem um sistema relativamente simples de serem produzidos e apresentam transição de fase quântica com um ponto crítico quântico em 4,2 át. % de vanádio adicionado à matriz do cromo [51]. O coeficiente Hall das ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ apresenta um comportamento previsto pelas teorias das transições de fase quânticas, no qual R_H seja dependente da concentração de impureza em concentrações de vanádio inferiores àquela do ponto crítico quântico e torna-se independente da concentração de vanádio para concentrações

superiores àquela do ponto crítico quântico. Essa transição induz uma descontinuidade na densidade de portadores de carga que é determinada por efeito Hall. A razão deste fenômeno nas ligas de cromo é a remoção de grandes porções da superfície de Fermi devido ao acoplamento de estados de elétrons e buracos, ainda que não se formem as SDW [52,53].

A adição de impurezas com momento magnético intrínseco como ferro [54,55] ou manganês [56] no cromo geram comportamento do tipo Curie-Weiss. No entanto, o fato mais surpreendente é que a adição de certas impurezas não magnéticas provocam o surgimento de comportamento tipo Curie-Weiss na fase paramagnética do cromo, que é a resposta na medida de suscetibilidade magnética devido à formação de momentos magnéticos localizados. A primeira observação deste fenômeno foi efetuada em ligas CrV [57] em 1979. Nos últimos 14 anos o GSM tem realizado o estudo sistemático de efeito da inclusão de impurezas paramagnéticas como vanádio [58–62], nióbio [63] e titânio [64] em cromo. Este fenômeno é resultado exclusivo da alteração de propriedades eletrônicas devido a adição de impurezas. Tugushev [65] propôs um modelo que deduz a formação de ondas de densidade de spin localizadas em regiões ao redor das impurezas, gerada por estados localizados que se mantêm estáveis em temperaturas superiores à T_N . Este modelo é bem sucedido em prever a dependência do comportamento tipo Curie-Weiss com a concentração de impurezas e com a temperatura. No entanto esse modelo não leva em conta a dependência com a aplicação de campo magnético observado por Oliveira *et al.* [61,62] em ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ e por de Souza *et al* [63] em ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, na qual foi suprimido completamente o comportamento tipo Curie-Weiss com a aplicação de campo magnético [62,63]. A formação de SDW localizadas em ligas ternárias como CrFeV e CrCoV [66,67], também podem estar associadas à formação de uma possível fase *spin-glass* indicada pelas irreversibilidades magnéticas observadas em função da temperatura.

Neste capítulo se apresentou a evolução e o estado da arte do magnetismo do cromo. Esse elemento químico é singular na miríade de fenômenos apresentados, não faltando motivação para a investigação de suas propriedades. O trabalho desenvolvido nessa tese, foi restrito à formação de momento magnético localizado na fase paramagnética das ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ e $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$. Esperamos ter contribuído significativamente para o esclarecimento dos mecanismos de formação das ondas de densidade de spin localizadas fornecendo informações para a solução de uma questão parcialmente compreendida na última década.

No Capítulo 2, há uma introdução ao magnetismo itinerante. De modo geral, a literatura de graduação e pós-graduação contempla especialmente o magnetismo de elétrons localizados, negligenciando o estudo de sistemas cujas propriedades magnéticas são geradas por elétrons itinerantes.

No Capítulo 3 apresentamos os resultados obtidos pelo nosso grupo na investigação da formação de momentos magnéticos localizados em ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, dando continuidade ao estudo sistemático das ligas de cromo com metais de transição que foi iniciado com as ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$. A motivação para esse estudo decorre do fato do nióbio e vanádio serem elementos químicos sem momento magnético intrínseco e o cromo ser um elemento cujo magnetismo é itinerante por excelência. Assim, temos uma propriedade física presente nas ligas, que não existe em nenhum dos componentes quando isolados. Confirmamos o diagrama de fase $T_N \times$ concentração de nióbio e determinamos o diagrama de fase da transição *spin-flip* versus concentração de nióbio que inexistia na literatura.

Formulamos uma hipótese considerando as oscilações de Friedel como fontes do potencial de ancoramento sugerido pelo modelo de Tugushev [65] para a formação das

SDW localizadas. Essa abordagem permitiu interpretar os resultados obtidos com essas ligas e compreender as diferenças qualitativas entre o sistema $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ e $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$.

No Capítulo 5 estão os resultados da investigação da repopulação de domínios superficiais de CDW. Foi reportada na literatura que a formação de monodomínios superficiais seria um erro sistemático na preparação das amostras. No entanto os trabalhos realizados pelo nosso grupo [26] demonstram a existência de monodomínios nas superfícies de direção [100]. Estes monodomínio de superfície ocorrem naturalmente, mesmo quando o cromo está em estado de multidomínio volumétrico. O objetivo desse capítulo é introduzir os conceitos que serão utilizados na compreensão dos dados obtidos para o estudos das evidências das oscilações de Friedel nas ligas $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$. Há um apêndice após o último capítulo com uma introdução teórica sobre difração de raios-x em cristais, contendo os conceitos utilizados na realização desse trabalho.

No Capítulo 6 apresentamos os resultados que indicam a existência das oscilações de Friedel obtidas com medidas de difração de raios-x em amostras monocristalinas de ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$. Esses resultados são o suporte da nossa interpretação para a formação dos momentos magnéticos localizados nas ligas de cromo.

O último capítulo da tese contém a discussão e conclusão geral do trabalho na qual tentamos criar a visão geral do nosso trabalho e possíveis alternativas de trabalho futuro.

2. Magnetismo Itinerante

A necessidade de simplificar é a nossa doença infantil, e somente prova que a razão está ainda impotente, que é incapaz de harmonizar toda a soma, todo o caos dos fenômenos.

Alexei Pechkov - Gorki

2.1 Introdução

O objetivo deste capítulo é fornecer uma introdução geral ao magnetismo itinerante. Para atingir essa meta, será discutida a interação de troca que origina toda interação magnética eletrônica da matéria, distinguindo-se o magnetismo localizado e o magnetismo itinerante, utilizando as idéias e resultados dos modelos de Slater [68, 69] e Stoner [70–72]. Serão determinadas as condições para a existência das SDW e o desenvolvimento do modelo de Lomer e as conseqüências da dopagem no diagrama de fases do cromo.

2.2 Interação de Troca

Os fenômenos magnéticos têm origem nuclear e eletrônica. Nesta tese será discutida apenas a segunda classe de fenômenos. De maneira geral, os sólidos formados por elementos atômicos são classificados como magnéticos ou não-magnéticos. Os primeiros são os que apresentam ordenamento espontâneo de momentos magnéticos como metais de transição: Mn, Fe, Co e Ni, e os lantanídeos $4f$, também denominados terras raras. O ordenamento magnético é uma propriedade decorrente da interação elétron-elétron nos

sólidos via interação de troca. Os metais que possuem ordenamento magnético, somente apresentam esse tipo de comportamento em determinada faixa de temperatura. Acima de uma temperatura crítica eles passam para o estado magneticamente desordenado, denominado estado paramagnético. O estado ordenado exige que a energia de interação elétron-elétron seja maior que a energia relativa às flutuações térmicas. Essas flutuações aumentam a amplitude do movimento de precessão dos momentos magnéticos, e como consequência, aumentam a probabilidade de inversão *-flipping-* dos momentos magnéticos causando a quebra de simetria da rede magnética, ou seja, o valor do parâmetro de ordem do sistema vai a zero ocorrendo uma transição de fase.

O fenômeno de ordenamento magnético é compreendido em termos da mecânica quântica, sendo impossível a sua descrição do ponto de vista clássico. No caso de um elétron submetido ao potencial de Coulomb do núcleo atômico, a função de onda $\psi(\vec{r})$ é determinada pela solução da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\mathcal{H}\psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}) \quad (2.1)$$

na qual \mathcal{H} é o Hamiltoniano do sistema e ε é o autovalor de energia. A Equação 2.1 na representação de posição é escrita como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + U(\vec{r})\psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}) \quad (2.2)$$

na qual o potencial U leva em conta os termos de campo médio do potencial de Coulomb das interações inter-eletrônicas e da interação elétron-íons da rede. Pretendendo-se obter uma descrição coletiva de um sistema composto por muitos férmions a abordagem mais simples que se pode fazer mantendo a anti-simetria da função de onda consiste em escrever a função de onda coletiva $\Psi(\vec{r}_1s_1, \vec{r}_2s_2, \dots, \vec{r}_Ns_N)$ como o determinante de uma matriz composta pelas funções de onda individuais dos férmions que constituem o sistema físico

em questão.

$$\Psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \dots, \vec{r}_N s_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 s_1) & \psi_1(\vec{r}_2 s_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N s_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1 s_1) & \psi_2(\vec{r}_2 s_2) & \cdots & \psi_2(\vec{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1 s_1) & \psi_N(\vec{r}_2 s_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N s_N) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

A forma acima citada é denominada de determinante de Slater. Uma das conseqüências deste modo de escrever a função de onda coletiva é a manutenção do princípio de exclusão de Pauli e a anti-simetria em $\Psi(\vec{r})$. O valor esperado para energia de um sistema de muitos elétrons é determinado por:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H} \rangle_{\Psi} &= \sum_i \int d^3 r \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{\text{ion}}(\vec{r}) \right) \psi_i \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d^3 r d^3 r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\psi_i(\vec{r})|^2 |\psi_j(\vec{r}')|^2 \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d^3 r d^3 r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta_{s_i s_j} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}') \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.4)$$

onde, na primeira linha, $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i$ é associado ao termo de energia cinética, $U^{\text{ion}}(\vec{r}) \psi_i$ representa a interação entre os íons da rede e os elétrons, $\frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\psi_i(\vec{r})|^2 |\psi_j(\vec{r}')|^2$ é o termo de repulsão eletrostática entre os elétrons e $\frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta_{s_i s_j} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}') \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r})$ é um termo que aparece como conseqüência da anti-simetria da função de onda coletiva $\Psi(\vec{r})$. O determinante tem a propriedade de inverter o sinal da função de onda quando se permuta a coordenada de spin e a coordenada de posição, por isso é denominado de termo de troca [73]. Minimizando a Equação 2.4 com relação à ψ_i^* encontra-se uma generalização

das equações de Hartree, denominada equação de Hartree-Fock:

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\psi_i(\vec{r}) + U^{\text{ion}}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + U^{\text{elétrons}}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) - \sum_j \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')\psi_j(\vec{r})\delta_{s_i s_j} = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.5)$$

na qual U^{ion} é o potencial de interação elétron-íon e $U^{\text{elétrons}}$ é o potencial de interação inter-eletrônica, o significado dos termos dessa equação é idêntico ao da Equação 2.4. O termo de maior interesse para a nossa abordagem é o termo de troca,

$$-\sum_j \int d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')\psi_j(\vec{r})\delta_{s_i s_j}$$

que origina os fenômenos magnéticos apresentados pela matéria gerados por spin eletrônico.

2.3 Magnetismo Localizado x Itinerante

A partir da possibilidade de ocorrer a sobreposição (*overlapping*) das funções de onda dos elétrons geradores das propriedades magnéticas, de modo simplificado podemos fazer a distinção entre duas classes de materiais. A primeira é constituída por elementos cujas funções de onda eletrônicas são pouco sobrepostas e, conseqüentemente, os elétrons apresentarão comportamento como se estivessem localizados na região dos íons da rede. Esses materiais recebem a denominação de magnetos de momento localizado, aos quais nos referiremos como magnetos localizados e ao fenômeno associado como magnetismo localizado. A segunda classe de materiais é aquela na qual os elétrons provedores das propriedades magnéticas têm funções de onda com sobreposição significativa, implicando em hibridizações importantes e maior mobilidade eletrônica, denominados magnetos de

elétrons itinerantes, ao quais no referiremos como magnetos itinerantes ou ao fenômeno associado como magnetismo itinerante. Os melhores exemplares de magnetos de momentos localizados são os metais magnéticos de terras raras, nos quais o orbital magnético $4f$ é blindado pelos elétrons $5d^16s^2$ tendo a posição espacial idêntica à do íon da rede. O número quântico de interesse é $J=L+S$, onde J é o momento angular total, L é momento angular orbital e S é o spin.

O magnetismo itinerante, por depender essencialmente das propriedades das bandas e da estrutura eletrônica dos metais, é também denominado magnetismo de banda. Os metais de transição apresentam a banda $3d$ hibridizada com a banda $4s$, sendo estes os geradores das propriedades magnéticas. A banda de condução é ocupada por elétrons com hibridização $s - p$. A banda $4s$ é provedora de elétrons de condução e a banda $3d$ é de natureza mais interna, localizada no íon da rede.

Tratando-se de metais de transição puros, tem-se o Cr como o único elemento de caráter puramente itinerante e os restantes apresentam composições de magnetismo localizado e itinerante ou são paramagnéticos. Os modelos que descrevem o magnetismo localizado e o magnetismo itinerante apresentam hipóteses relacionadas ao comportamento das funções de onda diametralmente opostas. Aqueles que tratam de magnetismo localizado consideram funções de onda fortemente localizadas no espaço real, enquanto que os de magnetismo de banda consideram estados eletrônicos localizados no espaço recíproco.

2.4 Magnetismo Itinerante

Os átomos, quando arranjados na forma de moléculas ou redes cristalinas, têm seus níveis eletrônicos mais externos perturbados pelos átomos vizinhos. São os elétrons

pertencentes a esses níveis que determinam a intensidade e a direção das forças de coesão dos sólidos. O cerne de qualquer tentativa de compreensão das propriedades magnéticas da matéria consiste em descrever adequadamente o comportamento dos elétrons das camadas eletrônicas incompletas, quer participem ou não dos mecanismos de coesão. Ainda que a mecânica quântica forneça os conceitos físicos necessários a tal descrição, as dificuldades associadas com o problema de muitos-corpos exigem a adoção de sérias simplificações na teoria. Dessa forma, a aproximação de um átomo hidrogenóide, cujas funções de ondas dos elétrons são aquelas associadas aos orbitais de interesse, constitui uma maneira viável de tratar o problema. Os efeitos do potencial dos elétrons das camadas completas são levados em conta por meio de cálculos de perturbação. É uma descrição extremamente simplificada, mas permite desvendar alguns fenômenos acerca da natureza magnética da matéria.

2.5 Os Pioneiros

No início do século XX foram apresentadas duas abordagens distintas para o tratamento do ferromagnetismo tendo como base o comportamento dos elétrons nos sólidos. Uma criada por Heisenberg em 1928 [74] utilizando equações de Heitler e London, localizadas ao redor dos átomos que constituem a rede cristalina e outra foi criada por Bloch em 1929 [75], na qual o comportamento dos elétrons é descrito por ondas planas propagando-se através do cristal. Ambas as descrições são diametralmente opostas em suas considerações sobre o comportamento dos elétrons que propiciam os fenômenos magnéticos dos materiais. Na abordagem de Heisenberg, a função de onda é localizada no espaço real. Na abordagem de Bloch as funções de onda eletrônica são localizadas no espaço de momentos (espaço recíproco). Esse modelo foi a primeira tentativa de determi-

nar qual seria, do ponto de vista magnético, o estado fundamental de um gás de elétrons de Sommerfeld, dando início ao desenvolvimento dos modelos de magnetismo itinerante.

No modelo de Bloch foi acrescentando um termo de interação de troca no gás de elétrons livres interagindo exclusivamente por meio de sua repulsão mútua, causada exclusivamente pelas interações de Coulomb. Bloch concluiu que em um gás de elétrons suficientemente rarefeito o estado fundamental em $T = 0$ K seria o estado ferromagnético. Nessa aproximação, se todo nível energético de um elétron com vetor de onda menor que k_F está ocupado por dois elétrons com spins opostos, então a energia do estado fundamental para o gás composto de N elétrons livres seria:

$$E = N \left[\frac{3}{5}(k_F a_0)^2 - \frac{3}{2\pi}(k_F a_0) \frac{e^2}{2a_0} \right] \quad (2.6)$$

na qual k_F é o número de onda de Fermi, a_0 é o raio de Bohr e e é a carga do elétron, o primeiro termo refere-se à energia cinética e o segundo é aquele associado à energia de troca que resulta da interação elétron-elétron na aproximação de Hartree-Fock (HF). As condições desse modelo eram tão restritas que jamais seriam satisfeitas por qualquer sistema real, pois bastava levar em conta o efeito de correlação de elétrons para que o modelo perdesse seu efeito.

A primeira tentativa de compreender as propriedades ferromagnéticas de um metal real foi feita por Slater em 1936 [68, 69] calculando a energia de troca entre os elétrons $3d$ do Ni. A condição necessária à ocorrência do ferromagnetismo seria a existência de orbitais eletrônicos internos incompletos capazes de desenvolver um momento magnético efetivo por meio de orientações de spins apropriadas. Tais orbitais, sendo espacialmente limitados e por estarem em camadas internas, não geram uma sobreposição (*overlapping*) significativa com os orbitais dos primeiros vizinhos, de modo que os elétrons $3d$ não participariam do mecanismo de coesão do cristal. A razão é que a teoria da valência

e coesão [76] exigiria, de acordo com os resultados experimentais, que o estado estável seja aquele no qual os spins são arranjados de maneira a produzir um momento magnético nulo para a rede cristalina. Os elétrons responsáveis pelo ferromagnetismo não podem ser aqueles que participam da coesão, mas aqueles que apresentam o comportamento mais próximo dos elétrons de átomos livres, nos quais o estado mais estável é em geral aquele de maior multiplicidade, ou aquele com o maior momento magnético. Sob essa ótica, nos metais de transição, os elétrons d são os mais apropriados para gerar o ferromagnetismo. Nesses metais a distância de separação entre os orbitais $3d$ sendo superior às dimensões atômicas proporciona uma sobreposição praticamente nula. O nível $4s$, que comporta até dois elétrons por átomo, possui funções de onda extensas e com amplitude significativa na região entre os átomos da rede, comportando-se mais como ondas planas do que como pacotes de ondas localizadas. Assim, os elétrons dessa banda apresentam um comportamento similar ao de elétrons livres, apresentando alta condutividade em contraste com os $3d$. Slater [68, 69] considerou um cristal de níquel de N átomos, como sendo composto por N células. Como resultado obteve que a principal contribuição para a energia de troca era provida pela integral de troca atômica, dentro de uma mesma célula, e que a contribuição dada pela interação com o primeiro vizinho era de somente 0,48 %.

Paralelamente, Stoner publicou três artigos [70–72] tratando do comportamento coletivo de elétrons, sendo os dois últimos sobre ferromagnetismo *coletivo*. O autor afirma que as características mais importantes dos metais são propiciadas pelos elétrons das bandas incompletas. Em particular nos metais ferromagnéticos, Fe, Co e Ni, o ferromagnetismo pode ser atribuído aos elétrons das bandas $3d$ parcialmente preenchidas. A interação de troca é tal que, em baixas temperaturas, em lugar dos elétrons ocuparem os estados mais baixos com balanceamento de spins ocorre um excesso de elétrons com

spins apontando em uma direção, gerando uma magnetização espontânea. O decréscimo de energia devido ao efeito de troca com o aumento do número de spins paralelos é acompanhado por um aumento na energia do último nível ocupado. Esse efeito ocorre por que os elétrons movem-se para estados de energia mais alta na banda implicando no aumento do termo de energia cinética. Stoner [71] afirmou que a magnetização de equilíbrio dependeria do número de elétrons, da forma da banda, da magnitude da interação de troca, da temperatura e deveria ser calculada com base na estatística de Fermi-Dirac em lugar da estatística clássica. Stoner desenvolveu um critério para determinar se um sistema específico apresentaria ferromagnetismo. Nas palavras do próprio autor: “*O seguinte tratamento fornece um método simples de determinar o caráter geral das modificações introduzidas nas expressões de susceptibilidade quando são levados em conta os efeitos de interação*” [70].

Para efetuarmos a discussão do critério de Stoner para o ferromagnetismo itinerante deve-se considerar o seguinte Hamiltoniano [77]:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - g\mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{H} \right] \quad (2.7)$$

no qual N é o número de partículas do gás de elétrons, \hat{p}_i é o operador de momento linear dos elétrons, \vec{H} é o campo magnético estático, g é o fator Landé, μ_B o magneton de Bohr e \vec{S}_i é o operador de spin do elétron i . Esse Hamiltoniano descreve um sistema constituído de um gás de elétrons sem interação, com duas bandas, constituídas cada uma por uma esfera nos espaço dos momentos cujo volume é determinado pelo número de elétrons com spin \uparrow ou \downarrow . Segundo o trabalho original de Stoner [70], a equação para a energia por unidade de volume ε , do sistema descrito pelo Hamiltoniano da Equação 2.7 é

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - MH \quad (2.8)$$

onde ε_1 é o termo de energia cinética, e a magnetização M pode ser determinada utilizando a condição que ε é mínima para campo magnético H constante: $\frac{\partial \varepsilon}{\partial M} = 0$ e $\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial M} = H$, com $M = \chi_0 H$, na qual χ_0 é a suscetibilidade calculada sem a interação de troca. Seja ε_2 a energia por unidade de volume de interação entre os elétrons, não sendo necessário determinar a sua forma específica. Assim se pode escrever a energia total como:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - MH \quad (2.9)$$

neste caso o momento magnético será determinado por: $\frac{\partial \varepsilon}{\partial M} = 0$ e $\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial M} = H - \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial M}$, então o valor de M será definido por:

$$M = \chi_0 \left[H - \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial M} \right] \quad (2.10)$$

O termo de troca pode em geral ser expandido como uma série de potências pares da magnetização. Efetuando a expansão e considerando apenas os primeiros termos da série:

$$\varepsilon_2 = (\varepsilon_2)_0 - \frac{1}{2} I M^2 \quad (2.11)$$

na qual $(\varepsilon_2)_0$ é independente de M . No formalismo de Heisenberg, baseado na aproximação de Heitler-London, I em uma primeira aproximação é proporcional à integral de troca J_0 , para a interação com os elétrons dos átomos vizinhos, I é positivo se J_0 é positivo. Bloch demonstrou que I também é positivo para um sistema de elétrons livres. Sendo possível escrever a suscetibilidade χ para o sistema com interação em termos da suscetibilidade

$$\chi_0: \quad \chi = \frac{M}{H} = \chi_0 (H - IM) \quad (2.12)$$

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - I\chi_0} \quad (2.13)$$

o termo I é formalmente equivalente ao coeficiente de campo molecular no modelo de Weiss para o ferromagnetismo, obtendo-se a suscetibilidade do sistema com interação por meio de χ_0 , levando em conta apenas uma constante de interação.

Os pontos essenciais à ocorrência do ferromagnetismo são mais facilmente esclarecidos considerando o caso especial no qual a variação de χ_0 com a temperatura, na

ausência de interações, pode ser determinada em toda a faixa de temperatura, isto é, para elétrons itinerantes nos quais o número de estados por unidade de intervalo de energia da banda varia com a raiz quadrada da energia. No limite de baixas temperaturas a suscetibilidade χ_0 será escrita:

$$\chi_0 = \frac{3}{2} \frac{n}{\epsilon_F} \left(\frac{g\mu_B}{2} \right)^2 \quad (2.14)$$

onde $n = N/V$, V sendo o volume do sistema e ϵ_F é a energia do nível de Fermi, ou se escrevermos em termos da densidade de estados $D(\epsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{\epsilon_F}$ de um gás de elétrons ao nível de Fermi [78]:

$$\chi_0 = D(\epsilon_F) \left(\frac{g\mu_B}{2} \right)^2 \quad (2.15)$$

No limite de altas temperaturas encontramos:

$$\chi_0 = \frac{n}{k_B T} \left(\frac{g\mu_B}{2} \right)^2 \quad (2.16)$$

Para sistemas com interação em altas temperaturas a suscetibilidade é dada por:

$$\chi = \frac{n\mu_B^2}{k_B T} \left(\frac{1}{1 - \frac{I}{k_B T}} \right) = \frac{n\mu_B^2 k_B}{T - \theta} \quad (2.17)$$

com $\theta = I \frac{n\mu_B^2}{k_B}$ e I é proporcional a interação de troca, tendo o mesmo papel da constante de campo médio da teoria de Weiss. O ferromagnetismo ocorrerá se $T < \theta$, esse critério corresponde à condição: $I = \frac{k_B T}{n\mu^2}$ ou $I = \frac{1}{\chi_0}$ nesta condição o valor de χ_0 decresce, atingido valores menores do que aqueles apresentados pela Equação 2.16 na medida que a temperatura diminui. Desse modo, a condição geral para a ocorrência de ferromagnetismo é:

$$I\chi_0 \geq 1 \quad (2.18)$$

O valor máximo para χ_0 ocorre quando $T \rightarrow 0$. Quando a suscetibilidade for dada pela Equação 2.14 o critério para o ferromagnetismo será:

$$I \frac{3}{2} \frac{n}{\epsilon_F} \left(\frac{g\mu_B}{2} \right)^2 \geq 1 \quad (2.19)$$

a Equação 2.18 é denominada critério de Stoner para o ferromagnetismo, ou se escrevermos em termo da densidade de estados $D(\epsilon_F)$ de um gás de elétrons ao nível de Fermi:

$$ID(\epsilon_F) \left(\frac{g\mu_B}{2} \right)^2 \geq 1 \quad (2.20)$$

ou seja, ocorrerá o estado ferromagnético, se houver ou interação de troca muito intensa e/ou se o material apresentar uma densidade de estados muito elevada.

2.6 Critério de Stoner para o Antiferromagnetismo

Considerando o sistema de duas bandas da seção anterior, desenvolveremos o critério de Stoner para a ocorrência de antiferromagnetismo itinerante. Para atingirmos esse objetivo recorreremos à suscetibilidade generalizada $\chi_0(\vec{q})$. Esta grandeza pode ser mais facilmente compreendida se considerarmos um gás de elétrons com duas bandas perturbado por um campo magnético variável. Seja considerado o seguinte Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - g\mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{H} \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_i) \right] \quad (2.21)$$

onde \vec{S}_i é o spin do elétron i , cujo valor esperado para o momento linear é $\langle \hat{p} \rangle = \hbar \vec{k}$. Então temos:

$$\chi(\vec{q}) = -\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial H^2} \quad (2.22)$$

onde ε é o valor esperado de energia para um sistema de elétrons não interagentes e o valor da variação de energia gerada pela perturbação devido ao segundo termo da Equação 2.21 é escrito como [79]:

$$\Delta \varepsilon = -\frac{1}{2} \left(\frac{g\mu_B H}{2} \right)^2 \left[\sum_k \frac{n_k(1-n_{k+q})(2m/\hbar^2)}{|\vec{k} + \vec{q}|^2 - k^2} + \sum_k \frac{n_k(1-n_{k-q})(2m/\hbar^2)}{|\vec{k} - \vec{q}|^2 - k^2} \right] \quad (2.23)$$

ou

$$\Delta\varepsilon = -\frac{1}{2} \left(\frac{g\mu_B H}{2} \right)^2 \left[\sum_k \frac{n_k(1-n_{k+q})}{\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{k}}} + \sum_k \frac{n_k(1-n_{k-q})}{\varepsilon_{\vec{k}-\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{k}}} \right] \quad (2.24)$$

onde n_k é o número de ocupação do estado com vetor de onda \vec{k} e $(1 - n_{k\pm q})$ dever ser interpretado como a probabilidade do elétron encontrar-se fora do estado com vetor de onda $\vec{k} \pm \vec{q}$ que se encontra além da superfície de Fermi. Assim, o fator $n_k(1 - n_{k\pm q})$ limita a soma aos \vec{k} que encontram-se dentro da superfície de Fermi ou $\vec{k} = \vec{k}_F$ e tal que $(\vec{k} \pm \vec{q})$ esteja além da superfície, em outras palavras, na outra banda. Escrevendo o primeiro termo do somatório no limite de uma integral na Equação 2.23, encontra-se:

$$\sum_k \frac{n_k(1-n_{k+q})(2m/\hbar^2)}{|\vec{k} + \vec{q}|^2 - k^2} = \left(\frac{N}{2} \right) \left(\frac{3}{4\epsilon_F} \right) \left[\frac{1}{2} + \frac{k_F}{2q} \left(1 - \frac{q^2}{4k_F^2} \right) \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right] \quad (2.25)$$

um resultado análogo é encontrado para o segundo termo.

A resposta do sistema ao campo magnético aplicado $\vec{H}_q = \vec{H} \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_i)$, é dada por:

$$\vec{M}_q = \chi(q)\vec{H}_q \quad (2.26)$$

Na realidade o campo \vec{H}_q pode ser gerado pelos spins dos elétrons que sofrem flutuações térmicas. Seguindo processo equivalente ao de Stoner, a magnetização em termos da suscetibilidade generalizada para elétrons não interagentes, pode ser escrita:

$$M_q = \chi_0(\vec{q})(H_q + IM_q) = \frac{\chi_0(\vec{q})}{1 - I\chi_0(\vec{q})} H_q \quad (2.27)$$

onde I é nesse caso a intensidade da interação de troca intrabanda e $\chi_0(\vec{q})$ é a suscetibilidade generalizada para uma modulação da densidade de spins com vetor de onda \vec{q} . A suscetibilidade $\chi(\vec{q})$ para o sistema com interação é dada por:

$$\chi(\vec{q}) = \frac{\chi_0(\vec{q})}{1 - I\chi_0(\vec{q})} \quad (2.28)$$

utilizando os mesmos argumentos da seção anterior encontramos os critério de Stoner para o antiferromagnetismo:

$$I\chi_0(\vec{q}) \geq 1 \quad (2.29)$$

O caso particular do vetor da modulação de spins $\vec{q} = 0$, corresponde a uma modulação com período infinito no espaço real ou cujo período ocupa toda a amostra, na prática é o estado ferromagnético, substituindo esse valor na expressão da suscetibilidade obtemos

$$\chi_0(0) = \chi_0 = D(\epsilon_F) \left(\frac{g\mu_B}{2} \right)^2 \quad (2.30)$$

que é o resultado anterior para a suscetibilidade de um sistema com ordenamento ferromagnético.

O passo a seguir é determinar quais valores de \vec{q} satisfazem o critério da Equação 2.29. Utilizando o resultado obtido na Equação 2.25 encontra-se a expressão da suscetibilidade generalizada para o sistema sem interação:

$$\chi_0(\vec{q}) = \frac{3}{2} \frac{n}{\epsilon_F} \left(\frac{g\mu_B}{2} \right)^2 \left[\frac{1}{2} + \frac{k_F}{2q} \left(1 - \frac{q^2}{4k_F^2} \right) \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right] \quad (2.31)$$

é possível uma nova interpretação para \vec{q} , sendo o vetor no espaço dos momentos que liga dois estados em bandas distintas efetuando o seu aninhamento (*nesting*). Nos casos particulares em que $\epsilon_{\vec{k}} \rightarrow \epsilon_{\vec{k} \pm \vec{q}}$ ou de modo equivalente $\vec{q} \rightarrow 2\vec{k}_F$ ocorrerá uma singularidade em $\chi_0(\vec{q})$, satisfazendo os critério da Equação 2.29.

2.7 Ondas de Densidade de Spin

Historicamente o avanço dos estudos fundamentais a respeito das ondas de densidade de spin, em grande parte foram efetuados em cromo ou ligas de cromo. Como foi apresentado no capítulo anterior, a rede antiferromagnética do cromo é formada por

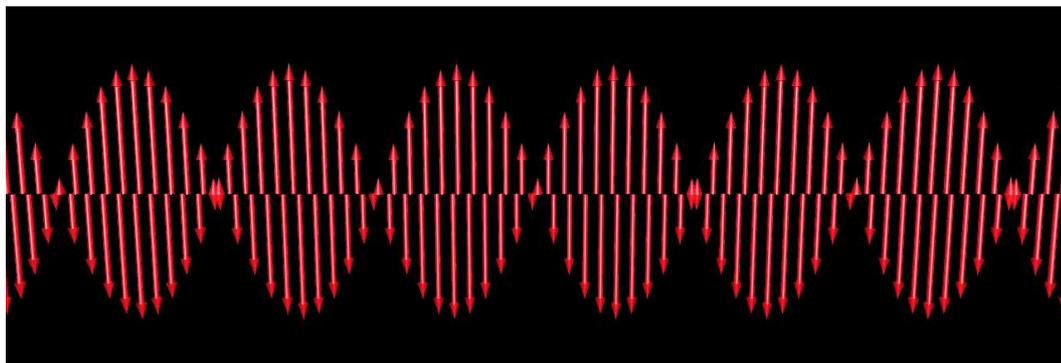


Figura 2.1: Onda de densidade de spin transversal, proposta por Overhauser em seu modelo de gás de elétrons. Apesar das condições extremamente restritivas do modelo [81], a estrutura magnética proposta está correta.

SDW, cujo período varia com a temperatura, com a pressão e que não coincide com o período da rede cristalina. Como será mostrado, a periodicidade varia com a adição de impurezas. Nesta seção apresentaremos o modelo proposto por Lomer [80] para a estabilização das SDW e discutiremos as suas implicações e interpretações em vista dos fenômenos observados.

O primeiro modelo para a formação de SDW foi proposto por Overhauser em 1960 [81, 82] para um gás de elétrons com um grau de liberdade para posição, mantendo os três graus de liberdade de spins que interagem via potencial de Coulomb. Nesse modelo, Overhauser previu a formação de ondas de densidade de spin (*spin density waves* - SDW), que seriam modulações senoidais de spins dos elétrons da banda de condução como é mostrado na Figura 2.1. Porém quando eram considerados os efeitos de correlação as ondas de densidade tornavam-se instáveis e não se formava o estado magnético ordenado.

Em 1962 Lomer [80], inspirado pelos resultados experimentais apresentados no capítulo anterior, aplicou um modelo de estrutura eletrônica utilizado em estudos sobre o ferro [83] ao conceito das SDW do Overhauser. Como resultado Lomer determinou que as SDW seriam resultado de um estado coletivo formado pela combinação de estados

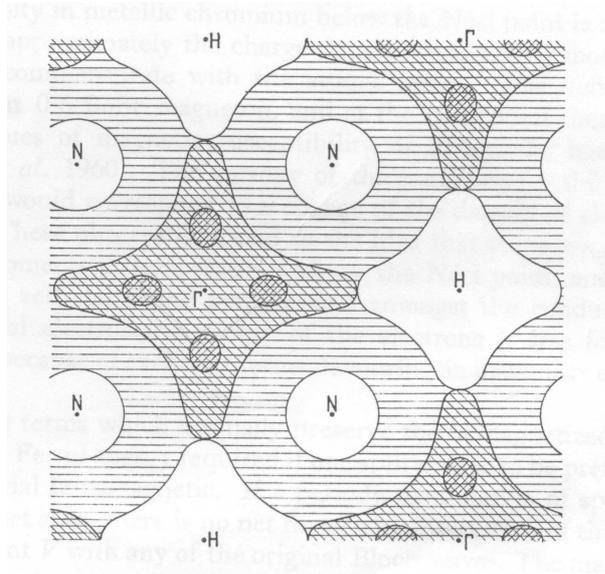


Figura 2.2: Superfície de Fermi proposta por Lomer [80] tendo como base o modelo aplicado ao ferro. Na posição Γ estão centradas a superfície de elétrons, em H são as superfícies de buracos em N estão as esferas de buracos e próximos aos vértices da superfície de elétrons estão as *electron lenses*. O vetor que sai do plano da página é (100)

de porções adjacentes das superfícies de Fermi de elétrons e de buracos, como aquelas apresentadas na Figura 2.2, e o período da rede antiferromagnética seria determinada pelo vetor de aninhamento das superfícies de Fermi, satisfazendo o critério de Stoner do antiferromagnetismo. Na Figura 2.3 temos resultados mais recentes de cálculos e experimentos da superfície de Fermi do cromo [84] atestando que a proposta de Lomer estava na direção correta ao adaptar a superfície de Fermi do ferro para o cromo.

No desenvolvimento desse modelo, Lomer [80] considerou ondas de Bloch de duas componentes:

$$\psi_{k,\uparrow} = \exp\{i\vec{k} \cdot \vec{r}\} \begin{pmatrix} au_{1k}(\vec{r}) \exp\{i\vec{Q} \cdot \vec{r}\} \\ bu_{2k}(\vec{r}) \exp\{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}\} \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

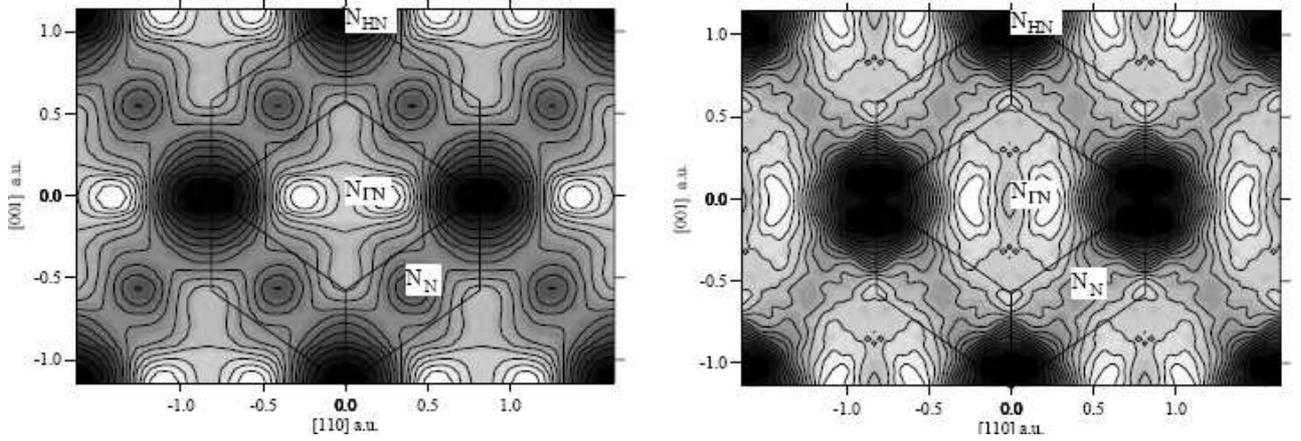


Figura 2.3: Mapa de densidade eletrônica do cromo, à esquerda está a superfície de Fermi calculada com a teoria Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) e a direita os resultados experimentais obtidos com a reconstrução de dados de espalhamento Compton. [84] Atendendo para a orientação cristalográfica das células de Wigner-Seitz, nas ordenadas temos a direção(100) e nas abcissas temos a direção (110).

e

$$\psi_{k,\downarrow} = \exp \{i\vec{k} \cdot \vec{r}\} \begin{pmatrix} b^* u_{1k}^*(\vec{r}) \exp \{i\vec{Q} \cdot \vec{r}\} \\ -a^* u_{2k}^*(\vec{r}) \exp \{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}\} \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

onde \vec{Q} é o vetor de modulação da densidade de spin, e propôs um campo de densidade de spin $\vec{S}(\vec{r})$ o qual pode ter componentes que variem com $\exp \{i\vec{Q} \cdot \vec{r}\}$ ou $\exp \{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}\}$, mas cujo momento magnético médio seria nulo. O Hamiltoniano correspondente é escrito como:

$$\mathcal{H} = (-\nabla^2 + V) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \mathcal{J} \sum_{\varphi} \begin{pmatrix} \bar{S}_z & \bar{S}_x - i\bar{S}_y \\ \bar{S}_x + i\bar{S}_y & -\bar{S}_z \end{pmatrix}_{\varphi} \quad (2.34)$$

onde $\varphi = \pm 1$ ou 0 , respectivamente representando $\pm\vec{Q}$ e \mathcal{J} é a integral de troca.

A matriz do Hamiltoniano para perturbação em primeira ordem ao redor dos

estados iniciais $\psi_{k,\uparrow}$ e $\psi_{k,\downarrow}$ pode ser escrita como:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} E_{k-Q}\mathbf{I} + \mathcal{J}_0\bar{S}_0 & \mathcal{J}_1^*\bar{S}_{-1} & 0 \\ \mathcal{J}_1\bar{S}_1 & E_{k-Q}\mathbf{I} + \mathcal{J}_0\bar{S}_0 & \mathcal{J}_{-1}\bar{S}_{-1} \\ 0 & \mathcal{J}_{-1}^*\bar{S}_1 & E_{k-Q}\mathbf{I} + \mathcal{J}_0\bar{S}_0 \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

no qual cada termo da matriz é uma sub-matriz 2×2 , $\mathcal{J}_n = \mathcal{J}\langle\psi_{k+nQ}|\psi_k\rangle$. Devido a efeitos de perturbação, os estados $\psi_{k,\uparrow}$ e $\psi_{k,\downarrow}$ interagem em primeira ordem [80]. Os termos da série que descrevem o campo de spins $\bar{S} = \sum_i A_i \cos(\vec{Q}_i \cdot \vec{r})$ é que determinam se a rede magnética será comensurável ou não com a rede cristalina. Considerando o caso particular e uma onda de densidade de spin linear:

$$\bar{S} = A \cos(\vec{Q} \cdot \vec{r}) \quad (2.36)$$

esse arranjo é obtido somando as sub-matrizes helicoidais

$$\bar{S}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \exp\{i\vec{Q} \cdot \vec{r}\} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

e para rotação inversa:

$$\bar{S}_{-1} = \begin{pmatrix} 0 & \exp\{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}\} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

Essa perturbação não gera estados mistos formados pelos estados de base de spins opostos, e a matriz do Hamiltoniano para spin-up pode ser escrita como:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} E_{k+Q} & \mathcal{J}_1^* & 0 \\ \mathcal{J}_1 & E_k & \mathcal{J}_{-1} \\ 0 & \mathcal{J}_1^* & E_{k-Q} \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

Em primeira ordem na teoria de perturbação obtém-se para os autovalores de energia e auto funções:

$$E = E_k + \frac{\mathcal{J}_{-1}^2}{E_k - E_{k-Q}} + \frac{\mathcal{J}_1^2}{E_k - E_{k+Q}} \quad (2.40)$$

$$\psi_{k,\uparrow} \rightarrow \psi_{k,\uparrow} + \frac{\mathcal{J}_1}{E_k - E_{k+Q}} \psi_{k+Q,\uparrow} + \frac{\mathcal{J}_{-1}}{E_k - E_{k-Q}} \psi_{k-Q,\uparrow} \quad (2.41)$$

$$\psi_{k,\downarrow} \rightarrow \psi_{k,\downarrow} - \frac{\mathcal{J}_1}{E_k - E_{k+Q}} \psi_{k+Q,\downarrow} - \frac{\mathcal{J}_{-1}}{E_k - E_{k-Q}} \psi_{k-Q,\downarrow} \quad (2.42)$$

Supondo que o denominador seja pequeno e igual a ΔE :

$$\psi_{k,\uparrow} \sim \psi_{k,\uparrow} \left(1 + \frac{\mathcal{J}_1}{\Delta E} \exp \{i\vec{Q} \cdot \vec{r}\} \right) \quad (2.43)$$

$$\psi_{k,\downarrow} \sim \psi_{k,\downarrow} \left(1 - \frac{\mathcal{J}_1}{\Delta E} \exp \{i\vec{Q} \cdot \vec{r}\} \right) \quad (2.44)$$

As densidades de carga representadas por estas funções de um elétron são respectivamente:

$$\rho^+ = \rho_0 \left(1 + \frac{2\mathcal{J}_1}{\Delta E} \cos(\vec{Q} \cdot \vec{r}) \right) \quad (2.45)$$

$$\rho^- = \rho_0 \left(1 - \frac{2\mathcal{J}_1}{\Delta E} \cos(\vec{Q} \cdot \vec{r}) \right) \quad (2.46)$$

Os resultados obtidos com o formalismo apresentado mostram que se for introduzida uma perturbação gerada por uma modulação periódica de densidade de spins, com spin total nulo, o efeito dessa modulação, será causar uma mistura de funções de onda com vetores \vec{k} diferindo por um vetor \vec{Q} da modulação da densidade de spins. Esta mistura modifica as funções de onda e os seus parâmetros de energia de um elétron, tornando-se importantes somente quando

$$E_{\vec{k}+\vec{Q}} = E_{\vec{k}} \rightarrow E_{\vec{k}} \pm \mathcal{J}_{\vec{k},\vec{k}+\vec{Q}} \quad (2.47)$$

Se o termo $E_{\vec{k}}$ é igual ou próximo à energia de Fermi, a energia total do sistema pode ser reduzida. As Equações 2.45 e 2.46 mostram que há uma separação entre as densidades de carga de elétrons com spin(\uparrow) e com spin (\downarrow) como consequência das funções de onda serem combinadas de tal forma que as funções originais, $\psi_{\vec{k},\uparrow}$ e $\psi_{\vec{k}+\vec{Q},\uparrow}$ reforçam-se na região com excesso de densidade de spin \uparrow , e parcialmente cancelam-se na região com spin \downarrow , fornecendo uma auto-função $\psi_{\vec{k},\uparrow} + \psi_{\vec{k}+\vec{Q},\uparrow}$ correspondendo a um valor de energia mais baixo $E_{\vec{k}} - \mathcal{J}_{\vec{k},\vec{k}+\vec{Q}}$. A mesma função combina-se com o sinal oposto para dar a função correspondente a $E_{\vec{k}} + \mathcal{J}_{\vec{k},\vec{k}+\vec{Q}}$.

Se $E_{\vec{k}} \neq E_{\vec{k}+\vec{Q}}$, de acordo com a teoria de perturbação desconsiderando termos superiores à segunda ordem, as energias são modificadas como:

$$E_{\vec{k}} + \frac{\mathcal{J}_{\vec{k},\vec{k}+\vec{Q}}^2}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}+\vec{Q}}} \quad (2.48)$$

e com auto-funções da forma:

$$\psi'_{\vec{k}} = \psi_{\vec{k}} + \frac{\mathcal{J}_{\vec{k},\vec{k}+\vec{Q}}}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}+\vec{Q}}} \psi_{\vec{k}+\vec{Q}} \quad (2.49)$$

As contribuições deste tipo de função para a densidade de spin são de primeira ordem em $\mathcal{J}_{\vec{k},\vec{k}+\vec{Q}}$, ainda que a diminuição de energia seja em segunda ordem. Esse trabalho de Lomer foi uma adaptação de um modelo. No entanto, esta abordagem contém o cerne da origem das SDW que consiste em misturar estados com mesma energia pertencentes a bandas distintas. Esse modelo explica o aumento na resistividade do cromo, apresentado na Figura 1.6, que ocorre com a diminuição de temperatura, na transição de Néel: os elétrons que estavam disponíveis para condução, abaixo de T_N tornam-se ligados aos estados de buracos diminuindo o número de portadores, aumentando a resistividade do material.

O passo seguinte foi dado por Fedder e Martins [85] que criaram um modelo de

duas bandas com superfícies de Fermi esféricas de mesmos raios para elétrons e buracos, porém contendo estados com diferentes valores para as velocidades de Fermi respectivamente v_e e v_h . Essas esferas de Fermi, formam um *nesting* perfeito resultando em um estado antiferromagnético comensurável. A formação dos pares nesse modelo é semelhante à teoria BCS e o gap de energia resultante da rede antiferromagnética apresenta dependência com a temperatura.

Em seguida Shibatani *et al.* [86] desenvolveram um modelo com três modificações: utilizaram octaedros como superfícies de Fermi, consideraram o *nesting* imperfeito entre essas superfícies e adotaram o conceito do reservatório de elétrons. O nível de imperfeição no *nesting* é definido pelo parâmetro δ , cuja magnitude é determinada pela incomensurabilidade das SDW com a rede cristalina. Simultaneamente Rice [87] adotou um modelo com superfícies de Fermi esféricas, com duas bandas e um reservatório do mesmo modo que Shibatani [86]. Nos dois modelos, ao se considerar interações elétron-fônon [88–90], obtém-se uma transição de fase primeira ordem em T_N . Kotani [91, 92] utilizou esse modelo de *nesting* imperfeito para explicar a dependência de T_N com a densidade eletrônica do cromo.

De modo geral, esses modelos visam determinar a temperatura da transição de Néel e reproduzir o diagrama de fases magnético do cromo [34], como está representado na Figura 2.4. O diagrama de fase é constituído pelas fases paramagnética (P), SDW comensurável (AF_0 ou CSDW), SDW incomensurável transversal (AF_1 ou ISDW) e SDW incomensurável longitudinal (AF_2).

O antiferromagnetismo do cromo é gerado pela atração Coulombiana entre estados de elétrons e de buracos pertencentes à porções adjacentes nas duas superfícies de Fermi apresentadas na Figura 2.5, a diferença entre os vetores de *nesting* \vec{Q}_- e \vec{Q}_+ ,

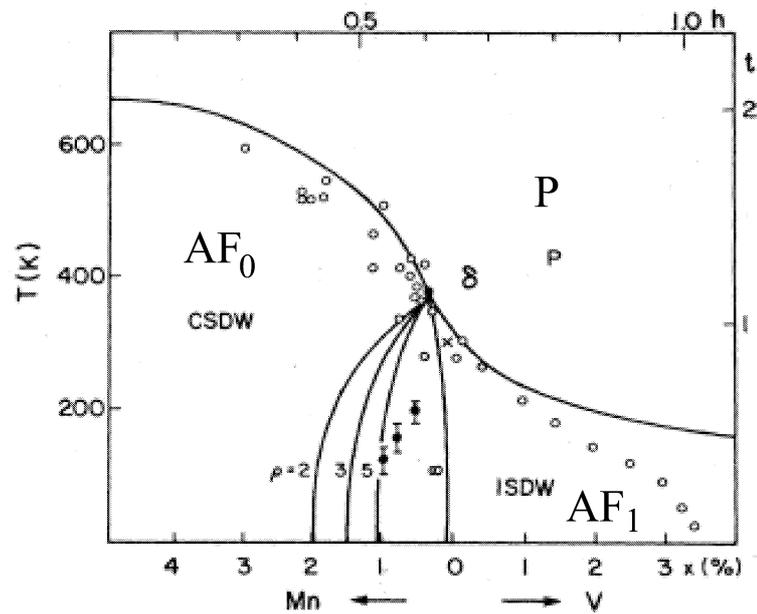


Figura 2.4: Diagrama de fase do cromo, em círculos estão representados os dados experimentais. As linhas cheias são os resultados obtidos com os modelos de *nesting* imperfeitos, a fase CSDW corresponde à fase AF_0 , ISDW corresponde à fase AF_1 e P é paramagnética [5]. A fase AF_2 não aparece na figura.

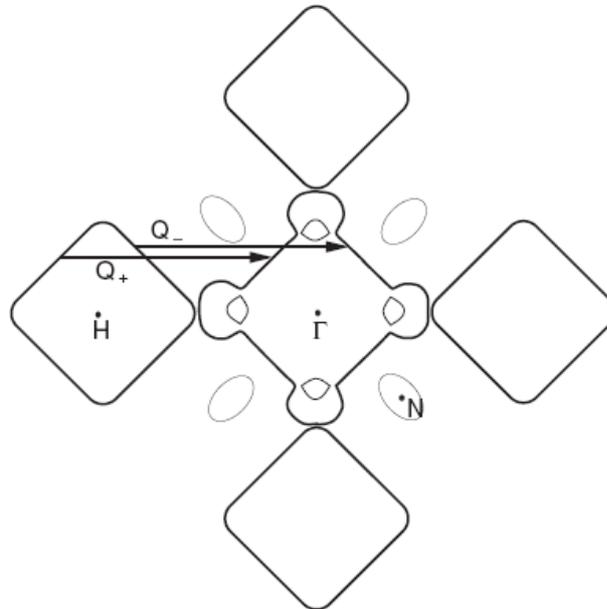


Figura 2.5: Projeção bi-dimensional da superfície de Fermi do Cromo, mostrando os octaedros de elétrons e buracos centrados respectivamente em Γ e H . Em N são apresentadas as elipses de buracos e na linha que liga Γ e H entre as duas estruturas maiores temos as esferas de elétrons. Os dois vetores \vec{Q}_{\pm} são os vetores de recobrimento (*nesting*) das superfícies de Fermi [93].

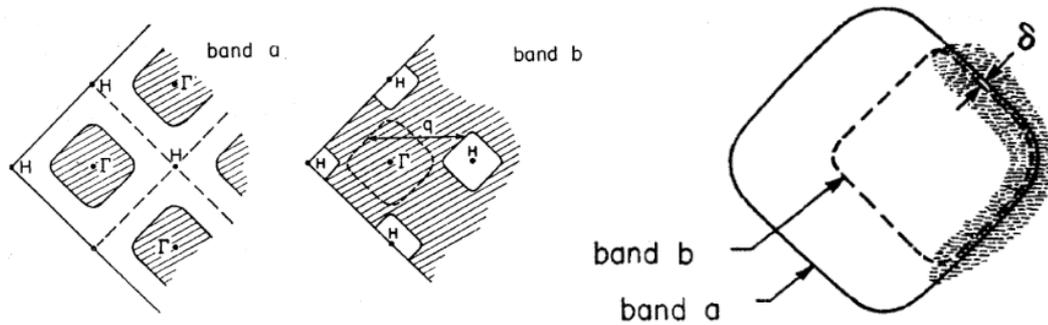


Figura 2.6: As bandas *a* e *b* representam respectivamente as superfícies de elétrons e buracos na fase paramagnética. Ao entrar na fase antiferromagnética ocorre o *nesting* destas superfícies, na fase AF₁ há o *nesting* imperfeito implicando na incomensurabilidade da SDW cujo parâmetro de incomensurabilidade é determinado por δ [85].

apresentados nessa figura, determina o parâmetro de incomensurabilidade δ . A Figura 2.6 mostra o parâmetro δ em termos do *nesting* das superfícies de Fermi. Os vetores de *nesting* podem ser escritos como $\frac{2\pi}{a}(1 \pm \delta)$, onde a é o parâmetro de rede do cromo, com δ da ordem de 0,05 para o cromo puro.

Esse parâmetro pode ser controlado experimentalmente por meio da dopagem do cromo com metais de transição. Na aproximação de banda rígida a dopagem do cromo não modifica a sua estrutura de banda, apenas altera o nível de Fermi da banda de elétrons. Essa abordagem tem sido utilizada com sucesso no tratamento da ligas de cromo com metais de transição para tratar a variação de T_N com a adição de impurezas não magnéticas como vanádio, nióbio, titânio, etc. A dopagem com esses elementos diminui a densidade eletrônica do cromo, diminuindo o volume da superfície de elétrons e aumentando o valor do parâmetro de incomensurabilidade δ ; tornando as SDW mais instáveis implicando na diminuição do valor de T_N . Esse efeito é tão marcante, que a adição de 3,8 átomo % de vanádio leva a $T_N = 0$ K, fazendo com que o cromo apresente a fase paramagnética (P) em toda a faixa de temperatura. Enquanto que a adição de elementos como manganês e rênio, que aumentam a densidade de elétrons do cromo, aumentando o

volume da superfície de Fermi correspondente, diminuem δ . Por exemplo, a adição de 0.3 átomos % de manganês resulta em $\delta = 0$, gerando a fase antiferromagnética comensurável AF_0 , com $T_N^0 = 325$ K, com a ocorrência do ponto tricrítico, também denominado ponto de *Lifschitz*, no qual se encontram as fronteiras das fases paramagnética, SDW comensurável e SDW incomensurável. Esse valor de temperatura de transição T_N^0 superior à $T_N = 311$ K é resultado do aumento de estabilidade das SDW com o aumento da perfeição do *nesting* entre as duas superfícies. Na fase AF_0 não há linha de fronteira com a fase AF_2 resultando na ausência da transição *spin-flip* na ligas comensuráveis.

Para se compreender os efeitos da dopagem do cromo com metais magnéticos como ferro, cobalto e níquel, além dos efeitos de espalhamento por potencial coulombiano, se deve considerar o efeito de espalhamento dependente do spin da impureza. Em especial, o níquel como impureza provoca um efeito anômalo, pois a sua adição em cromo altera apenas o valor de T_N sem promover outras modificações na forma da curva de magnetização com relação à curva do cromo puro. Exceto pela variação em T_N , não há como determinar por meio de medidas magnéticas que o cromo fora dopado com níquel. Esse fato singular ainda não foi esclarecido.

A Figura 2.4 apresenta o diagrama de fase magnético do cromo [5], com a sobreposição de dados experimentais e resultados dos modelos que adotam o modelo de *nesting* imperfeito [86,87].

Apesar do sucesso dos modelos desenvolvidos até o momento na determinação do diagrama de fase do cromo, ainda não há um modelo definitivo a ser aplicado na compreensão de toda a variedade de fenômenos apresentados pelo cromo e suas ligas. Para cada classe de efeitos se recorre a uma técnica. No próximo capítulo será apresentado e discutido um dos fenômenos mais marcantes do cromo, a formação de momentos

magnéticos localizados por adição de impurezas não magnéticas. As condições nas quais esse fenômeno ocorre, como valores de concentração de impurezas, dependência com as variáveis como temperatura e campo magnético, o tornam interessante para o estudo das propriedades eletrônicas do cromo.

3. Um Fenômeno Antigo e Uma Nova

Interpretação

Ou, Da Origem dos Momentos Magnéticos Localizados das Ligas Paramagnéticas de Cromo: Oscilações de Friedel.

3.1 Introdução

O cromo é um antiferromagneto itinerante por excelência. O estabelecimento do estado SDW é uma manifestação do efeito de muitos corpos (*many-body effect*). Essa condição é propiciada pela natureza da estrutura eletrônica do cromo, cuja banda de condução é constituída pela hibridização de elétrons com configuração $3d^54s^1$, classificando-o como metal de transição.

Nos metais, a banda de condução é formada pelos orbitais hibridizados $s - p$. No entanto nos metais de transição a banda d formada pelos orbitais de elétrons localizados $3d$ também se hibridiza com a banda s que é ocupada por elétrons quase-livres. Os elétrons associados aos orbitais d são responsáveis pelas propriedades magnéticas e os elétrons $4s$ são responsáveis pelas propriedades de transporte elétrico. O formato da banda híbrida $d - s$ com alta densidade de estados e a estrutura cúbica de corpo centrado do cromo, mostrada na Figura 3.1, promovem as condições para que a superfície de Fermi satisfaça o critério de Stoner do antiferromagnetismo. Para temperaturas superiores à T_N o cromo exibe o paramagnetismo de Pauli.

Neste capítulo será tratada a formação de momentos magnéticos localizados nas ligas de cromo. Contudo, antes de prosseguir com a discussão é apropriado introduzir

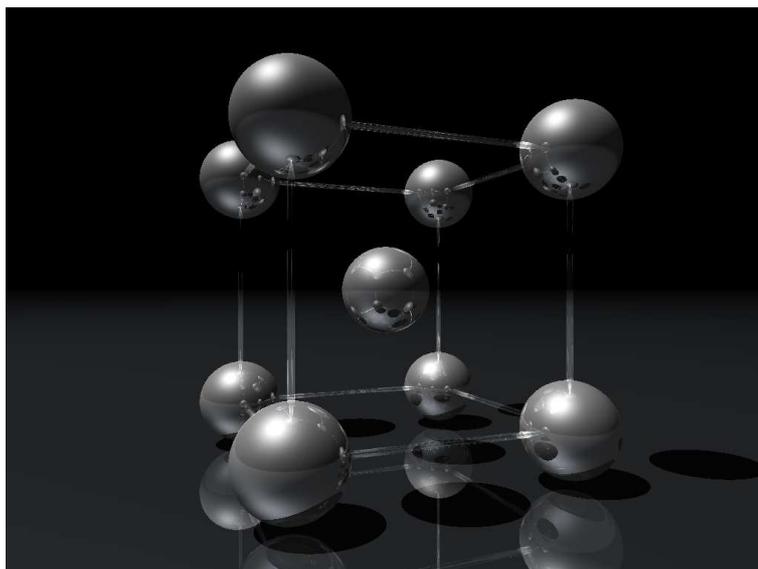


Figura 3.1: Estrutura cúbica de corpo centrado na qual o cromo organiza-se em estado sólido.

os conceitos de suscetibilidade magnética χ_{DC} e χ_{AC} , pois ambas fornecem informações distintas e a partir da medida dessas propriedades é possível observar os momentos magnéticos localizados nas ligas de cromo. A suscetibilidade χ_{DC} é definida como a razão entre a magnetização M e o campo magnético estático aplicado na amostra, $\chi_{DC} = M/H$. A suscetibilidade χ_{AC} é definida como a derivada da magnetização em função do campo magnético de prova de baixa magnitude $\chi_{AC} = \left(\frac{\partial M}{\partial h}\right)_{H,T}$, onde h é o campo de prova superposto a um campo estático H . Essas grandezas somente coincidirão se M for uma função linear de H e independente da frequência de h . Para o cromo em temperatura ambiente $\chi_{DC} \approx 3,26 \times 10^{-6}$ emu/(g.Oe) ou $2,55 \times 10^{-4}$ m³/kg [29], é o mesmo resultado obtido por χ_{AC} . Quando comparadas as duas grandezas, a medida de χ_{AC} fornece o melhor resultado de suscetibilidade magnética em regiões próximas das transições de fase, sendo pois a técnica que apresenta detalhes particulares da formação dos momentos magnéticos localizados.

Em 1966, Fedders e Martins [85], por meio do modelo discutido no capítulo

anterior, deduziram que na fase paramagnética a suscetibilidade magnética do cromo é independente da temperatura, na forma:

$$\chi_0 = \frac{\mu_B^2 k_F^2}{\pi^2 \hbar v_F} \quad (3.1)$$

e abaixo de T_N a componente do tensor suscetibilidade χ_\perp , perpendicular à polarização das SDW (\vec{S}) teria dependência linear com a temperatura

$$\chi_\perp = \chi_0 \left[1 - 2 \left(1 - \frac{T}{T_N} \right) \right] \quad (3.2)$$

Entretanto na direção de polarização a suscetibilidade seria constante.

$$\chi_\parallel = \chi_0 \quad (3.3)$$

Em 1975 Arajs *et al.* [94] determinaram por meio de medidas em ligas CrRu, que entre a temperatura da transição *spin – flip* T_{SF} e a transição antiferromagnética em T_N as suscetibilidades apresentam comportamento quadrático com a temperatura

$$\chi_\perp \approx \chi_\parallel \approx \chi_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B T}{\hbar k_F v_F} \right)^2 \right] \quad (3.4)$$

determinando o comportamento de χ na fase AF_1 .

A seguir apresentaremos resultados que demonstram que determinados elementos adicionados ao cromo geram respostas em χ_{AC} e em χ_{DC} que não podem ser descritas por essas expressões.

3.2 Formação de Momentos Magnéticos Localizados

A adição de impurezas em amostras de cromo além de modificar T_N e formar as fases magnéticas AF_0 , AF_1 , AF_2 e P, em algumas ligas pode levar à formação de momentos magnéticos localizados. Esse fenômeno é detectado em medidas de suscetibilidade magnética em função da temperatura, $\chi_{DC}(T)$ e $\chi_{AC}(T)$, como um comportamento

paramagnético *tipo* Curie-Weiss (CW). Para esse efeito, as ligas de cromo podem ser classificadas em dois grupos, um cujas impurezas possuem momento magnético intrínseco, como manganês, ferro, níquel e cobalto e outro cujos dopantes não possuem momento magnético intrínseco como vanádio [57–59], nióbio [63] e titânio [64].

Das ligas com os elementos citados, que contém momento magnético intrínseco, somente as ligas com ferro mantém o comportamento tipo CW. Esse comportamento inerente ao ferro manifesta-se tanto na fase SDW como na fase paramagnética das ligas. Com baixas concentrações de ferro em cromo, as impurezas tem interação antiferromagnética passando para ferromagnética em concentrações mais elevadas. Acredita-se que em baixas concentrações os átomos de ferro interajam mais intensamente com as SDW e em concentrações mais elevada a interação principal ocorre entre os átomos de ferro dentro dos aglomerados que se formam [5, 29, 95]. No caso das ligas com cobalto o comportamento tipo CW se manifesta em temperaturas superiores à T_N [29, 34]. No caso do níquel, mesmo possuindo momento magnético intrínseco, as ligas CrNi comportam-se, do ponto de vista magnético, da mesma maneira que o cromo puro, tendo como única modificação a mudança da temperatura de transição T_N [29, 34]. Entretanto esses resultados foram obtidos com altos campos magnéticos e, como será mostrado nesse trabalho, campos magnéticos intensos podem suprimir o comportamento de momentos magnéticos localizados induzidos por impurezas.

O efeito da dopagem com esses elementos pode ser tratado por teoria de perturbação levando em conta apenas efeitos de primeira ordem. Essa aproximação é denominada de banda rígida [96]. Com essa abordagem o efeito da dopagem é a elevação do valor de T_N , pois a adição de elementos com números de elétrons por átomo maior do que o do cromo diminui a incomensurabilidade entre os octaedros de elétrons (e^-) e de buracos

(h^+), aumentando a estabilidade dos pares acoplados e^-h^+ . No entanto, experimentalmente, a adição de cobalto e ferro gera o efeito contrário. A incongruência entre teoria e experimento ocorre por que não basta considerar apenas o efeito de variação da densidade eletrônica, é preciso também levar em conta o efeito de espalhamento de elétrons dependente de spin que age diminuindo a estabilidade dos pares e^-h^+ e implicando na diminuição de T_N . O resultado da competição entre os dois efeitos é a diminuição de T_N [97] observada.

As ligas contendo manganês são de interesse especial, pois aumentam a densidade eletrônica do cromo e como efeito desta dopagem ocorre a elevação do valor de T_N . Para concentração de 0,3 átomo % Mn a SDW torna-se comensurável. Em 1996, Galkin *et al.* [98] realizaram o estudo sistemático do sistema $Cr_{1-x}Mn_x$ com $x = 0,1$ até 19,4 átomo %. Esses autores observaram, além do comportamento tipo CW na fase paramagnética, uma irreversibilidade nas curvas de magnetização versus temperatura em procedimento ZFC¹ e FC², que foi interpretada como evidência de uma fase *spin – glass*, praticamente independente da concentração de manganês.

Porém, os sistemas mais interessantes são aqueles constituídos por ligas com impurezas não magnéticas como $Cr_{(1-x)}V_{(x)}$ e $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$. O comportamento tipo CW em ligas $Cr_{(1-x)}V_{(x)}$ foi descoberto em 1981 por Kondorskiy *et al.* [57] e confirmado posteriormente por Hill *et al.* em 1994 [58]. Na última década o nosso grupo de pesquisa tem efetuado um estudo sistemático e avançado na compreensão do comportamento tipo CW no sistema $Cr_{(1-x)}V_{(x)}$ [59–62, 99].

¹*Zero Field Cooling*: procedimento no qual resfria-se a amostra em campo magnético nulo. Após a estabilização térmica em baixa temperatura aplica-se o campo magnético H eleva-se a temperatura da amostra medindo a sua magnetização.

²*Field Cooling*: procedimento de resfriamento da amostra com campo magnético estático aplicado. A medida de magnetização pode ser realizada na diminuição de temperatura (*Field Cooling Cooling*) ou aumentando a temperatura (*Field Cooling Warming*)

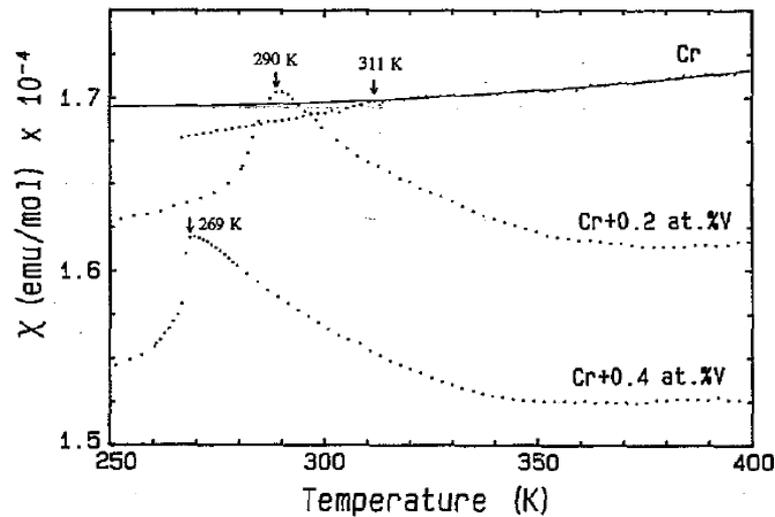


Figura 3.2: Suscetibilidade magnética χ_{DC} em função da temperatura, com campo magnético $H = 1$ kOe, foram utilizadas amostras $Cr_{(1-x)}V_{(x)}$, $x = 0,0; 0,2$ e $0,4$ átomo % [58].

Na Figura 3.2 são apresentados os dados das medidas de suscetibilidade magnética χ_{DC} em função da temperatura T , com campo magnético $H = 1$ kOe obtidos com as amostras $Cr_{(1-x)}V_{(x)}$ $x = 0,2$ e $0,4$ átomo % [58]. Observa-se a mudança do comportamento paramagnético itinerante em função da temperatura do cromo puro para o comportamento paramagnético tipo CW nas ligas. Os valores de T_N indicados na figura, não correspondem aos valores corretos, que foram determinados pelo nosso grupo de pesquisa por meio de medidas de suscetibilidade magnética χ_{AC} [59].

Na Figura 3.3 (a) são mostrados os resultados obtidos por de Oliveira *et al.* [59] nas medidas de suscetibilidade magnética χ_{AC} e o recíproco do sinal em quadratura $1/\chi''$, com campo magnético A.C. de $7,0$ Oe e $37,4$ Hz, da amostra $Cr_{(1-x)}V_{(x)}$ $x = 0,2$ átomo %, que apresenta $T_N = 287,9$ K. Na Figura 3.3 (b) estão os dados referentes à amostra $x = 0,4$ átomo %, que apresenta $T_N = 267,5$ K [59]. Para amostras condutoras o sinal χ'' , que fica em quadratura com χ_{AC} , fornece um meio de determinar qualitativamente a sua curva de resistividade. A medida simultânea de χ_{AC} e χ'' permite a determinação de T_N

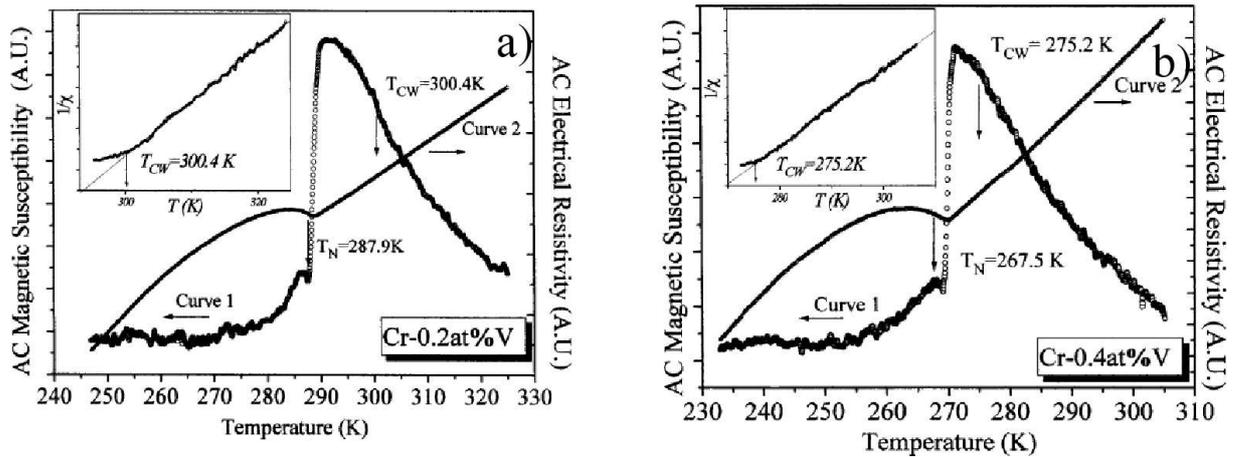


Figura 3.3: (a) Suscetibilidade magnética χ_{AC} em função da temperatura e o recíproco do sinal em quadratura $1/\chi''$, com campo magnético A.C. de 7,0 Oe, frequência de 37,4 Hz da amostra $Cr_{(1-x)}V_{(x)}$, $x = 0,2$ átomo % e $T_N = 287,9$ K. (b) Dados da amostra $Cr_{(1-x)}V_{(x)}$, $x = 0,4$ átomo % e $T_N = 267,5$ K. Nos detalhes são mostrados o resultado de $1/\chi_{AC}$, utilizado na determinação da temperatura na qual se inicia o comportamento linear para $1/\chi_{AC}$, denominada T_{CW} . [59].

com maior precisão por fornecer uma riqueza maior de detalhes na região da transição de fase do que é obtido com χ_{DC} mostrada na Figura 3.2. Foi determinado por de Oliveira *et al.* [59] que o ponto máximo de χ_{AC} ocorre em temperatura superior a T_N , diferente do que fora publicado por Hill *et al.* [58], que afirmavam que T_N seria a temperatura de pico de χ_{DC} . Nos quadros em detalhe da Figura 3.3 são mostrados os resultados de $1/\chi_{AC}$ utilizados para a determinação da temperatura característica T_{CW} que corresponde ao valor de temperatura em que se inicia o comportamento tipo CW para a amostra $x = 0,2$ átomo % $T_{CW} = 300,4$ K e para a amostra $x = 0,4$ átomo % $T_{CW} = 275,4$ K

A Figura 3.4 apresenta os resultados das medidas de suscetibilidade magnética χ_{AC} e o recíproco do sinal em quadratura $1/\chi''$, com campo magnético A.C. de 7,0 Oe e frequência 37,4 Hz, para amostras $Cr_{(1-x)}V_{(x)}$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,1$; (c) $x = 0,4$; (d) $x = 0,67$; (e) $x = 1,0$ e (f) $x = 1,5$ átomo % [60] que determinam a dependência do comportamento tipo CW em função da concentração de vanádio. Os momentos magnéticos

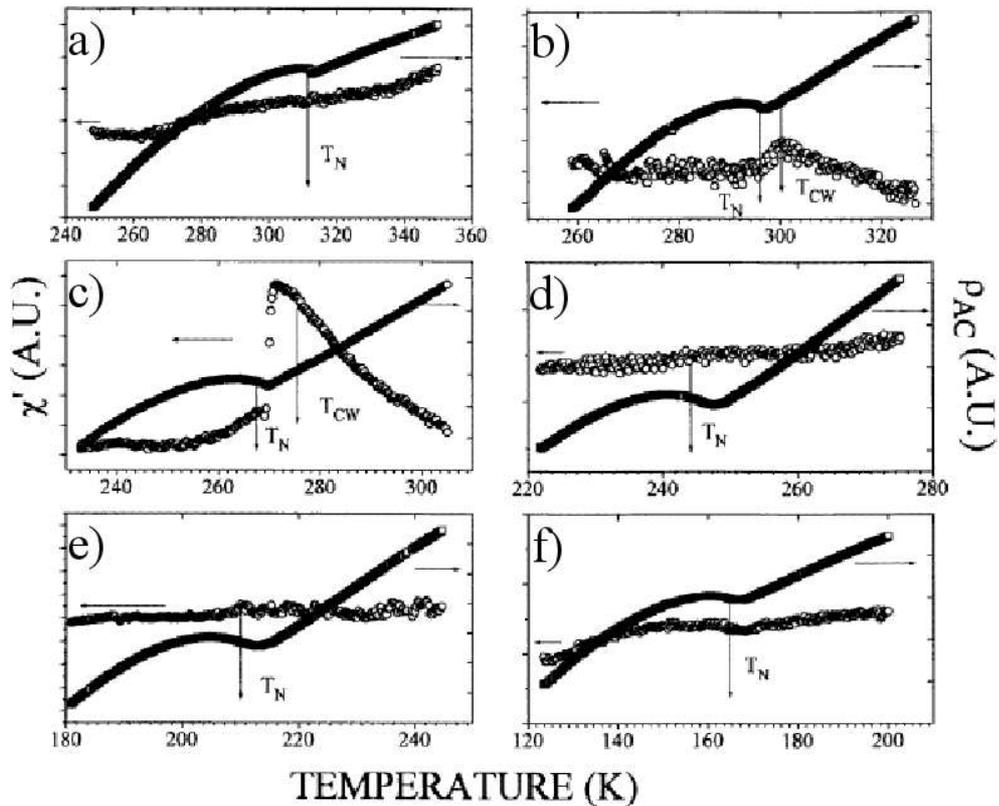


Figura 3.4: Suscetibilidade magnética χ_{AC} em função da temperatura e o recíproco do sinal em quadratura $1/\chi''$, com campo magnético A.C. de 7,0 Oe e frequência 37,4 Hz, das amostras $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ com: (a) $x=0,0$ $T_N=311$ K (b) $0,1$ $T_N=296$ K, $T_{CW}=298$ K; (c) $0,4$ $T_N=268$ K, $T_{CW}=273$ K; (d) $0,67$ $T_N=244$ K; (e) $1,0$ $T_N=210$ K; (f) $1,5$ $T_N=165$ K. O comportamento paramagnético tipo CW é suprimido em concentrações iguais ou superiores 0.67 átomo % [60].

localizado são suprimidos em concentração igual ou superior a 0,67 %, como é mostrado nas Figuras 3.6 d), e) e f), nas quais há manifestação do comportamento tipo CW.

Como é mostrado na Figura 3.5 a), o comportamento tipo CW além de depender da temperatura também é dependente do campo magnético aplicado, sendo que para campo magnético de 12 kOe o comportamento é completamente suprimido para ligas com 0,2 e 0,4 átomos % de vanádio. O gráfico da Figura 3.5 contém o diagrama da fase paramagnética das ligas, cujo eixo das ordenadas indica o valor da magnitude H_L necessária do campo magnético para a supressão do comportamento tipo CW e no eixo

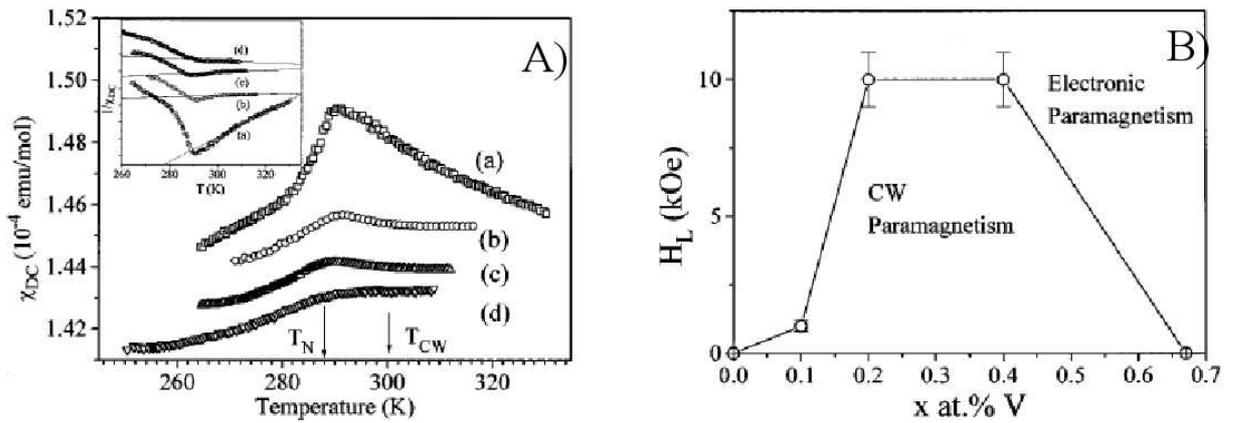


Figura 3.5: A) Suscetibilidade magnética χ_{DC} versus temperatura da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$, $x = 0,2$ átomo %. Campo magnético de a) 2 kOe; b) 8 kOe; c) 10 kOe e d) 12 kOe. O comportamento paramagnético tipo CW é suprimido com o aumento da magnitude do campo magnético. b) Diagrama de fase paramagnética com o valor de campo magnético suficiente para suprimir o comportamento tipo CW versus a concentração de vanádio [61].

das abcissas indica a concentração de vanádio da liga, mostrando a existência de uma fase paramagnética tipo CW (PCW) e a fase paramagnética eletrônica ou itinerante (P). A fase PCW é estável para valores de campo magnético menores que o valor crítico H_L e concentrações de vanádio menores que 0,67 átomo %.

A Figura 3.6 apresenta os dados da amostra 0,4 átomo % vanádio, para diferentes valores de campo magnético aplicado, nos detalhes são indicados os pontos de T_{Loc} , a temperatura na qual é suprimido o comportamento tipo CW e a amostra volta a apresentar comportamento paramagnético itinerante. Os dados mostram que T_{Loc} depende linearmente da magnitude do campo magnético aplicado. Como é apresentado no detalhe da Figura 3.7 por meio da grandeza $\Delta_{Loc} = T_{Loc} - T_N$.

Na Figura 3.7 é apresentada a variação do momento magnético efetivo calculado para as ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ em função do campo magnético aplicado.

Os diagramas de fase magnéticos das ligas $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ são apresentados na Figura 3.8, as temperaturas características são mostradas, como T_N por meio de linhas

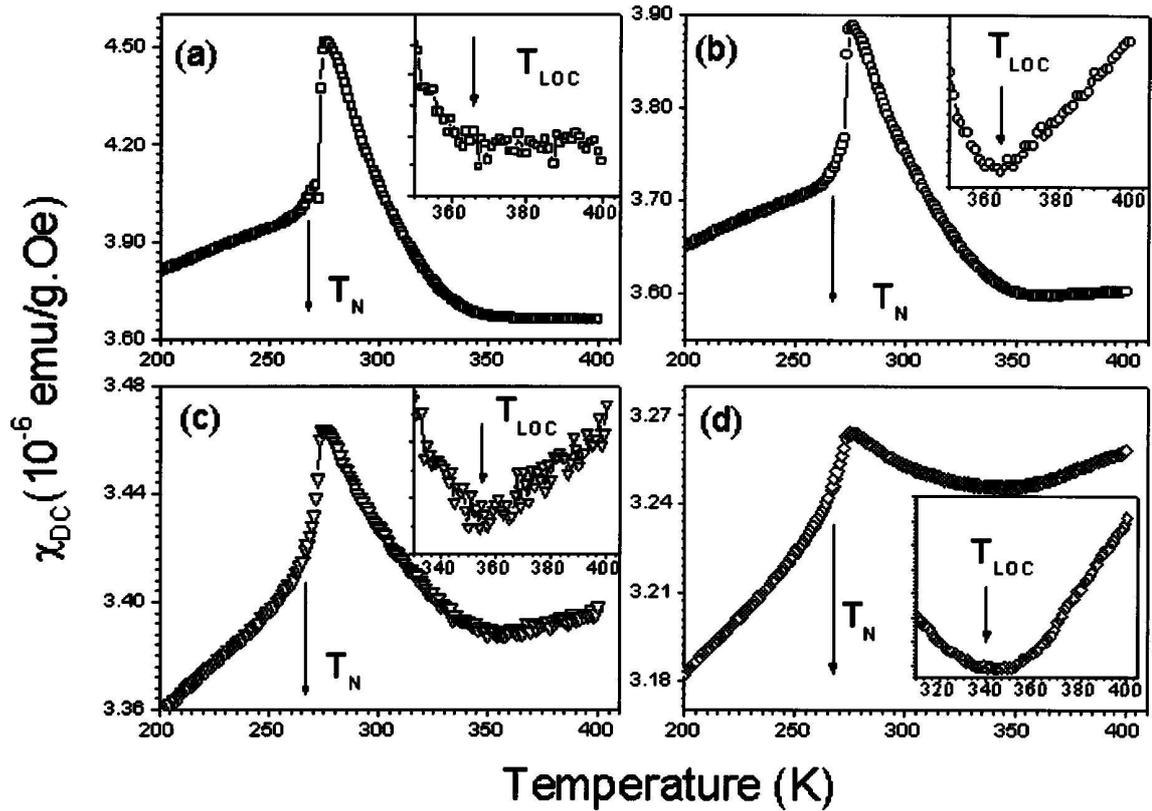


Figura 3.6: Dependência de χ_{DC} da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$, $x = 0,4 \%$, com a temperatura, com campo magnético de a) 0,1 kOe; b) 0,5 kOe; c) 2,0 kOe e d) 5 kOe. No detalhe é mostrada a temperatura na qual cessa o comportamento tipo CW denominada T_{Loc} [99].

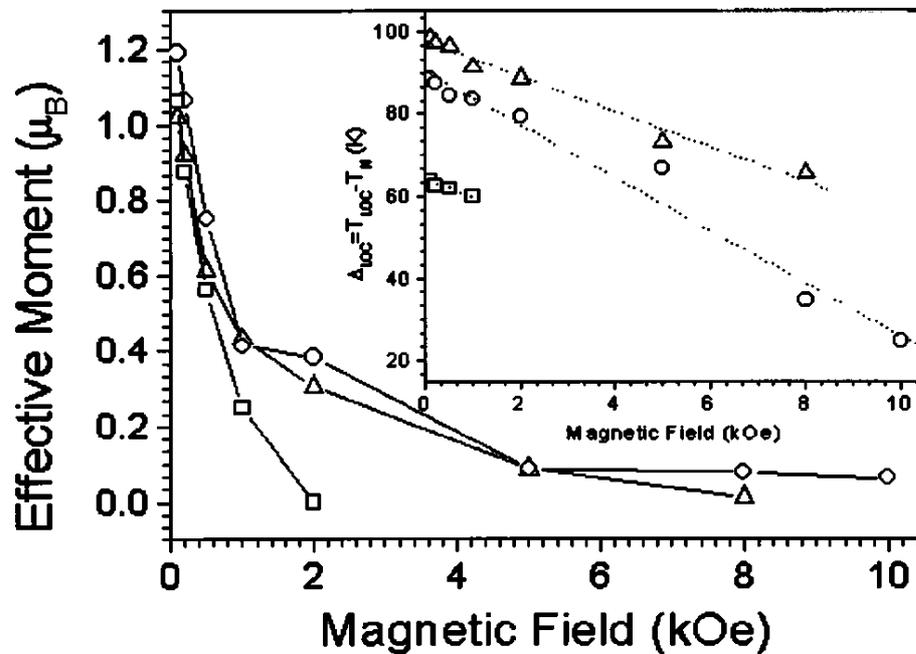


Figura 3.7: Momento magnético efetivo como função do campo magnético aplicado para ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ calculado com ajuste de curva por meio da lei de Curie-Weiss. Em (\square) $x = 0,1\%$; (\circ) $x = 0,2 \%$; (\triangle) $0,4 \%$ [99]. Na gráfico interno é mostrado $T_{Loc} - T_N$ em função do campo aplicado. [99].

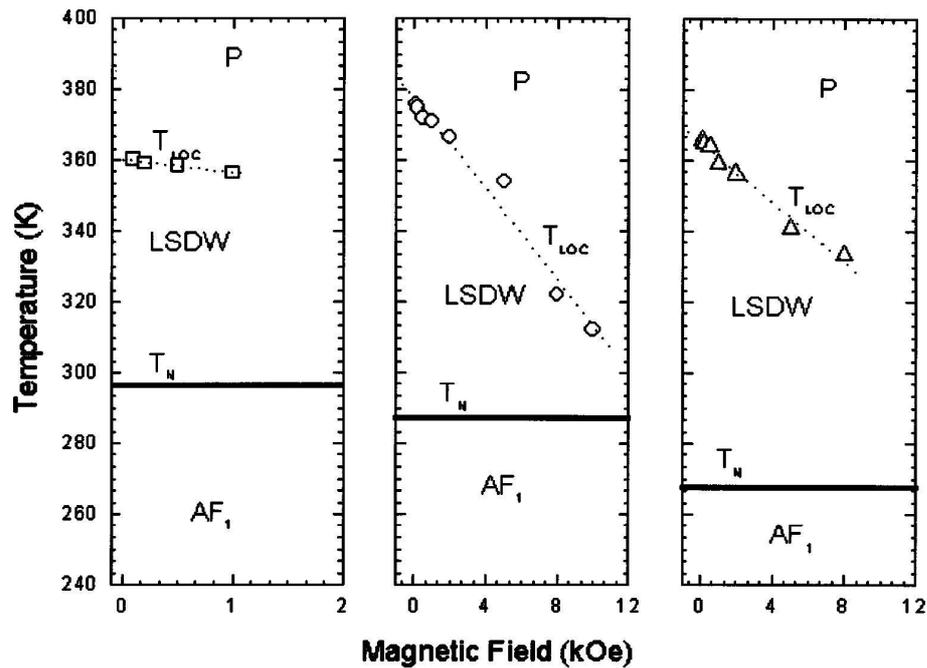


Figura 3.8: Diagrama de fase magnético para as ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$. Cada gráfico refere-se a uma concentração de vanádio. Em (\square) $x = 0,1\%$; (\circ) $x = 0,2\%$; (\triangle) $0,4\%$ [99].

cheias, T_{Loc} para as diferentes concentrações é apresentada por (\square) $x = 0,1\%$; (\circ) $x = 0,2\%$; (\triangle) $x = 0,4\%$.

3.3 Ondas de Densidade de Spin Localizadas - LSDW

Nas ligas diluídas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$, a suscetibilidade magnética apresenta o comportamento tipo Curie-Weiss para concentrações de 0,1 a 0,4 % átomo [58–62, 99]. Tugushev, em 1992 [65], desenvolveu um modelo que considera que a natureza do momento magnético localizado está associada à formação de ondas de densidade de spin localizadas (*local spin density waves* - LSDW) ao redor das impurezas de vanádio. No entanto, esse modelo é limitado a descrever a dependência das LSDW com relação à concentração de defeitos e com a temperatura sem qualquer referência à dependência com campo magnético externo aplicado.

De maneira simplificada, os efeitos de impurezas como vanádio ou manganês em amostras de cromo são tratadas na aproximação de banda rígida [96], cujo resultado é modificar o volume da superfície de Fermi de elétrons, sem modificar sua forma. Esse efeito pode ser medido pela variação do parâmetro de incomensurabilidade δ , que aumenta com a diminuição da densidade eletrônica que ocorre quando é adicionado vanádio. Por sua vez, o valor de δ diminui quando se aumenta a densidade eletrônica ao adicionar manganês. O fenômeno macroscópico resultante das dopagens citadas é a variação linear de T_N em função da concentração de impurezas [96, 100]. O valor previsto teoricamente por Behera e Viswanathan [100] para a variação de T_N na aproximação de banda rígida foi 70 K/% átomo para o vanádio, quando o valor experimental correto é 80 K/% átomo [34]. Enquanto que o valor teórico para a variação de T_N em função de concentração de nióbio foi 80 K/% átomo, quando experimentalmente o valor é 70 K/% átomo. De modo geral o espalhamento dependente de spin e as mudanças provocadas no potencial de Coulomb intra-atômico não são levados em conta na aproximação de banda rígida, pois considera-se apenas os efeitos de modificação da razão elétron-buraco.

As SDW são uma manifestação de um estado coletivo gerado pela formação do par acoplado $e^- - h^+$ (*exciton*), com e^- e h^+ pertencendo a bandas separadas pelo vetor \vec{Q} no espaço recíproco. Esse efeito de aninhamento deve satisfazer a propriedade entre as relações de dispersão $\varepsilon_{e^-} = \varepsilon_{h^+}$ ou, de modo equivalente, $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k} + \vec{Q})$, pois o *exciton* formado somente será estável se a diferença de energia entre os dois estados for menor do que o valor da energia de Coulomb de interação entre e^- e h^+ , pois, os estados eletrônicos envolvidos no aninhamento tornam-se indisponíveis para condução elétrica, uma vez que a carga elétrica total do *exciton* é nula, resultando em um *gap* na banda de condução. A modulação de spin resultante do estado antiferromagnético abre um *gap* na estrutura de

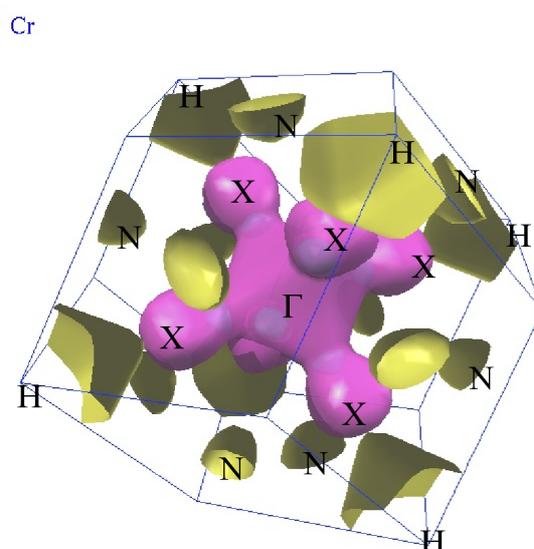


Figura 3.9: Superfície de Fermi do cromo, com as estruturas em X e N atuando como reservatórios de elétrons e de buracos. [101]

bandas, destruindo as porções da superfície de Fermi que fornecem os elétrons e buracos que sofrem aninhamento. Porém, na maioria dos antiferromagnetos com SDW, somente uma parte relativamente pequena da superfície de Fermi é destruída pelo *gap* que se abre na fase antiferromagnética, implicando no aumento de resistividade elétrica ao redor de T_N com diminuição de temperatura, no entanto, sem converter o material em isolante ou semiconductor.

As *electron lenses*³ na posição X e os elipsóides de buracos (*hole pockets*)⁴ no ponto N mostradas na Figura 3.9 atuam como reservatórios de partículas, ou melhor como reservatório de estados. Na presença de defeitos, o reservatório de elétrons propicia um caráter ressonante para o espalhamento de elétrons provocado pelos estados localizados no interior do *gap* antiferromagnético gerados pela presença da impureza [102]. Os elétrons espalhados são provenientes dos octaedros de elétrons centrados no ponto Γ do espaço recíproco. São essas as porções da superfície de Fermi que sofreram superposição devido

³*Electron lenses*: estrutura da superfície de Fermi que atua como reservatório de estados eletrônicos.

⁴*Hole pockets*: estrutura da superfície de Fermi que age como reservatório de estados vacantes.

ao aninhamento que ocorre na transição de fase em T_N , desaparecendo devido ao gap dielétrico resultante do estabelecimento das SDW. O caráter ressonante do espalhamento aumenta a taxa de transição dos elétrons entre os estados do reservatório e do octaedro. Por esse motivo, o excesso de impurezas tende a suprimir a formação do estado SDW, ainda que em casos especiais diminua o valor do parâmetro de incomensurabilidade δ .

Tugushev [65] propôs um modelo no qual se determina quais são as condições gerais para a formação desses estados localizados gerados por impurezas pontuais não-magnéticas em uma matriz antiferromagnética com SDW de um metal de duas bandas e um reservatório de elétrons.

A geração dos estados localizados com polarização de spin é acompanhada pela redistribuição da densidade de spin nas vizinhanças do defeito. Elétrons com spin \uparrow (\downarrow) são empurrados para fora da região com raio $\sim \rho_0$ ao redor da impureza e dentro dessa região predominam elétrons com spin \downarrow (\uparrow). Em distâncias maiores que ρ_0 haverá uma compensação do momento local. O raio médio da região da onda de densidade de spin localizada é dado por:

$$\rho_0 \approx \frac{v_F [1 + (2\pi V_0 N(0))^2]}{4\pi V_0 N(0) |\Delta^t|} \quad (3.5)$$

no qual v_F é a velocidade de Fermi dos elétrons da banda de condução, V_0 é o potencial de espalhamento de elétrons intra-banda, $N(0)$ é a densidade de estados da matriz e Δ^t é o valor em energia do gap que se abre por causa das SDW e caracteriza o parâmetro de ordem dessa fase. No caso de potenciais esféricos de curto alcance a maior contribuição para o potencial de espalhamento V_0 é devida aos elementos de matriz de funções de Wannier de orbitais equivalentes aos que constituem as porções das superfícies de Fermi do reservatório e dos octaedros de elétrons e buracos. No cromo esses segmentos dos octaedros são formados por orbitais $3d$, e o reservatório é formado por extensões consideráveis de orbitais $4s$ e $3p$. Por esse motivo os elétrons dos segmentos congruentes da superfície de

Fermi do cromo serão predominantemente espalhados por elétrons de orbitais $3d$ no caso da impureza de vanádio e por elétrons de orbitais $4d$ para impureza de nióbio. Enquanto que os elétrons do reservatório serão espalhados por elétrons de orbitais $4s-3p$ do vanádio e por elétrons de orbitais $5s-4p$ do nióbio. Esse resultado será utilizado a *posteriori* na interpretação dos efeitos de ancoramento da SDW gerados por oscilações de Friedel e as diferenças decorrentes da dopagem com átomos de vanádio e nióbio.

Como o modelo de Tugushev se baseia em uma teoria fenomenológica e utiliza potenciais de espalhamento e potenciais termodinâmicos genéricos, os resultados não são associados à natureza particular do defeito e a sua validade é limitada a condição de o comprimento de ação do potencial elétron-impureza $V(\vec{r})$, seja menor do que o comprimento de congruência do par elétron-buraco, dado por $\zeta = v_F/\Delta^t$. A geometria complexa da superfície de Fermi do cromo dificulta o cálculo de ζ .

A incorporação de defeitos leva a uma redistribuição auto-consistente das densidades de carga e de spins nas suas vizinhanças. Como conseqüência, tem-se o rearranjo local da SDW. Esse rearranjo manifesta-se com a formação de uma região com ordenamento magnético ao redor do defeito, próximo de T_N e em uma escala da ordem do comprimento de correlação do parâmetro de ordem $\zeta \geq a$, onde a é a distância interatômica.

A temperatura T_{Loc} é definida como aquela em que se formam os estados localizados, geradores do ordenamento de curto alcance, sendo superior à temperatura da transição volumétrica da amostra, $T_{Loc} > T_N$. Uma estimativa do valor de T_{Loc} pode ser

obtida por meio de:

$$T_{Loc} - T_N \approx \frac{F_1^2}{k_B} \tag{3.6}$$

na qual F_1 é um dos coeficientes da expansão de expoentes pares na qual se escreve o potencial termodinâmico da formação do parâmetro de ordem Δ^t . O coeficiente F_1 é deduzido em uma aproximação que leva em conta um potencial de interação da impureza

do tipo função- δ , sendo escrito explicitamente como:

$$F_1 = \frac{2\pi V N(0)}{[1 + (2\pi V N(0))^2]^2} \{2\phi_1 + \phi_0 2\pi V N(0) [3 + (2\pi V N(0))]\} \quad (3.7)$$

no qual V é o potencial do defeito não-magnético, ϕ_1 é o termo de primeira ordem da expansão para determinação da variação local de densidade eletrônica $\delta n(\vec{r})$ no estado incommensurável e ϕ_0 é um termo que depende exclusivamente dos coeficientes da expansão que define o funcional de energia livre Ω_1 ⁵ que está associado à interação de curto alcance da impureza que é escrito na forma de uma expansão de Ginzburg-Landau nas proximidades de T_N .

O momento magnético gerado pelo defeito perto da transição pode ser calculado por meio de:

$$M = 2F_1 \mu_B N(0) \Delta^t(0) \quad (3.8)$$

onde μ_B é um magneton de Bohr. Admite-se que as ondas de densidade de spin localizadas - LSDW existem desde temperaturas inferiores a T_N , porém não se manifestam por estarem *congeladas* na matriz da SDW, que é um arranjo com parâmetro de ordem de longo alcance. Quando o sistema atinge T_N esse parâmetro de ordem de longo alcance é destruído e as LSDW estão livres para orientarem seus momentos magnéticos paralelos ao campo magnético aplicado, gerando um crescimento abrupto no valor da suscetibilidade até a temperatura T_{CW} definida como a temperatura de maior valor em χ_{DC} na região de comportamento tipo CW. A partir de T_{CW} , χ_{DC} decai com um comportamento tipo CW até T_{Loc} , que nos trabalhos experimentais é definida como a temperatura do ponto de inflexão de χ_{DC} da região em que ocorre o comportamento tipo CW [59–61,99], acima dessa temperatura as LSDW são suprimidas pelas flutuações térmicas e o sistema apresenta o comportamento típico da suscetibilidade paramagnética de Pauli. Esse comportamento

⁵Na notação de Tugushev [65] o funcional de energia livre é escrito na forma $\Omega(\Delta^t, \mu) = \Omega_1 + \Omega_2$, na qual Ω_1 é o termo de curto alcance e Ω_2 envolve as interações de longo alcance.

foi verificado no sistema $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ [59–61, 99] exatamente como previsto pelo modelo, com variação abrupta de χ_{DC} . Porém, a dependência do comportamento tipo CW em função do campo magnético aplicado não é descrito por esse modelo.

O estudo da ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ foi motivado como parte do estudo sistemático da formação das LSDW nas ligas de cromo realizado pelo nosso grupo. Os nossos resultados demonstraram a existência de momentos magnéticos localizados nesse sistema.

Desde o início dessa tese havia convicção de que não bastaria observar e descrever resultados para o sistema $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$. A intenção era avançar na compreensão da natureza desse fenômeno. Para tal haveríamos de determinar o agente gerador do potencial de ancoramento das SDW, pois as ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ também manifestam o comportamento tipo Curie-Weiss na fase paramagnética do cromo, apresentando dependência com a concentração da impureza, com a temperatura e com o campo magnético aplicado. No entanto há diferenças importantes entre os resultados das ligas $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ e $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$.

3.4 Suscetibilidade Magnética do Sistema $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$

As amostras policristalinas utilizadas nesse trabalho foram preparadas por fusão no forno a arco voltaico mostrado na Figura 3.10. Utilizamos grãos de cromo de alta pureza (99,9999%) e pó de nióbio (99,99%). Para garantir a homogeneidade das amostras, manipulávamos material em quantidades pequenas para que todo o volume da amostra se fundisse e entrasse em ebulição. No processo de produção eram feitas 5 ou 6 fusões da mesma peça. Como não havia controle específico da temperatura de fusão, o que se fazia era manter a corrente elétrica de fusão constante para todas as amostras. Foram fundidas amostras de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ com $x = 0,00\%$; $0,028\%$; $0,04\%$; $0,13\%$; $0,2\%$; $0,23\%$;



Figura 3.10: Forno de fusão a arco voltaico utilizado na preparação de ligas de cromo no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo. O material a ser fundido é introduzido na câmara de vidro. Nesse espaço faz-se a purga do oxigênio com a inserção de argônio para evitar a oxidação da amostr. O circuito de vácuo, não mostrado na figura, é um dos fatores determinantes da qualidade da fusão.

0,3%; 0,35%; 0,43%; 0,6%; 0,7%; 0,85%; 1,05%; 1,4%; 2,0%; 3,0%; 3,5%. O percentual corresponde ao número relativo de átomos de nióbio e não à massa.

Um dos objetivos dessa tese foi confirmar o diagrama de fase $T_N \times$ concentração e determinar a fronteira da fase T_{SF} inexistente na literatura, das ligas $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$.

Para confirmar os valores de concentração de nióbio, algumas amostras foram enviadas para análise por meio de testes de espectrometria de emissão ótica com plasma induzido [103], realizado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. As amostras testadas por esse método foram aquelas com concentração $x = 0,04\%$; $0,13\%$; $0,35\%$; $0,43\%$ e $0,85\%$. As amostras com $x = 0,00\%$; $0,23\%$; $0,3\%$; $0,6\%$; $0,7\%$; $1,0\%$; $1,4\%$; $2,0\%$; $3,0\%$ e $3,5\%$ foram determinadas apenas pelas concentrações iniciais de cromo e nióbio, determinadas pela massa dos componentes

em uma balança de precisão com 4 dígitos significativos, que denominamos método da concentração nominal.

3.4.1 Medidas Magnéticas e de Transporte

A temperatura da transição antiferromagnética, T_N foi determinada por meio de medidas de suscetibilidade magnética AC realizadas no equipamento PPMS 6000 (*Physical Properties Measurement System, Quantum Design Corporation*). O PPMS é uma estação experimental que consiste de um *dewar* para realização de experimentos no qual o usuário tem o controle de temperatura de 4,2 K até 400 K com taxas de variação de 0,01 a 12 K/min, e o controle de campo magnético de 0 até ± 9 kOe. A *Quantum Design* fornece *kits* para a execução de medidas de transporte AC e DC, capacidade térmica, medidas magnéticas com campos magnéticos ultra-baixos, medidas de susceptibilidade AC e DC, etc. No entanto a principal característica do PPMS é permitir ao experimentalista desenvolver equipamentos e programas de computador para realização de medidas específicas.

Na execução dos nossos experimentos utilizamos o módulo de medidas AC (*AC Measurement System - ACMS*), na Figura 3.11 é mostrado um esboço deste dispositivo. O módulo de medida AC é constituído por bobinas de cobre, em um arranjo concêntrico que contém, a partir da região mais interna para a mais externa, as bobinas de detecção, a bobina de excitação, e a bobina de compensação. Nas medidas AC, a amostra é posicionada em uma região com 7,7 mm de diâmetro, no interior do conjunto de bobinas.

A bobina de excitação pode gerar campo magnético AC com frequência de 10 Hz a 10 kHz com magnitude de até ± 10 Oe.

As bobinas de detecção, são localizadas na região circunscrita pela bobina

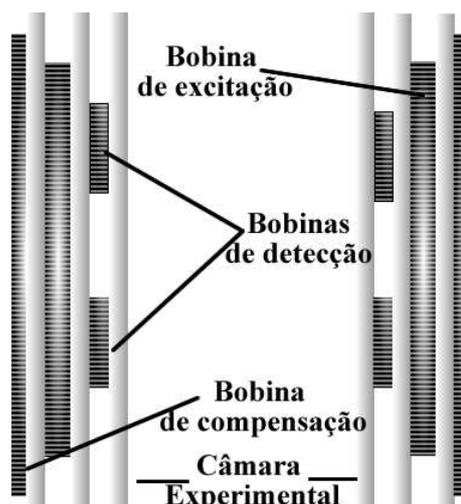


Figura 3.11: Esboço da configuração do módulo de medida AC do PPMS, com a posição relativa das bobinas, de detecção, excitação e compensação. A região de posicionamento da amostra é no centro da câmara experimental.

de excitação e são arranjadas de modo a formarem um gradiômetro de primeira ordem, que permite o isolamento de sinais de fontes que apresentam campo magnético uniforme. Essa configuração utiliza duas bobinas de cobre com enrolamento em sentidos contrários, conectadas em série, centradas no mesmo eixo e separadas por alguns centímetros. Durante a medida AC, é aplicado um campo magnético alternando, com a amostra sendo posicionada no centro de cada uma das bobinas. A detecção efetuada por essas bobinas determina como o campo magnético é alterado pela presença da amostra. A bobina de compensação é situada na região externa à bobina de excitação. A bobina de compensação e a bobina de excitação são enroladas em sentidos contrários e recebem o mesmo sinal elétrico de excitação. Forma-se um campo magnético médio dentro da região experimental, porém foram dessa região os campos magnéticos gerados pelas duas bobinas tendem a se cancelar, de modo a não interagirem com materiais que se encontram fora da região experimental diminuindo a interferência externa.

O resfriamento da amostra é efetuado por sopro de vapor de hélio na região externa à câmara experimental diminuindo a temperatura da sua parede e por contato

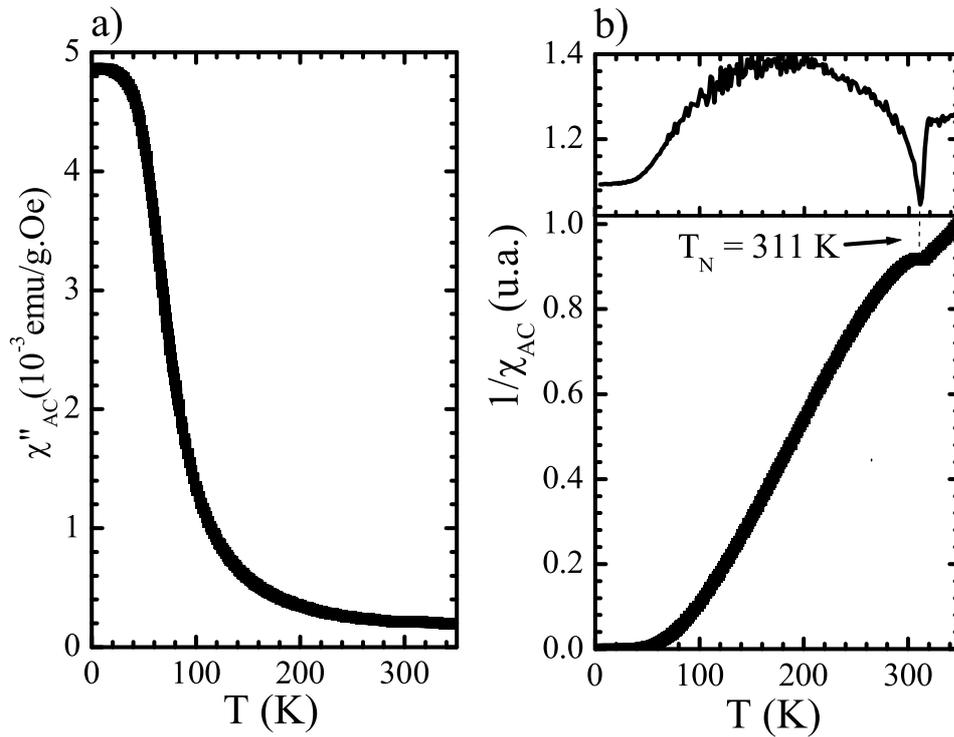


Figura 3.12: a) Componente χ''_{AC} da suscetibilidade magnética de uma amostra de cromo puro, em b) resultado de $\frac{1}{\chi'}$ em unidade arbitrárias para o cromo puro, no detalhe é mostrado $\frac{d\chi_{AC}}{dT}$ determinando T_N no ponto de mínimo. [59, 99, 104–106]

(dedo frio) a amostra é resfriada. Para a elevação da temperatura da amostra são combinados o aquecimento da base onde a mesma está fixada com o aquecimento do vapor de hélio que flui para a região experimental de modo a gerar um aquecimento uniforme, minimizando os gradientes térmicos.

Na execução dos nossos experimentos utilizamos campo magnético AC de 10 Oe e frequência de 100 Hz, e obtivemos χ'_{AC} e o sinal em quadratura χ''_{AC} da suscetibilidade que, em amostras condutoras, estão associadas respectivamente à componente indutiva e resistiva de χ_{AC} . De Faria *et al.* [104, 105] mostraram que $1/\chi''$ é proporcional à resistividade elétrica da amostra, de Oliveira *et al.* [59, 60] utilizaram esse método para determinar a concentração de vanádio das amostras de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$, como foi mostrado nas Figuras 3.3 e 3.4. Na Figura 3.12 a) é mostrado o resultado do sinal em quadratura

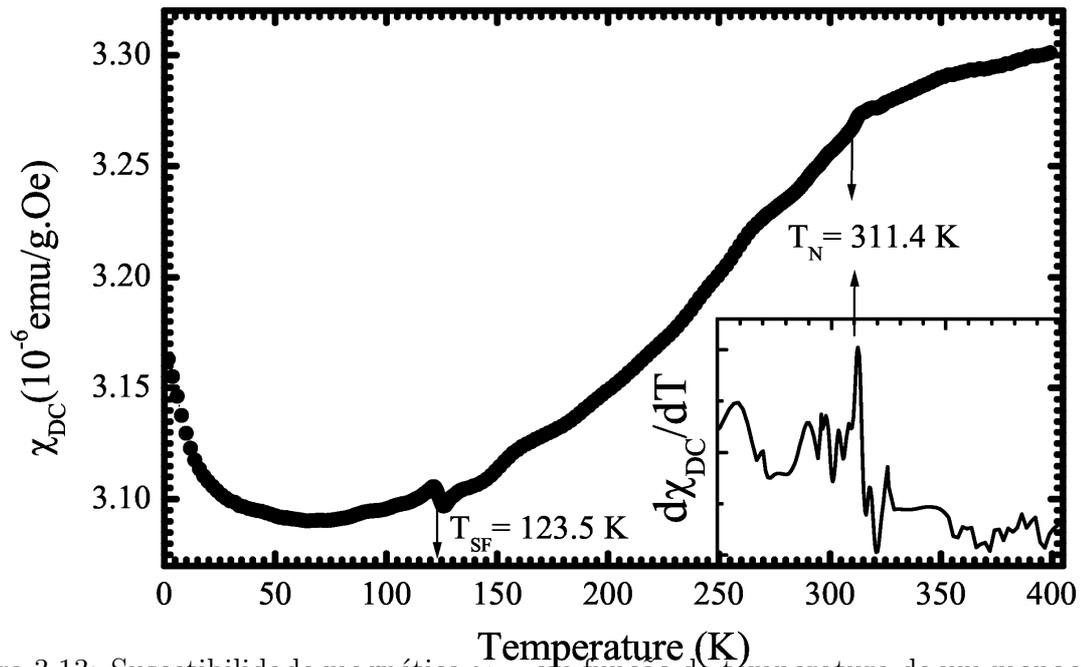


Figura 3.13: Suscetibilidade magnética χ_{DC} em função da temperatura de um monocristal de cromo puro determinada com campo magnético de 500 Oe paralelo à direção (100). As setas indicam T_{SF} e T_N . No *inset* $\frac{d\chi_{DC}}{dT}$ sendo o ponto de inflexão da derivada definindo a transição de fase em $T_N = 311.4$ K. [29]

da suscetibilidade magnética AC χ_{AC} de uma amostra de cromo puro em função da temperatura, em b) é apresentado o recíproco $1/\chi_{AC}$ e no detalhe da figura é mostrada a sua derivada, utilizada para a determinação de $T_N = 311,4$ K.

Na Figura 3.13 é mostrado o resultado de χ_{DC} de um monocristal de cromo puro, obtido com $H = 500$ Oe. A determinação de T_N nestas medidas se faz por meio da derivada $\frac{d\chi_{DC}}{dT}$, com o degrau correspondendo ao ponto da transição.

A transição de Néel observada em nossas amostras são estreitas, indicando que estas tinham boa qualidade e homogeneidade, pois caso contrário, haveria uma distribuição de concentrações e conseqüente alargamento transição da amostra.

Os valores de suscetibilidade DC, $\chi_{DC} = \frac{M}{H}$, foram calculados a partir de dados de magnetização coletados com medidas executadas em um MPMS-5S (*Magnetic Properties Measurement System, Quantum Design Corporation*), com medidas de extração em

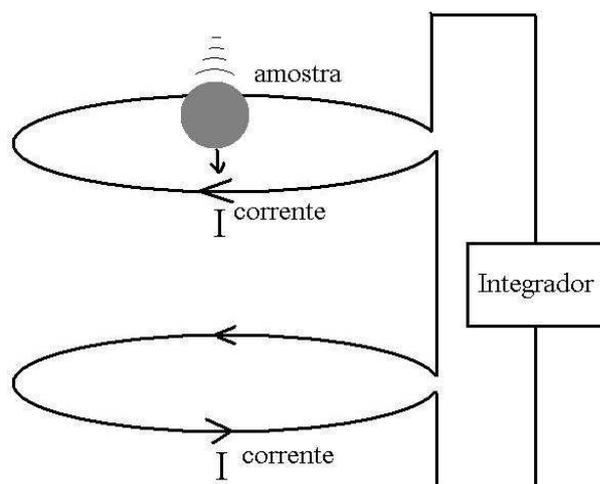


Figura 3.14: Diagrama esquemático de um magnetômetro de extração composto por um gradiômetro de segunda ordem.

um gradiômetro de segunda ordem e sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*).

Um magnetômetro de extração realiza medidas de momento magnético deslocando a amostra através de bobinas de detecção, gerando variações no fluxo do campo de indução magnética. Por meio da integração do sinal da tensão induzida pela variação de fluxo magnético entre os instantes em que a amostra encontra-se fora das bobinas detectoras e entre elas calcula-se o seu momento magnético. O diagrama do magnetômetro de extração pode ser visto na Figura 3.14. Usualmente, a configuração usada para as bobinas de detecção no magnetômetro de extração é a de simetria axial, com duas bobinas enroladas em série e em oposição, com o objetivo de cancelar contribuições externas não oriundas da amostra. Normalmente este tipo de magnetômetro apresenta média sensibilidade (10^{-4} emu) sendo usado principalmente para amostras que possuem forte magnetização. A adição de um elemento SQUID como detector aumenta a sensibilidade da medida para momentos de até 10^{-7} emu.

O princípio de operação dos sensores SQUID é baseado no efeito Josephson e

na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. Experimentalmente, o efeito Josephson se caracteriza por uma corrente crítica abaixo da qual os pares de Cooper (ou elétrons individuais) atravessam por tunelamento uma junção formada por materiais supercondutores e normal (não supercondutor). No estado supercondutor, a junção apresenta resistência nula, conseqüentemente, mesmo quando polarizada por uma corrente elétrica, a tensão verificada nos seus terminais é nula. Para um valor de corrente maior que a corrente crítica, a junção transita para o estado normal, e detecta-se um nível de tensão não nulo. A corrente crítica é função do fluxo magnético aplicado, $\phi = n\phi_0$, apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de fluxo $\phi_0 = h/2e$, onde h é a constante de Planck e e é a carga do elétron. Assim, a medida da variação da corrente crítica pela tensão nos terminais da junção permite determinar a variação de fluxo que atravessa o dispositivo com alta resolução. A variação de fluxo magnético medida pela bobinas detectoras é então transmitida ao sensor SQUID por meio de um transformador de fluxo. A variação da corrente crítica é convertida em oscilação de tensão, que pode ser determinada experimentalmente com boa precisão, resultando em medidas magnéticas de alta resolução.

As medidas realizadas com as amostra de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ foram realizadas com curso da amostra de 6 cm dentro da câmara experimental. Os valores de magnetização apresentados nesse trabalho são o resultado da média de duas medidas. O ciclo de medidas seguiu o seguinte protocolo de a) resfriar a amostra sem aplicação de campo magnético, esperar a estabilização da temperatura, b) aplicar campo com amostra em 5 K, c) efetuar as medidas de magnetização aquecendo a amostra a taxa de 2 K/min com campo magnético aplicado até 400 K. Esse procedimento é denominado *Zero Field Cooling* (ZFC). O processo denominado *Field Cooling* (FC) consiste em medir a magnetização resfriando

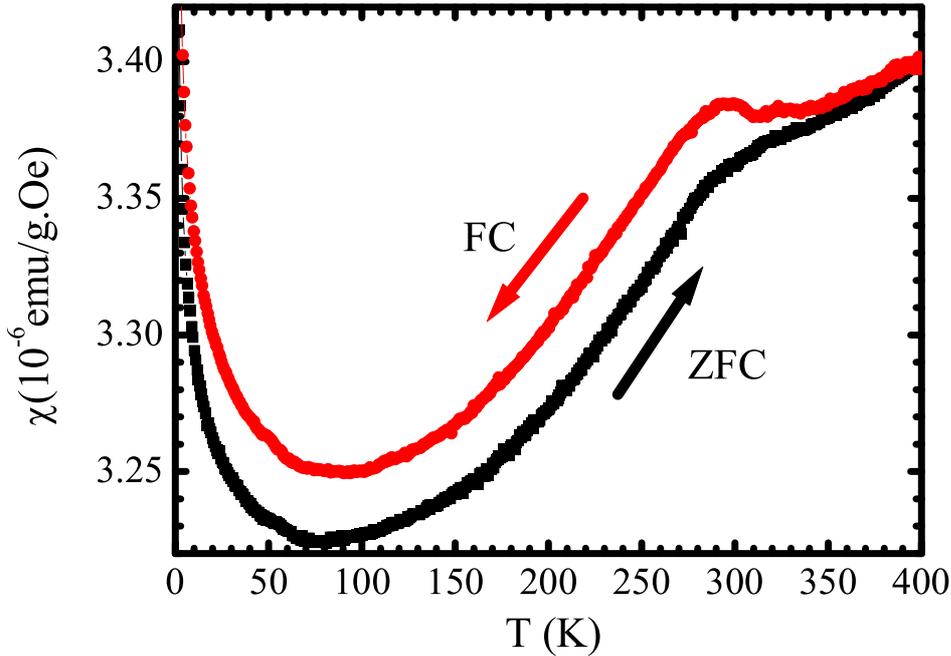


Figura 3.15: Suscetibilidade magnética χ_{DC} versus temperatura da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ com $x = 0,6$ átomo % nióbio, com campo magnético de 500 Oe e taxa de variação de temperatura de 2 K/min. As setas indicam a direção de variação de temperatura nos processos ZFC e FC.

a amostra a mesma taxa e com o mesmo campo magnético aplicado. O ciclo completo é mostrado na Figura 3.15.

Para evitar efeitos associados a história magnética das amostras, entre cada ciclo de medidas, as mesmas eram aquecidas até a temperatura de 400 K sem campo magnético aplicado.

Conforme é mostrado na Figura 3.16, os valores de T_{SF} foram determinados por meio da derivada da curva obtida na medidas de χ_{DC} . Na região associada à transição *spin-flip*. Como proposto por de Oliveira *et al.* [107,108] o ponto de máximo da derivada equivale ao ponto de inflexão da suscetibilidade. Esse ponto foi tomado como a temperatura da transição *spin-flip*. Na construção do diagrama T_{SF} versus concentração, utilizamos o conjunto de mostras com $x = 0,0\%$; $0,04\%$; $0,13\%$; $0,23\%$; $0,3\%$; $0,35\%$; $0,43\%$; $0,6\%$; $0,7\%$.

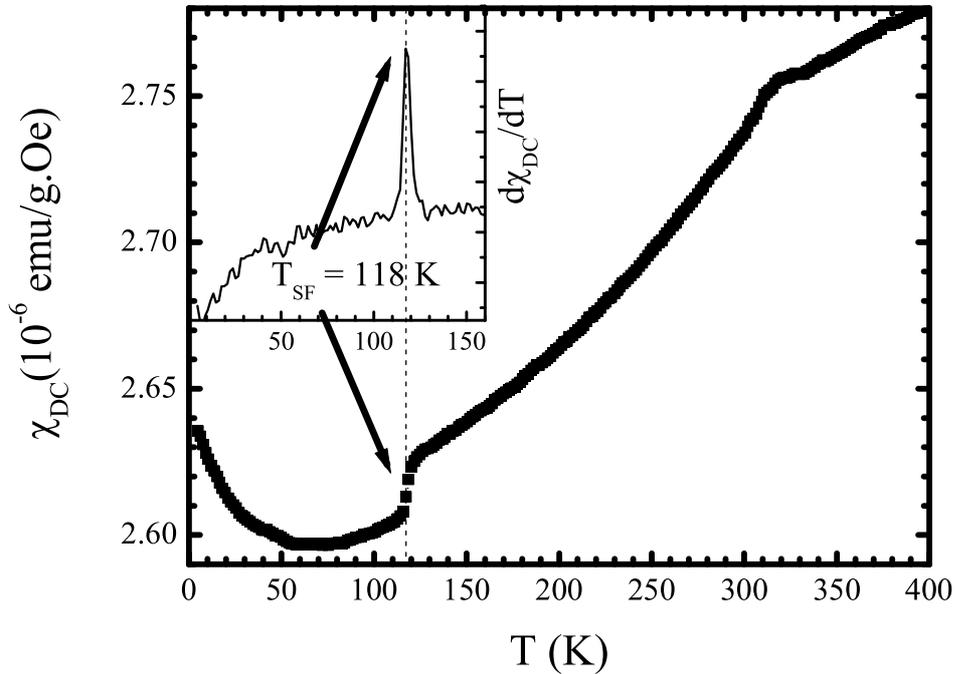


Figura 3.16: Suscetibilidade magnética χ_{DC} amostra 0,04 átomo % nióbio, com campo magnético de 20 kOe em processo de *field cooling*. A temperatura $T_{SF} = 118$ K da transição *spin-flip* é determinada pelo pico da derivada $\frac{d\chi_{DC}}{dT}$ mostrada no quadro em detalhe.

No estudo da formação de momentos localizados usamos as amostras com concentração $x = 0,0\%$; $0,04\%$; $0,13\%$; $0,23\%$; $0,3\%$; $0,35\%$; $0,43\%$; $0,6\%$; $0,7\%$; $0,85\%$; $1,05\%$; $1,4\%$; $2,0\%$; $3,0\%$. A determinação da temperatura de supressão dos estados localizados, denominada T_{Loc} , conforme é mostrado na Figura 3.17 a) com a ampliação no quadro em detalhe em b), é aquela em que o comportamento tipo CW desaparece, associado ao ponto de mínimo da curva χ_{DC} na fase paramagnética. No entanto, optamos pelo ponto em que ocorre a inflexão na curva de suscetibilidade, determinado pelo ponto de mínimo da derivada, pois as amostras apresentaram comportamentos distintos na fase paramagnética sendo difícil determinar T_{Loc} do modo usual. Porém, todas as amostras apresentaram o ponto de inflexão muito claramente. Acreditamos não haver qualquer

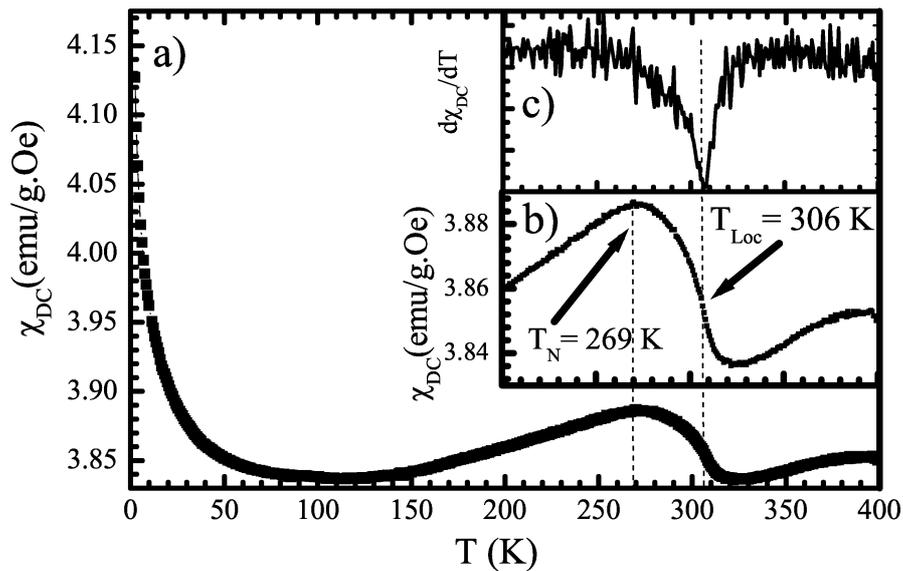


Figura 3.17: a) Suscetibilidade magnética χ_{DC} em função da temperatura da amostra 0,7 átomo % nióbio, no processo de FC, com campo magnético aplicado de 500 Oe. b) Ampliação da curva χ_{DC} na faixa de temperatura de manifestação do comportamento tipo CW. c) Derivada $d\chi_{DC}/dT$, cujo ponto de mínimo determina T_{Loc} [63].

perda de generalidade por optarmos por outro critério para determinarmos T_{Loc} , pois a inflexão indica a mudança de comportamento físico do sistema em questão, o início do colapso dos estados localizados com o aumento da temperatura. Na Figura 3.17 c) é apresentada a derivada de χ_{DC} e seu ponto de mínimo determinando o ponto de inflexão da curva nessa faixa de temperatura.

3.5 Resultados Obtidos com as Amostras $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$

Como foi descrito na Seção 3.4, utilizamos o total de 17 amostras na investigação das ligas de $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$. No entanto, algumas amostras possuem valores de concentração muito próximos entre si, ocasionado pequenas diferenças nos valores das propriedades físicas de interesse, bem como nenhuma variação qualitativa em tais propriedades. Assim, optamos por apresentar as curvas completas apenas das amostras mais

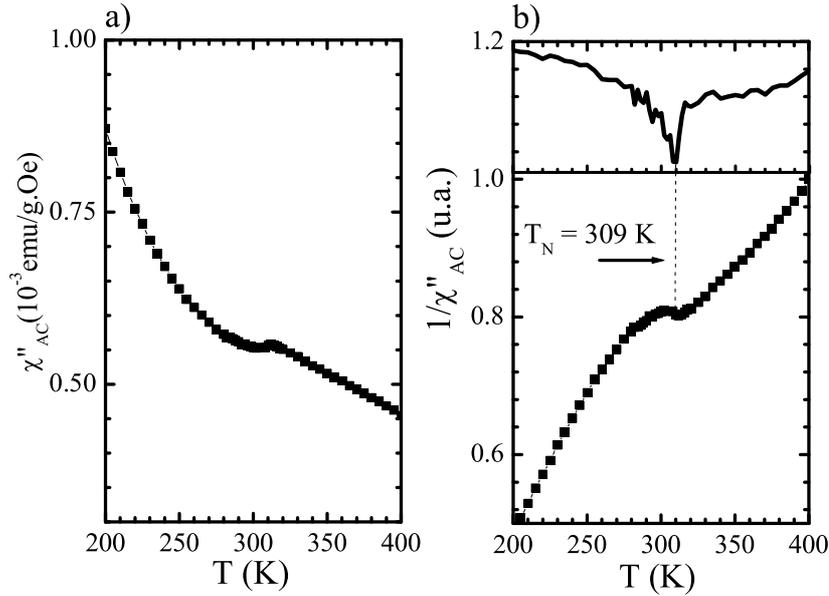


Figura 3.18: a) Componente χ''_{AC} da suscetibilidade magnética da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ $x = 0,028$ átomo % nióbio. b) Resultado de $\frac{1}{\chi''}$ em unidade arbitrárias. No detalhe é mostrado $\frac{d\chi''_{DC}}{dT}$ determinando $T_N = 309$ K.

significativas e o conjunto completo dos dados na forma de tabelas e gráficos. Nas subseções seguintes apresentaremos os gráficos com as curvas das amostras com $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 0,028$ átomo % nióbio; 0,04 át. % ; 0,35 át. %; 0,7 át. %; 0,85 át. %; 1,05 át. % e 3,0 át. %.

3.5.1 Dados da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 0,028\%$ átomo

Na Figura 3.18 a), são apresentados os resultados de χ_{AC} obtidos com a amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 0,028\%$ átomo. Os dados apresentados na parte inferior da Figura 3.18 b) são calculados como o recíproco de χ''_{AC} e na parte superior a sua derivada. Estes dados serviram para determinarmos a temperatura da transição antiferromagnética da amostra, em $T_N = 309$ K. A boa homogeneidade da amostra é atestada por meio da largura da transição. A concentração de nióbio desta amostra foi determinada por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido.

Na Figura 3.19 temos os resultados das medidas de χ_{DC} . Os diferentes gráficos,

a), b), c), d), e) e f) apresentam χ_{DC} para os campos magnéticos aplicados, 100 Oe, 500 Oe, 1 kOe, 5 kOe, 10 kOe e 20 kOe, respectivamente. Em preto são apresentados os dados das medidas realizadas com o procedimento *zero field cooling* - ZFC e em vermelho o procedimento *field cooling* - FC.

Na Figura 3.19 a) observa-se $T_N = 309$ K e $T_{SF} = 119$ K. Acima de $T_{CW} = 319$ K até 348 K ocorre o decréscimo nos valores de χ_{DC} ocasionado pela diminuição na amplitude das LSDW induzida por flutuações térmicas. A partir de 348 K até 400 K a suscetibilidade volta a crescer passando a predominar o comportamento paramagnético eletrônico.

Na medida de χ_{DC} no processo FC observa-se a irreversibilidade no processo de resfriamento iniciando-se em 400 K. Essa irreversibilidade é explicada se considerarmos que no processo ZFC inicialmente os momentos magnéticos das ondas de densidade de spin localizadas estão aleatoriamente ordenados e ancorados na SDW. No processo FC a amostra está submetida a campo magnético ainda na fase paramagnética, de modo que os momentos magnéticos localizados se orientam antes da amostra passar para o estado SDW implicando em um aumento do valor de χ_{DC} em comparação com o valor no processo ZFC.

Nas curvas apresentadas nos gráficos b), c), d), e) e f) da Figura 3.19, observamos a supressão do comportamento tipo Curie-Weiss e da irreversibilidade das curvas ZFC e FC por aplicação de campo magnético, ocorrendo o colapso das curvas com campo magnético aplicado de 1 kOe. Com campo magnético ≥ 1 kOe com exceção dos valores de T_{SF} e T_N a amostra apresenta as mesmas características do cromo puro.

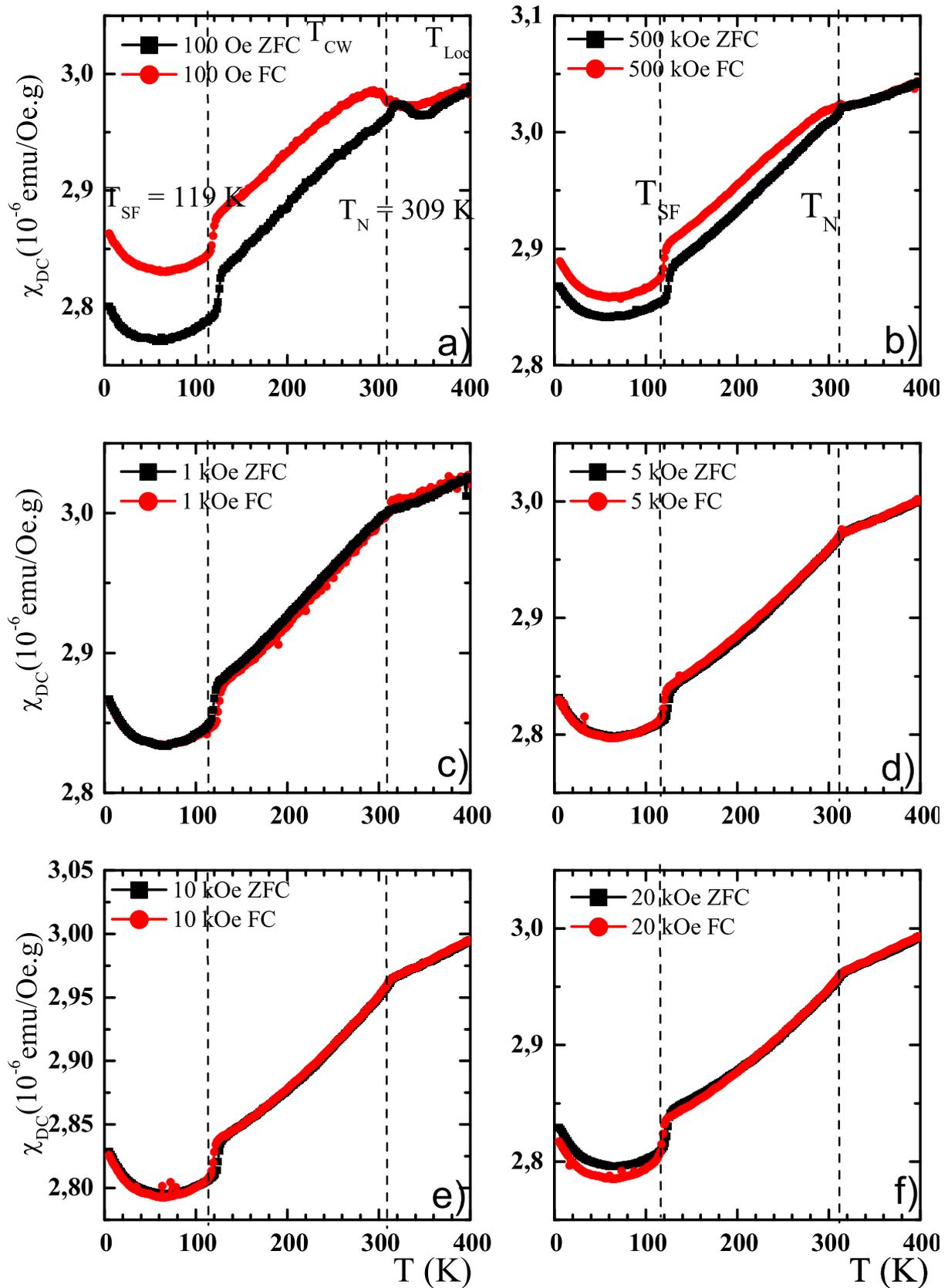


Figura 3.19: Suscetibilidade magnética χ_{DC} em função da temperatura da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 0,028$ átomo % Nb, $T_N = 309$ K, $T_{SF} = 119$ K, $T_{CW} = 290$ K, $T_{Loc} = 309$ K. Campo magnético aplicado a) $H = 100$ Oe, b) $H = 500$ Oe, c) $H = 1$ kOe, d) $H = 5$ kOe, e) $H = 10$ kOe, f) $H = 20$ kOe.

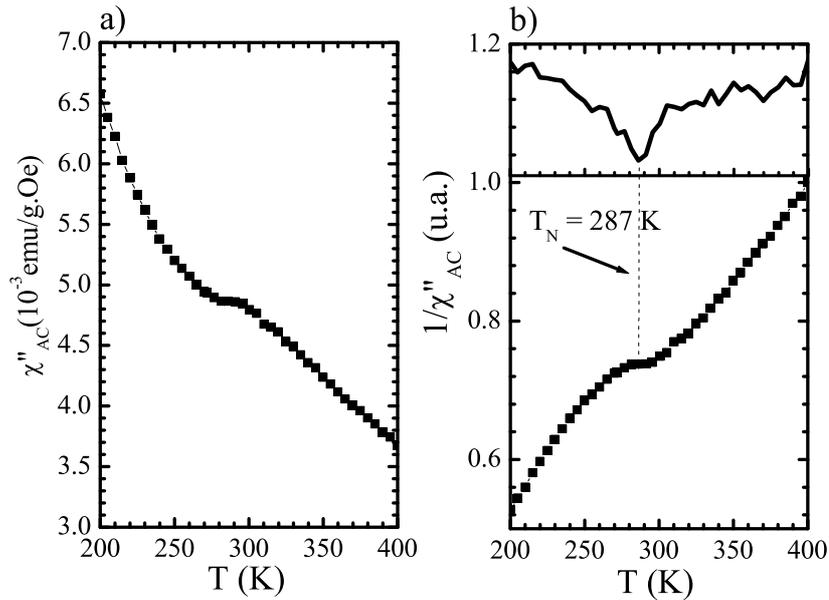


Figura 3.20: a) Componente χ''_{AC} da suscetibilidade magnética da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ $x = 0,35$ átomo % nióbio. b) Resultado de $\frac{1}{\chi''}$ em unidade arbitrárias. No detalhe é mostrado $\frac{d\chi_{DC}}{dT}$ determinando $T_N = 287$ K.

3.5.2 Dados da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 0,35\%$ átomo

Na Figura 3.20 a), são apresentados os resultados de χ_{AC} obtidos com a amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 0,35\%$ átomo. Esta amostra apresentou $T_N = 287$ K e $T_{SF} = 119$ K. A concentração de nióbio foi determinada por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido.

Na Figura 3.21 temos os resultados das medidas de χ_{DC} . Os diferentes gráficos, a), b), c), d), e) e f) contém dados coletados com campos magnéticos aplicados, 100 Oe, 500 Oe, 1 kOe, 5 kOe, 10 kOe e 20 kOe, respectivamente.

Na Figura 3.21 a), as medidas em 100 Oe com o procedimento ZFC entre 5 K e 400 K. Na faixa de temperatura entre 5 K e 319 K se tem o comportamento normal do cromo. A partir desta temperatura percebe-se com pequena intensidade o comportamento tipo Curie-Weiss, sendo difícil determinar T_{Loc} na curva ZFC.

Na curva FC apresentada em pontos vermelhos, temos a irreversibilidade no

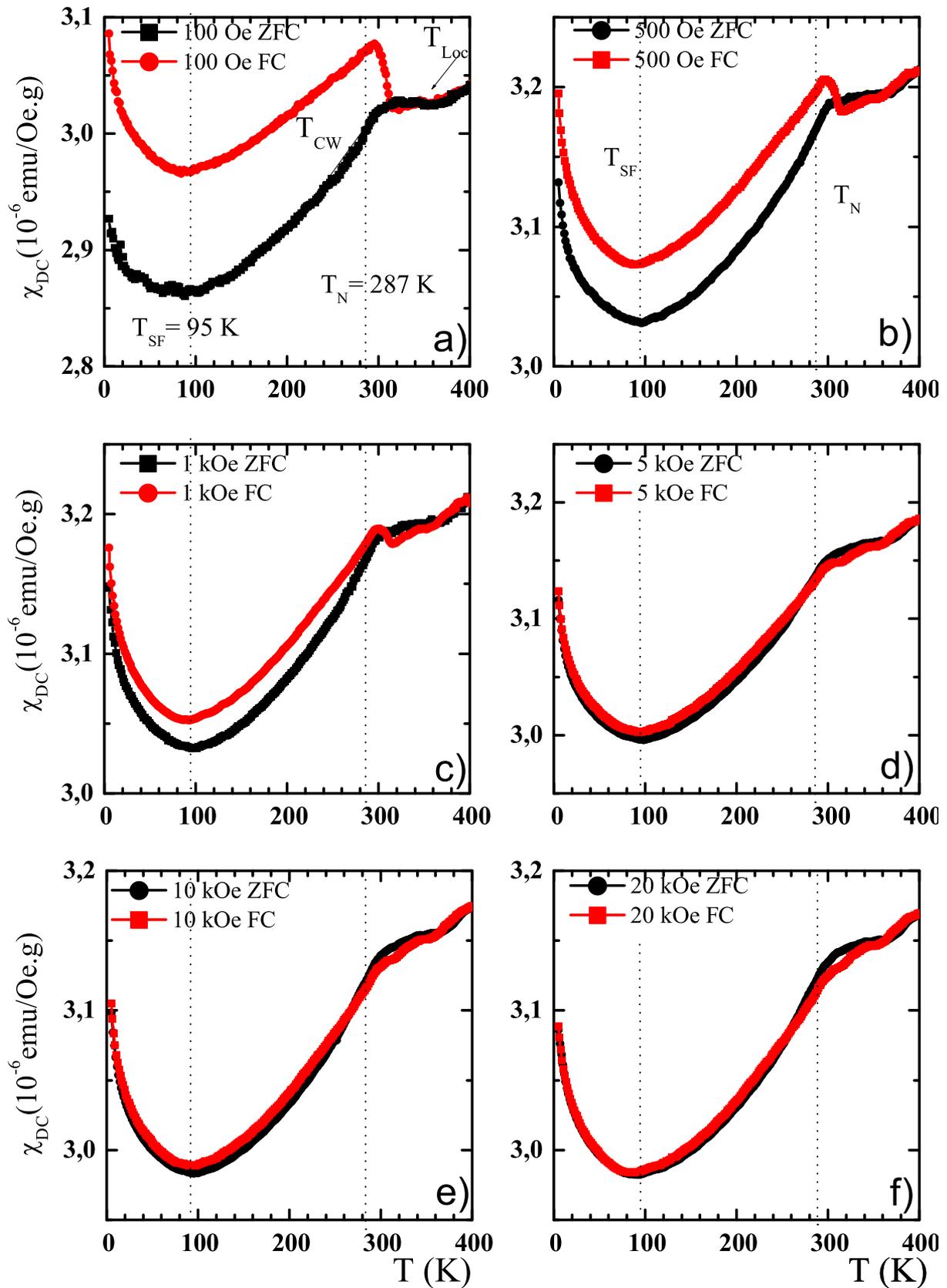


Figura 3.21: Suscetibilidade magnética χ_{DC} em função da temperatura, da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 0,35$ átomo % Nb, $T_N = 287$ K, $T_{SF} = 95$ K, $T_{CW} = 295$ K, $T_{Loc} = 309$ K. Campo magnético aplicado a) $H = 100$ Oe, b) $H = 500$ Oe, c) $H = 1$ kOe, d) $H = 5$ kOe, e) $H = 10$ kOe, f) $H = 20$ kOe.

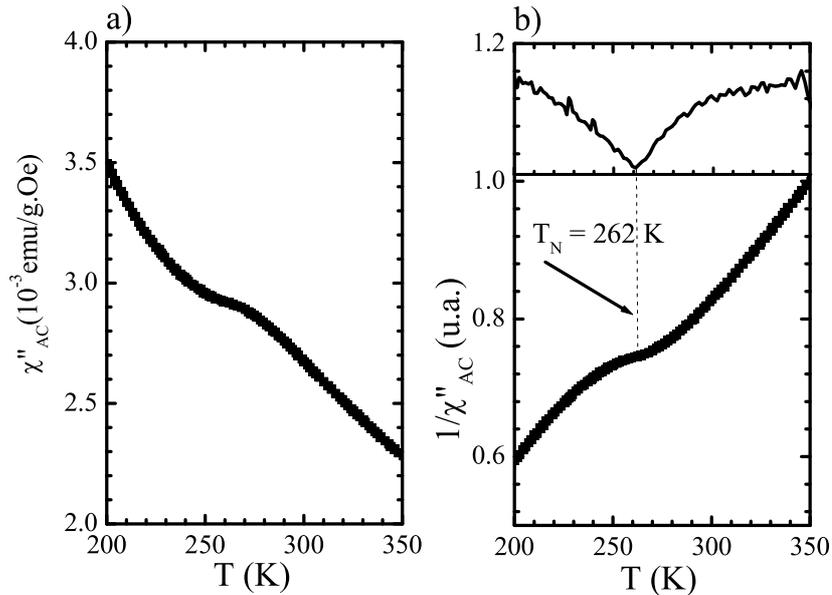


Figura 3.22: a) Componente χ''_{AC} da suscetibilidade magnética da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ $x = 0,7$ átomo % nióbio. b) Resultado de $\frac{1}{\chi''}$ em unidade arbitrárias. No detalhe é mostrado $\frac{d\chi_{DC}}{dT}$ determinando $T_N = 262$ K.

processo de resfriamento iniciando-se aproximadamente em 314 K. Esta amostra também não apresenta queda abrupta em χ_{DC} . Nos gráficos b), c), d), e) e f) da Figura 3.21, observamos a supressão do comportamento tipo Curie-Weiss e da irreversibilidade das curvas ZFC e FC completa com 5 kOe.

3.5.3 Dados da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 0,7\%$ átomo

Na Figura 3.22 a), são apresentados os resultados de χ_{AC} obtidos com a amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 0,7\%$ átomo. Esta amostra apresentou $T_N = 262$ K e $T_{SF} = 45$ K. A concentração de nióbio foi determinada por meio dos valores de concentração nominal dos componentes da liga.

Na Figura 3.23 temos os resultados das medidas de χ_{DC} . Os diferentes gráficos, a), b), c), d), e) e f) contém dados coletados com campos magnéticos de 100 Oe, 500 Oe, 1 kOe, 5 kOe, 10 kOe e 20 kOe, respectivamente. Em preto são os dados das medidas realizadas com o procedimento ZFC e em vermelho o procedimento FC.

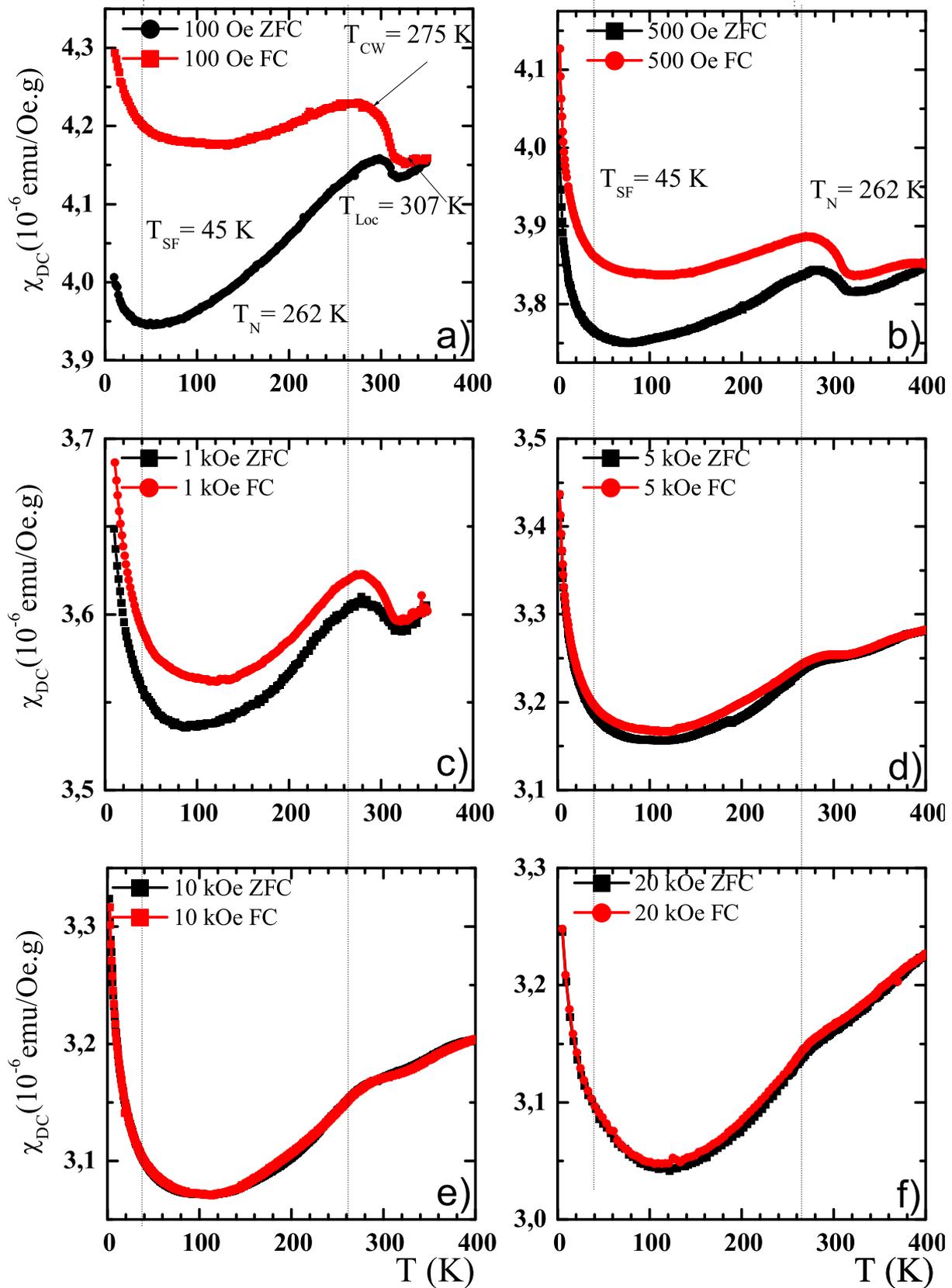


Figura 3.23: Suscetibilidade magnética χ_{DC} em função da temperatura, da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 0,7$ átomo % Nb, $T_N = 262$ K, $T_{SF} = 45$ K, $T_{CW} = 275$ K, $T_{Loc} = 307$ K. Campo magnético aplicado a) $H = 100$ Oe, b) $H = 500$ Oe, c) $H = 1$ kOe, d) $H = 5$ kOe, e) $H = 10$ kOe, f) $H = 20$ kOe.

Na Figura 3.23 a), no gráfico das medidas de 100 Oe, com os pontos pretos, temos a curva obtida com o procedimento ZFC entre 5 K e 350 K. Diferentemente das amostras com concentrações mais baixas, esta apresenta de modo bem aparente o comportamento tipo Curie-Weiss em ZFC. Essa amostra apresenta uma irreversibilidade que se inicia em 400 K.

Na curva FC, em vermelho temos uma variação pequena em χ_{DC} quando comparada com as outras amostras. Com a aplicação de campo mais intensos a queda de χ_{DC} torna-se mais parecida com aquela que fora verificada em outras amostras.

Com campo de 5 kOe temos o colapso da irreversibilidade nas curvas de χ_{DC} nos processos ZFC e FC e o desaparecimento do comportamento tipo Curie-Weiss com a supressão dos momentos magnéticos localizados com o colapso das curvas χ_{DC} nos processos ZFC e FC.

3.5.4 Dados da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 1,0\%$ átomo

Na Figura 3.24 a), são apresentados os resultados de χ_{AC} obtidos com a amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 1,0\%$ átomo. Esta amostra apresentou $T_N = 237$ K e com a ausência da transição *spin flip*. A concentração de nióbio foi determinada por meio dos valores de concentração nominal dos componentes da liga.

Na Figura 3.25 temos os resultados das medidas de χ_{DC} . Os diferentes gráficos, a), b), c), d), e) e f) contém dados coletados com campos magnéticos aplicados, 100 Oe, 500 Oe, 1 kOe, 5 kOe, 10 kOe e 20 kOe, respectivamente. Em preto são apresentados os dados das medidas realizadas com o procedimento *zero field cooling* - ZFC e em vermelho o procedimento *field cooling* - FC. Na Figura 3.25 a), no gráfico das medidas de 100 Oe, com os pontos pretos, temos a curva obtida com o procedimento ZFC entre 5 K e 400

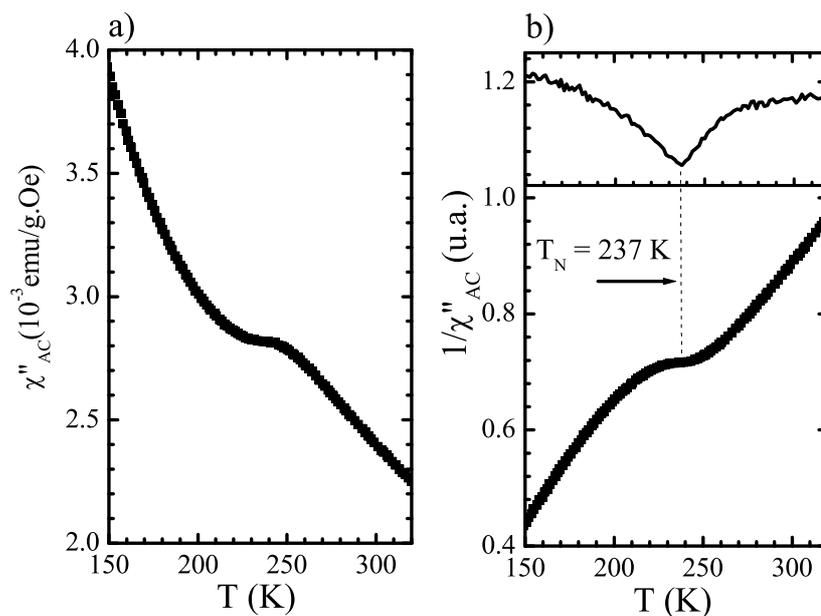


Figura 3.24: a) Componente χ''_{AC} da suscetibilidade magnética da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ $x = 1,0$ átomo %. b) Resultado de $\frac{1}{\chi''}$ em unidade arbitrárias. No detalhe é mostrado $\frac{d\chi''_{DC}}{dT}$ determinando $T_N = 237$ K.

K. Nesse gráfico temos o comportamento tipo Curie-Weiss manifestando-se de modo mais suave do que na amostra anterior. Com relação a esta amostra é importante notar que a irreversibilidade é suprimida com campo de 500 Oe e o comportamento tipo Curie-Weiss desaparece com 1 kOe.

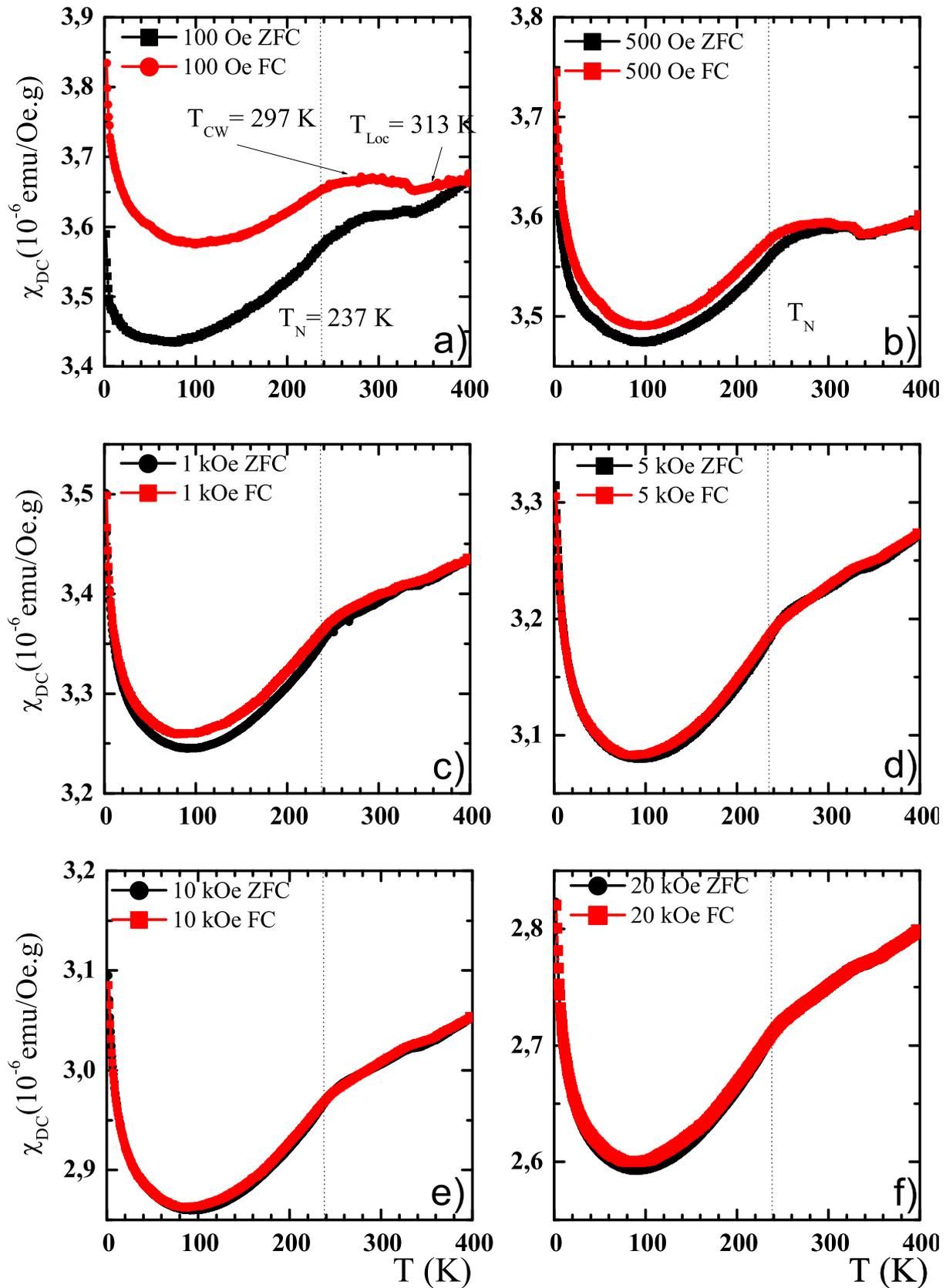


Figura 3.25: Suscetibilidade magnética χ_{DC} em função da temperatura, da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 1,0$ átomo % Nb, $T_N = 237$ K, $T_{CW} = 297$ K, $T_{Loc} = 313$ K. A amostra não apresenta transição *spin-flip*. Campo magnético aplicado a) $H = 100$ Oe, b) $H = 500$ Oe, c) $H = 1$ kOe, d) $H = 5$ kOe, e) $H = 10$ kOe, f) $H = 20$ kOe.

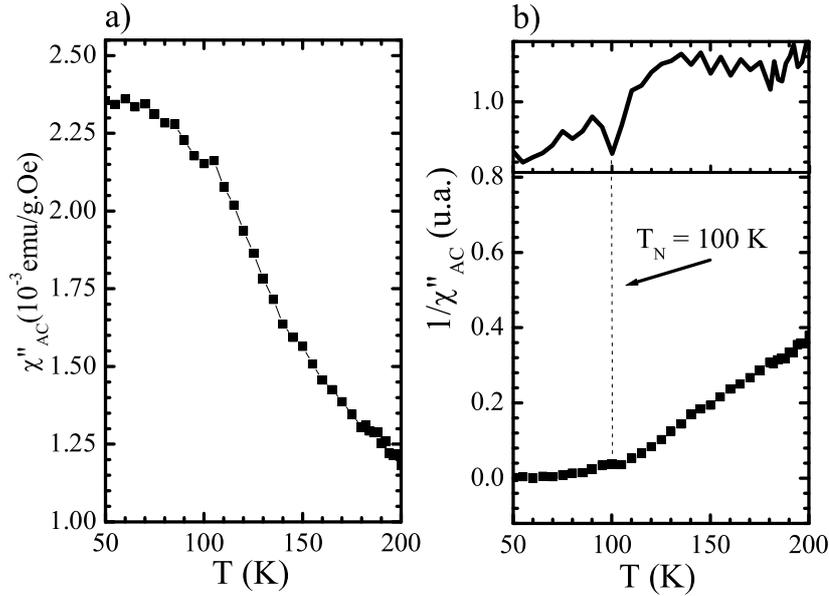


Figura 3.26: a) Componente χ''_{AC} da suscetibilidade magnética da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ $x = 3,0$ átomo %. b) Resultado de $\frac{1}{\chi''}$ em unidade arbitrárias. No detalhe é mostrado $\frac{d\chi_{DC}}{dT}$ determinando $T_N = 100$ K.

3.5.5 Dados da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 3,0\%$ átomo

Na Figura 3.26 a), são apresentados os resultados de χ_{AC} obtidos com a amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 3,0\%$ átomo. Esta amostra apresentou $T_N = 100$ K e com a ausência da transição *spin flip*. A concentração de nióbio foi determinada por meio dos valores de concentração nominal dos componentes da liga.

Na Figura 3.27 temos os resultados das medidas de χ_{DC} . Os diferentes gráficos, a), b), c), d), e) e f) contém dados coletados com campos magnéticos aplicados, 100 Oe, 500 Oe, 1 kOe, 5 kOe, 10 kOe e 20 kOe, respectivamente.

Esta amostra não apresenta qualquer indicio de comportamento tipo Curie-Weiss. Esse fato ocorre também com a amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 2,0\%$. A irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC desaparece com o campo de 500 Oe. Não há outras manifestações marcantes para essa amostra.

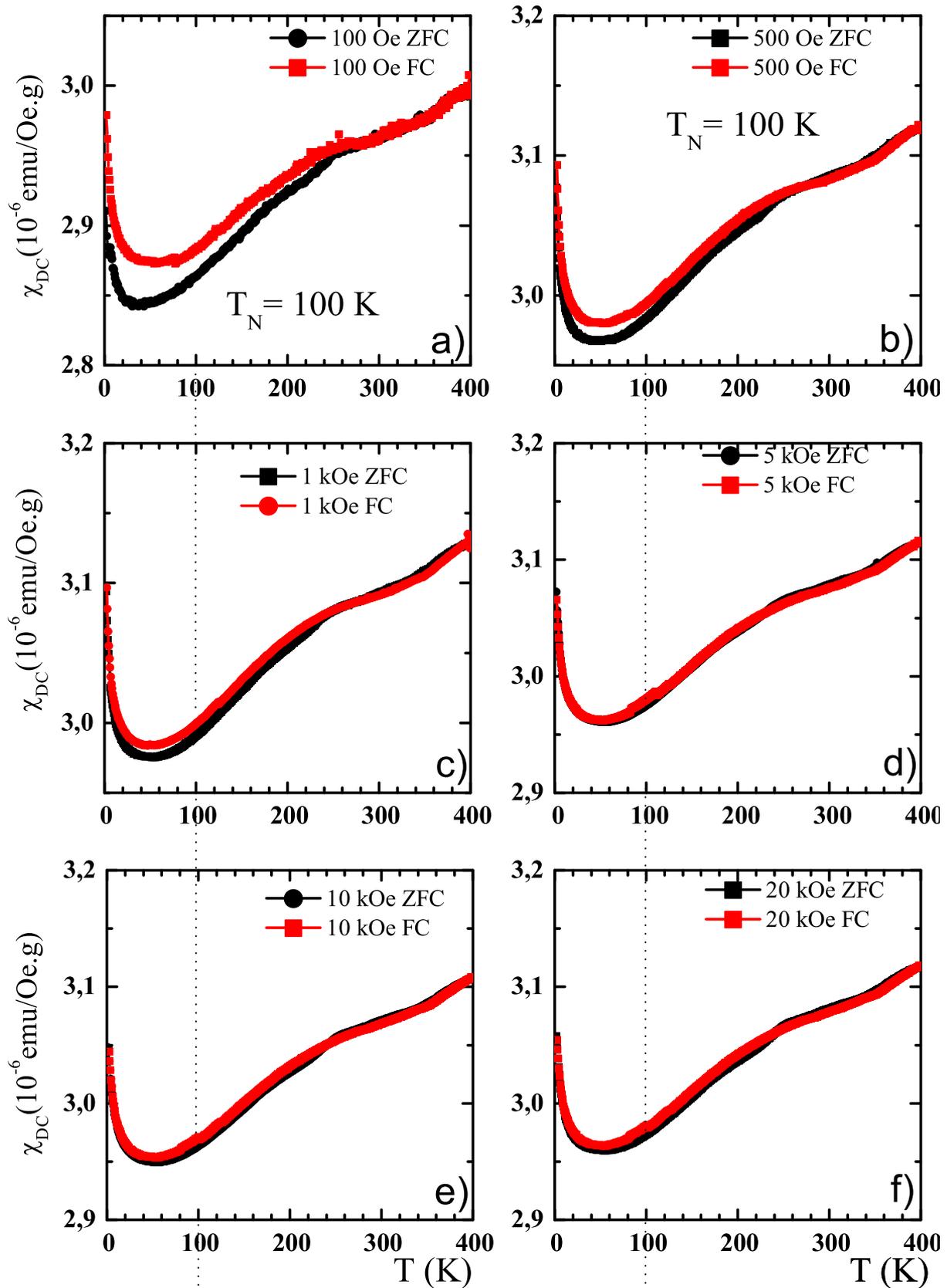
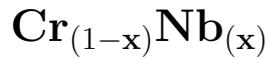


Figura 3.27: Suscetibilidade magnética χ_{DC} em função da temperatura, da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, $x = 3,0$ átomo % Nb, $T_N = 100$ K. A amostra não apresenta transição *spin-flip*, nem comportamento tipo CW. Campo magnético aplicado a) $H = 100$ Oe, b) $H = 500$ Oe, c) $H = 1$ kOe, d) $H = 5$ kOe, e) $H = 10$ kOe, f) $H = 20$ kOe.

3.6 Diagrama de Fase Magnético do Sistema



O gráfico da Figura 3.28 foi construído com os dados apresentados na Tabela 3.1. Esta tabela contém os dados de todas as amostras, o método de identificação da concentração de nióbio e os valores de T_N e T_{SF} .

Os dados referentes á dependência de T_N com a concentração de nióbio confirmaram os resultados presentes na literatura [34], que mostram uma variação linear de T_N de ≈ -70 K/(átomo %). A curva do diagrama de fase associado à transição *spin-flip* tem formato parabólico, similar ao encontrado para o cromo e as ligas $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ [5, 34, 107–109]. A temperatura em que ocorre a transição T_{SF} além da dependência com a concentração também é dependente da magnitude do campo magnético aplicado [107]. No entanto tal dependência na classe de amostras $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ somente é percebida em campos muito elevados, $H > 20$ k Oe, pois no intervalo inferior não se detectou qualquer variação significativa da T_{SF} . Assim, para a construção do diagrama de fase foram adotados os valores de T_{SF} obtidos nas medidas com campo de 20 k Oe no procedimento ZFC. Quando comparados os valores de T_{SF} obtidos em ZFC e FC é detectada uma histerese da ordem de (3 ± 1) K.

No ajuste dos dados de T_N utilizamos a função:

$$T_N = Ax + B \quad (3.9)$$

resultando em:

$$T_N = -71x + 312 \quad (3.10)$$

e o ajuste para T_{SF} procedemos conforme a literatura [107], utilizando:

$$T_{SF}(x) = A + Bx + Cx^2, \quad (3.11)$$

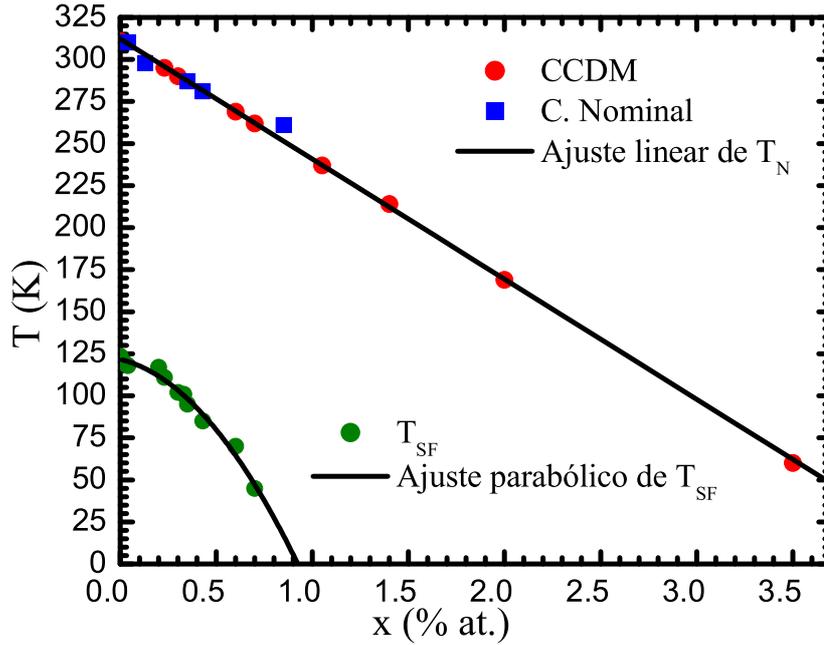


Figura 3.28: Diagrama de fase T_N e T_{SF} . Os dados utilizados na construção da curva experimental são apresentados na Tabela 3.1. O ajuste parabólico dos valores de T_{SF} são apresentados na Tabela 3.3

resultando em

$$T_{SF}(x) = 122 + 22x - 112x^2, \quad (3.12)$$

os parâmetros obtidos nos ajustes dos dados com os respectivos desvios-padrão são apresentados nas Tabelas 3.2 e 3.3.

A transição *spin-flip* é suprimida para concentração $x = 0.98$ átomo %. Nos dados da amostra $x = 0.7\%$ foi observada uma variação muito pequena na derivada que identifica a transição *spin-flip* em 45 K, que se situa na faixa de temperaturas na qual ocorre o aumento de χ_{DC} que se inicia aproximadamente a 50 K.

A dependência dos valores de T_{SF} com a concentração de impurezas ainda não é compreendida. Apesar do grande número de artigos publicados sobre os fenômenos físicos existentes no cromo, o estudo da transição *spin-flip* ainda é incipiente sendo necessário efetuar medidas em vários sistemas para se coletar dados para a construção dos diagramas de fase e então passar para a etapa de encontrar correlações entre o elemento da impureza

Tabela 3.1: Resultados de T_N obtidos por susceptometria AC e T_{SF} determinada por susceptometria DC das amostras $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$. Na coluna central é indicado o método de determinação da concentração de nióbio de amostra, concentração nominal significa determinar a concentração por meio das massas de cromo e nióbio da amostras antes da fusão, espectrometria significa espectrometria de massa atômica por emissão ótica de plasma induzido e T_N é um método secundário que serve para determinar a concentração mas não para construir o diagrama de fase.

Concentração % átomo	Método de determinação da conc.	T_N (K)	T_{SF} (K)	Massa (g)
0,00	c. nominal	311	123	0,3631
0,028	T_N	309	119	0,7090
0,04	espectrometria	310	118	0,5698
0,13	espectrometria	298	107	0,3784
0,2	T_N	297	117	0,3251
0,23	c. nominal	295	112	0,5389
0,3	c. nominal	290	103	0,8407
0,33	T_N	288	101	0,5392
0,35	espectrometria	287	95	0,3501
0,43	espectrometria	281	85	0,5122
0,6	c. nominal	269	70	0,3336
0,7	c. nominal	262	45	0,5828
0,85	espectrometria	261	0	0,7729
1,05	c. nominal	237	0	0,4587
1,4	c. nominal	214	0	0,4078
2,0	c. nominal	169	0	0,5143
3,0	c. nominal	100	0	0,5339
3,5	c. nominal	60	0	0,5220

Tabela 3.2: Parâmetros do ajuste linear dos dados apresentados no gráfico da Figura 3.28, por meio da função $T_N = Ax + B$ em função concentração x de nióbio comparados com os valores presentes na literatura [34].

Parâmetro	Ajuste $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$	Valores $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$ [34]
A	$(-71 \pm 1) \frac{K}{\%at.}$	$70 \frac{K}{\%at.}$
B	$(312 \pm 1) K$	311 K

Tabela 3.3: Parâmetros do ajuste da função $T_{SF} = A + Bx + Cx^2$ para a curva $T_{SF} \times$ concentração de nióbio Os dados das ligas $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$ são apresentados no diagrama de fase da Figura 3.28.

Parâmetro	Ajuste $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$
A	$(122 \pm 2) K$
B	$(22 \pm 16) \frac{K}{\%at.}$
C	$(-112 \pm 22) \left(\frac{K}{\%at.}\right)^2$

e os coeficientes do ajuste de dados.

Tabela 3.4: Temperaturas características da faixa de temperatura em que há manifestação do comportamento tipo Curie-Weiss nas amostras $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$. Os dados de $T_{\text{Loc}} - T_{\text{N}}$ são apresentados no gráfico da Figura 3.29.

Concentração % átomo	T_{Loc} (K)	T_{CW} (K)	T_{N} (K)	$T_{\text{Loc}} - T_{\text{N}}$ (K)
0,028	330	290	309	21
0,04	334	293	310	24
0,23	324	275	295	29
0,3	313	298	290	23
0,6	321	290	269	52
0,7	320	275	262	58
1,05	338	297	237	101

Outra informação explorada nessas amostras são as temperaturas características T_{Loc} e T_{CW} , nas quais T_{Loc} é a temperatura em que ocorre o menor valor de χ_{DC} na região de manifestação do comportamento tipo CW e T_{CW} é a temperatura do pico de χ_{DC} nessa região, os valores obtidos são apresentados na Tabela 3.4. A Figura 3.29 mostra o resultado de $T_{\text{Loc}} - T_{\text{N}}$ *versus* campo magnético das amostras $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ com $x = 0,028; 0,04; 0,23; 0,3; 0,6; 0,7$ e $1,05$ átomo % nióbio. Não foi observada variação significativa de $T_{\text{Loc}} - T_{\text{N}}$ em função do campo magnético. A aplicação de campo magnético suprime o comportamento tipo CW mas não modifica a temperatura da sua ocorrência, são destruídos os acoplamentos entre as SDW localizadas e as impurezas sem haver modificação na temperatura em que esses acoplamentos ocorrem.

Na Figura 3.30 é mostrado o diagrama da fase paramagnética das ligas $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$. A fronteira da fase em que se manifestam os momentos magnéticos localizados sendo delimitada pela magnitude do campo magnético aplicado e pela concentração de nióbio [63].

Em alguns aspectos há semelhanças entre o comportamento apresentado pelas ligas $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ e $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, como a manifestação do comportamento tipo CW acima

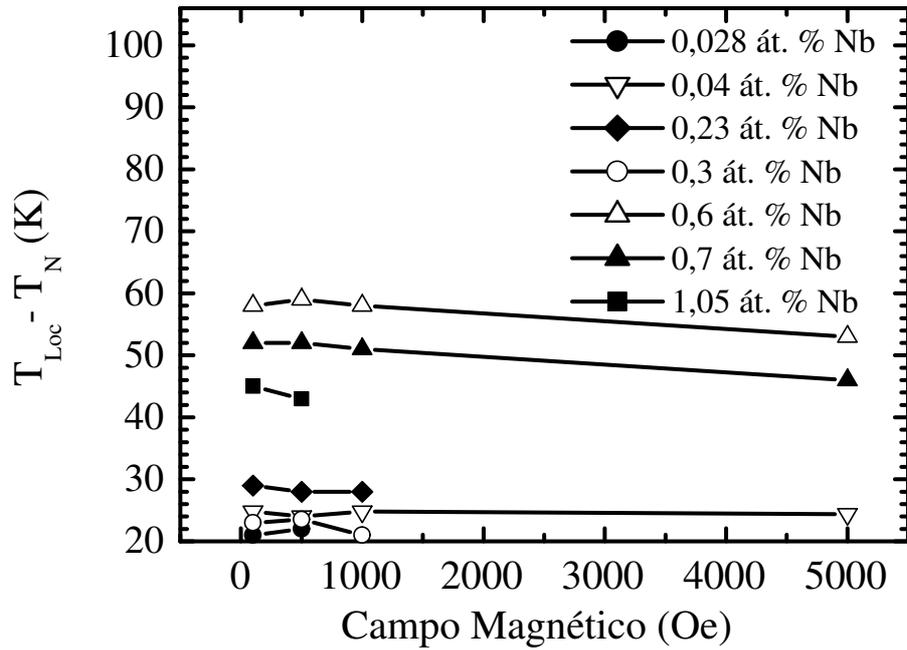


Figura 3.29: Dependência de $T_{Loc} - T_N$ versus campo magnético das amostras $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$ $x = 0,028; 0,04; 0,23; 0,3; 0,6; 0,7$ e $1,05$ átomo % nióbio. O valor de $T_{Loc} - T_N$ não apresenta variação significativa sob a aplicação de campo magnético.

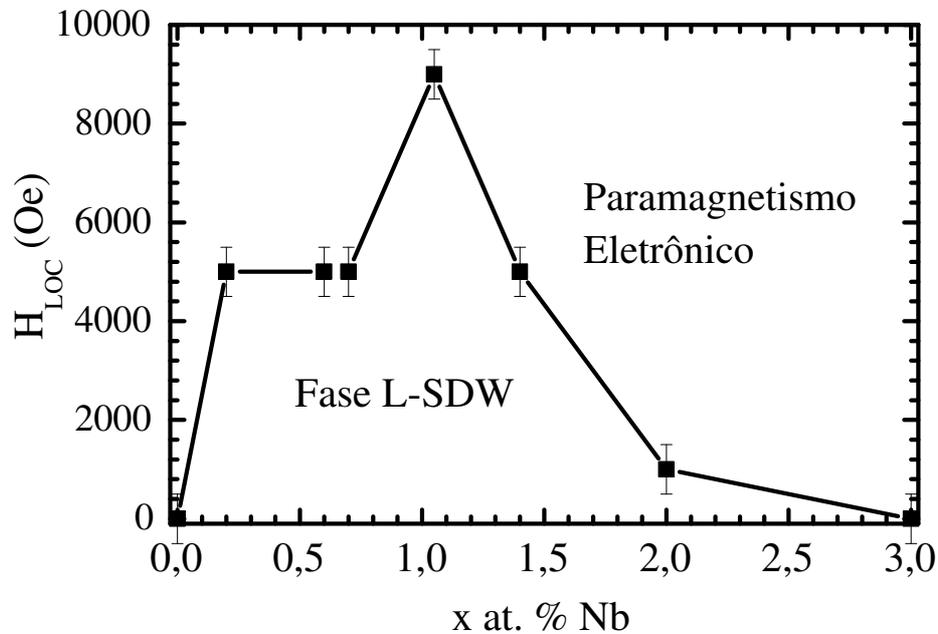


Figura 3.30: Digrama de fase na fase paramagnética das ligas $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$, definindo a fronteira entre o estado paramagnético tipo CW e o estado paramagnético itinerante com a supressão dos momentos magnéticos localizados por aplicação de campo magnético. [63]

de T_N , a dependência com a concentração das impurezas e a dependência com a temperatura como é previsto pelo modelo de Tugushev [65]. Além da supressão com aplicação de campo magnético. No entanto encontramos diferenças marcantes entre os dois sistemas, por exemplo T_{Loc} é constante nas ligas $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$, mas varia significativamente nas ligas $Cr_{(1-x)}V_{(x)}$. Foi realizado com sucesso o tratamento de dados das ligas $Cr_{(1-x)}V_{(x)}$ ajustando as curvas χ_{DC} por equações do tipo:

$$\chi_{DC} = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta} \quad (3.13)$$

onde χ_0 refere-se ao termo da suscetibilidade de Pauli e $\frac{C}{T-\theta}$ corresponderia ao elemento do comportamento tipo CW de χ_{DC} , no entanto o mesmo procedimento foi insatisfatório para $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$, não havendo qualquer concordância entre as funções a serem ajustadas e os dados experimentais. Essa falta de congruência é indício de que os mecanismos físicos que atuam no estabelecimento das ondas de densidade de spin localizadas (LSDW) ao redor das impurezas de nióbio, concorrem ou colaboram com diferentes intensidades quando comparados com o sistema $Cr_{(1-x)}V_{(x)}$.

As diferenças nos comportamentos magnéticos das ligas de cromo contendo nióbio e vanádio na fase paramagnética podem ser compreendidas se considerarmos as diferenças nos raios médios das orbitas $4d$ do nióbio e $3d$ do vanádio. A variação da densidade eletrônica propiciada pela dopagem é idêntica para os dois elementos, provavelmente a forma do potencial perturbador deve ser o fator importante a ser levado em conta para a interpretação completa dos resultados.

No próximo capítulo formularemos uma hipótese tendo como ponto de partida o fenômeno de blindagem eletrostática como origem do potencial dos defeitos geradores do ancoramento das LSDW nas ligas de cromo. Essa hipótese vai além do modelo de Tugushev [65] e contempla a supressão das LSDW com a aplicação de campo magnético.

4. Buscando a Nova Interpretação

Tão só o resultado possibilita de imediato julgar se a elaboração dos conhecimentos pertence aos domínios próprios da razão ou não o caminho seguro da Ciência.

Immanuel Kant

4.1 Blindagem Eletrostática

O fenômeno de blindagem eletrostática (*screening*) é a mais simples manifestação das interações elétron-elétron na Física do estado sólido. Mesmo do ponto de vista da Física Clássica a blindagem eletrostática deve ocorrer, desde que seja introduzida uma impureza com um desbalanço de carga com relação à matriz, pois não é permitido a existência de um campo elétrico de longo alcance dentro de um condutor. A blindagem eletrostática é um fenômeno usual que ocorre em todos os metais que contém impurezas ou estejam submetidos a um potencial externo. Vamos considerar o potencial total $V(\vec{r}, t, \omega)$ [110] que atua sobre um elétron na posição \vec{r} do gás, no instante t , definido pela sobreposição de potenciais:

$$V(\vec{r}, t) = V_{Ex}(\vec{r}, t) + V_i(\vec{r}, t) \quad (4.1)$$

onde $V_{Ex}(\vec{r}, t)$ é o potencial perturbativo externo e $V_i(\vec{r}, t)$ é o potencial interno resultante do efeito de blindagem. Com ambos atuando sobre o elétron que está situado em \vec{r} . As componentes de Fourier dos potenciais acima descritos e a constante dielétrica de um gás

de elétrons $\varepsilon(\vec{q}, \omega)$ estão relacionados por

$$V(\vec{q}, \omega) = \frac{V_{Ex}(\vec{q}, \omega)}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} \quad (4.2)$$

onde $V(\vec{q}, \omega) = V_{Ex}(\vec{q}, \omega) + V_i(\vec{q}, \omega)$. onde ω é a frequência angular da perturbação externa e \vec{q} é um vetor que caracteriza a modulação das componentes de Fourier dos potenciais envolvidos. Aproximadamente a constante dielétrica é determinada por

$$\varepsilon(\vec{q}, \omega = 0) = 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2} g E_F \quad (4.3)$$

onde e é a carga do elétron, ε_0 é a constante dielétrica do vácuo e $g E_F$ é a densidade de estados no nível de Fermi. Frequentemente o efeito de blindagem eletrostática é tratada no limite de Thomas-Fermi [78], cuja constante dielétrica ε_{TF} calculada é

$$\varepsilon_{TF} = \varepsilon(\vec{q} \rightarrow \infty, \omega = 0) + C \quad (4.4)$$

onde C é uma constante. O potencial de blindagem resultante nessa aproximação é

$$V(\vec{r}) = -\frac{Z}{4\pi\varepsilon_0 r} \exp\{-\lambda r\} \quad (4.5)$$

onde Z é a carga total de blindagem, λ é uma constante de blindagem, e a densidade de carga de blindagem é dada por [111]

$$\Delta\rho(\vec{r}) = -\frac{\lambda^2 Z}{4\pi\varepsilon_0 r} \exp\{-\lambda r\} \quad (4.6)$$

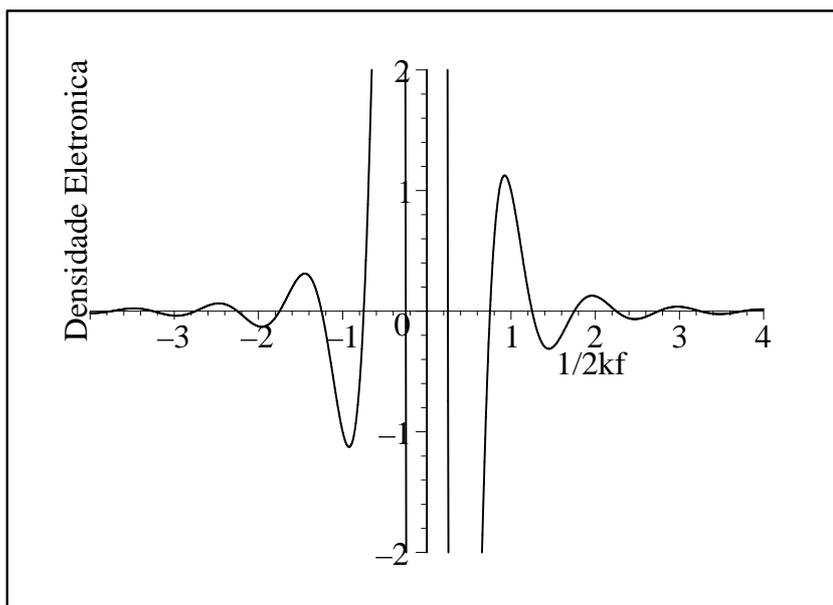


Figura 4.1: Comportamento da densidade eletrônica de blindagem ao redor de uma impureza em um metal. As oscilações com decaimento são denominadas oscilações de Friedel [113]

resultando em um decaimento exponencial. No entanto, um efeito interessante ocorre quando $q \rightarrow 2k_F$ e $\omega = 0$. Nessa condição, a solução para a densidade eletrônica de blindagem em 1 dimensão é constituída por oscilações senoidais com período $2k_F$ com decaimento, como é ilustrado na Figura 4.1. A forma do decaimento dependerá do tipo de função de onda eletrônica utilizada para descrever os elétrons da banda de condução. Se forem utilizadas funções de onda de elétron livre [113–115] ou ondas de Bloch [116], o decaimento será do tipo $1/R^3$. Essas modulações são denominadas oscilações de Friedel. Na Figura 4.1 as oscilações de Friedel foram calculadas com $\rho(R) = \frac{\cos(2k_F R)}{R^3}$, onde $\rho(R)$ é a densidade eletrônica de blindagem em unidades arbitrárias, e r é a distância a partir da impureza.

Em 1952 Friedel [113] publicou um estudo sobre a distribuição de elétrons ao redor de uma impureza positivamente carregada dissolvida em um metal monovalente. Como resultado geral ele descobriu que se a impureza carregar excesso de cargas $2e$ e $4e$,

sempre existirão estados ligados duplamente ocupados no nível mais baixo da distribuição de Fermi. Esses estados são retirados da primeira zona de Brillouin de modo que o número de estados eletrônicos se mantenha como era antes da inclusão da impureza, sendo a sua blindagem inteiramente promovida por esses elétrons ligados.

No caso de excesso unitário de carga, por exemplo Zn em Cu, poderão existir ou não os estados ligados. São três as configurações possíveis dependendo da diferença de energia entre estes níveis e a banda de condução. Se não existirem níveis ocupados, a blindagem será produzida por um deslocamento dos elétrons de condução. Se o nível ligado é ocupado por um elétron, ocorrerá a blindagem da impureza e os elétrons de condução ficarão polarizados de tal modo a não produzir qualquer deslocamento de cargas. Finalmente se dois elétrons no nível ligado puderem, juntamente com a carga da impureza, gerar uma carga líquida negativa esta deverá ser blindada repelindo os elétrons do nível de Fermi.

Baseado nesse formalismo de estados ligados Friedel considerou as propriedades de momentos magnéticos localizados induzidos em ligas diluídas de metais sem momento magnético intrínseco [114, 115]. A função de onda para um elétron espalhado a uma grande distância da origem, na aproximação de Born [117], é dada pela forma [118]:

$$\langle \vec{R} | \vec{k} \rangle \sim (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \left[e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} + \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{R} \sum_l \frac{(2l+1)}{k} e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta_{k,R}) \right], \quad (4.7)$$

onde \vec{R} é o vetor posição do elétron com vetor de onda \vec{k} , $\cos(\theta_{k,R}) = \frac{\vec{k} \cdot \vec{R}}{kR}$, δ_l é o deslocamento de fase da l -ésima onda parcial e $P_l(\cos \theta_{k,R})$ são polinômios de Legendre.

A carga de blindagem ao redor do potencial da impureza é calculada somando-se a densidade de carga dos elétrons espalhados do nível mais baixo até o nível de Fermi e subtraindo a densidade de carga sem a impureza. Para grandes valores de R a partir do

centro da impureza temos:

$$\Delta\rho(R) = \pi^{-1} \sum_{\sigma} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) [\delta_{l\sigma}(k_F) + \int_0^{k_F} dk \frac{\sin \delta_{l\sigma} \cos(2kR + \delta_{l\sigma} - l\pi)}{k}], \quad (4.8)$$

onde $\delta_{l\sigma}$ é o deslocamento de fase da l -ésima onda parcial de um elétron espalhado com spin σ e vetor de onda \vec{k} . O último termo no lado direito da equação tende a anular-se para R muito grande e a blindagem total da carga pode simplesmente cancelar a carga extra Z da impureza. Assim deduz-se a regra de soma de Friedel:

$$Z = \pi^{-1} \sum_{\sigma} \sum_l (2l+1) \delta_{l\sigma}(k_F). \quad (4.9)$$

Quando um nível de energia da impureza é próximo da energia de um elétron incidente ocorre espalhamento ressonante e o deslocamento de fase varia rapidamente com a energia ou de modo equivalente com k . Para uma impureza de metal de transição, as ondas do orbital d ($l = 2$) apresentam este tipo de comportamento. Isto significa que um auto-estado do átomo da impureza quando introduzido em um metal será decomposto em estados espalhados em uma faixa de energia relativamente estreita. A mudança na densidade de estados devido ao espalhamento dos estados d por uma impureza é dado pela derivada do termo com $l = 2$ da Eq. 4.9 como:

$$\Delta D_2(\sigma) = \frac{5}{\pi} \sum_{\sigma} \frac{d\delta_{2\sigma}(\varepsilon)}{d\varepsilon}. \quad (4.10)$$

onde ε é o valor de energia do elétron incidente com spin σ , quando essa derivada tem um pico relativamente estreito, é dito que se formou um estado ligado virtual.

Levando-se em conta a interação de troca entre elétrons d no átomo da im-

pureza, o estado ligado virtual pode ser separado sob certa condição. Esta condição é dada por:

$$J\Delta D_2(\epsilon_F) > 1, \quad (4.11)$$

onde J é a energia de troca intra-atômica. Quando há um momento localizado induzido na liga diluída de magnitude M (em unidade de $2\mu_B$), os deslocamentos de fase são obtidos como:

$$M = \frac{5}{2\pi}(\delta_{2\uparrow} - \delta_{2\downarrow}) \quad (4.12)$$

$$Z = \frac{5}{\pi}(\delta_{2\uparrow} + \delta_{2\downarrow}) \quad (4.13)$$

Utilizando essas relações, Friedel conseguiu obter uma explicação sistemática para a resistividade residual resultante das ligas de Al e Cu com impurezas de metais $3d$.

O excesso de densidade de carga e a polarização de spin a grandes distâncias R da impureza são calculadas a partir do último termo da Eq. 4.8. Quando o espalhamento é dominado por ondas d obtemos:

$$\begin{aligned} \delta\rho(R) &= \frac{1}{4\pi R^2} \frac{d\Delta\rho(R)}{dR} \\ &\simeq -5 \sum_{\sigma} \frac{\sin \delta_{2\sigma} \cos(2k_F R + \delta_{2\sigma})}{4\pi^2 R^3} \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$2M(R) \simeq -5 \sum_{\sigma} \frac{\sigma \sin \delta_{2\sigma} \cos(2k_F R + \delta_{2\sigma})}{4\pi^2 R^3}, \quad (4.15)$$

Ambas $\delta\rho(R)$ e $M(R)$ decaem com R^{-3} , oscilando com período de $\frac{\pi}{k_F}$. As oscilações na densidade eletrônica determinadas na Equação 4.15 são denominadas oscilações de Friedel e são idênticas ao resultado que se obtém na aproximação RPA [110] para blindagem eletrostática.

A existência das oscilações de Friedel foi comprovada por experimentos de res-

sonância magnética nuclear por Rowland [119] em ligas diluídas de Cu. Esse elemento químico por apresentar simetria cúbica na sua célula unitária, não deve apresentar o efeito de quadrupolo nuclear. Porém ao se adicionar um átomo de impureza na célula unitária, quebra-se a simetria da rede, gerando gradientes de campo elétrico, que podem interagir com o momento de quadrupolo nuclear. Os dados obtidos por Rowland foram interpretados por Kohn e Vosko [116], que desenvolveram uma teoria utilizando ondas de Bloch como função de onda para elétrons em lugar das ondas planas utilizadas originalmente por Friedel [113]. Como resultado determinaram a partir dos efeitos de forma e frequências do sinal de NMR, como seria o potencial espalhador dos elétrons, e a distribuição espacial da densidade eletrônica e o número de primeiros vizinhos afetados pelo potencial, obtiveram como resposta uma distribuição semelhante àquela obtida por Friedel.

4.2 Ancoramento das CDW e SDW via Oscilações de Friedel

Barnes e Zawadowski [120] desenvolveram um modelo no qual propuseram que uma parte do espalhamento de elétrons por impurezas em sistemas metálicos estaria associado ao acoplamento fraco entre dois estados de CDW com momentos opostos. Tüttő e Zawadoswky [121] em um estudo motivado pelo fato de que as oscilações de Friedel (OF) devem ocorrer ao redor de impurezas em todos os metais, descobriram que especialmente nos metais que apresentam CDW, se o gap for pequeno, então as OF serão estáveis mesmo na fase CDW. Como as OF e as CDW para sistemas 1-dimensionais tem o período de $2k_F$, haverá uma forte competição entre a CDW e as oscilações de Friedel na região circunvizinha à impureza.

A fase CDW é caracterizada pela formação de um par ligado elétron-buraco, na forma de um exciton. No caso específico do cromo, as SDW e as CDW são fenômenos correlatos, sendo geradas pelo aninhamento de algumas porções das superfícies de Fermi de elétrons e de buracos. De tal modo, que as alterações em qualquer um dos estados afeta diretamente o outro. As CDW são compostas por excitons com momento $\pm\vec{Q}$, os quais na forma condensada formam dois estados quânticos macroscópicos. A interferência entre os condensados com $+\vec{Q}$ e $-\vec{Q}$ resulta na formação da CDW. O segundo termo na perturbação da CDW gerado pela impureza calculado por Barnes e Zawadoswky [120] corresponde a transição de dois elétrons com momentos opostos do mesmo lado da curva de dispersão para o outro lado, provocado por retro-espalhamento.

Na região da impureza os elétrons de condução são afetados pelo seu potencial, que é da ordem de $0,1 - 1$ eV, dependendo se a impureza é fraca (neutra) ou se é forte (carregada). Além desse efeito os elétrons movem-se no campo médio resultante da CDW o qual tem amplitude do gap da CDW, Δ^s , na notação do Tugushev [65]. Como no sítio da impureza o seu potencial é dominante, as oscilações de Friedel serão formadas a despeito da existência ou não das CDW.

Se a largura da banda dos elétrons de condução for comparável com a energia do potencial da impureza então a amplitude das oscilações de Friedel se aproximará da densidade eletrônica total da banda. Por causa do forte decaimento das oscilações de Friedel para grandes distâncias a fase das modulações da densidade eletrônica são dominadas pelas CDW.

Nas regiões próximas da impureza as modulações de carga são dominadas pelas oscilações de Friedel que tentam ajustar a fase da CDW ao seu redor de modo a acertar os máximos e mínimos das duas modulações de acordo com o valor e a forma do

potencial gerado pela impureza. Assim, haverá uma região de transição entre as CDW não perturbadas e as OF. Se a impureza tem diferença de densidade eletrônica com relação à matriz, então é classificada como impureza forte e a fase da CDW é travada na impureza e a interferência entre as OF e as CDW determina a energia de interação e a força exercida pela impureza na CDW.

As deformações de longo alcance da CDW servem para minimizar a diferença de fase na região de transição. No caso de uma única impureza, a diferença de fase sempre desaparecerá para grandes distâncias. No entanto para amostras com muitas impurezas, tais deformações podem não ter espaço suficiente para relaxação.

Littlewood e Rice [122] usando uma abordagem fenomenológica sugeriram que as CDW de gap Δ^s , induzidas por SDW de gap Δ^t , podem ser responsáveis por um ancoramento fraco nas impurezas das amostras, sendo esse ancoramento 100 vezes menos intenso do que aquele envolvendo CDW puras. Considerando essa possibilidade Tüttó e Zawadowski [123], desenvolveram um modelo de ancoramento de SDW por impurezas geradoras de oscilações de Friedel, tendo como ponto de partida a condição que uma SDW polarizada linearmente pode ser decomposta em duas CDW, uma formada por elétrons com spin \uparrow e fase ϕ e outra formada por elétrons com spin \downarrow e fase $\phi + \pi$. Outra suposição é que as oscilações de Friedel na região da impureza estão em fase com as duas CDW. Contudo as diferenças de fase são distintas nos dois sub-espacos de spin, \uparrow e \downarrow , os quais estão acoplados entre si por um campo médio. A contribuição da impureza para o campo médio é somado às contribuições das SDW, portanto, elas são independentes da fase ϕ e localizadas ao redor das impurezas, podendo ser tratadas como uma renormalização do potencial da impureza. Esse fenômeno pode ser interpretado com uma competição entre as SDW e as CDW ancoradas na região das impurezas.

O principal resultado dessa teoria é que se espera um ancoramento das SDW por impurezas não-magnéticas, com intensidade considerável. A existência de tais ancoramentos seriam responsáveis por deformações do arranjo de longo alcance das SDW, levando a destruição dos estados ordenados. Tüttö e Zawadowski [123] indicam que os sistemas mais apropriados para se observar tal fenômeno são as ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ com concentrações de vanádio $x = 0,5-1,0$ %.

A interação entre a CDW e a impureza resulta em uma força que atua nas CDW. Essa força depende da posição relativa da impureza e das CDW. Na medida que as posições das CDW podem ser caracterizadas somente por uma única fase ϕ , a força dependerá da grandeza $\vec{Q} \cdot \vec{R}_i - \phi = \phi_i - \phi$, onde i é o índice da impureza na posição \vec{R}_i e $\phi_i = \vec{Q} \cdot \vec{R}_i$. No caso de ancoramento forte, cada impureza deforma a CDW em uma região da ordem de $\xi_0 = \frac{v_F}{\Delta^s}$. Se as distâncias entre as impurezas são menores do que ξ_0 , então a força exercida pelas impurezas não serão aditivas devido à sobreposição das deformações induzidas pelas oscilações de Friedel. Se o número de impurezas for muito grande ocorrerá um fenômeno de interferência entre as forças de ancoramento e supondo que a posição das impurezas seja homogênea, ocasionará o cancelamento completo da força resultante. Então somente as flutuações na região da posição da impureza serão responsáveis por uma força finita. A posição do potencial no espaço real é determinada pela fase $\phi_i = \vec{Q} \cdot \vec{R}_i$ das impurezas, as quais correspondem às maiores flutuações na fase das impurezas ϕ_i . A força resultante é similar àquela de uma única impureza mas com amplitude proporcional a $N_{imp}^{1/2}$, onde N_{imp} é o número de impurezas no domínio. A força de acoplamento é dada por:

$$F = -\alpha Q \Delta^s \delta \sin \phi \quad (4.16)$$

onde α é um fator de proporcionalidade que depende da distribuição das impurezas,

$\delta = V(\pm Q)/(\pi v_F \hat{g})$ com $\hat{g} = -g/2\pi v_F$, sendo $g < 0$ o acoplamento efetivo elétron-elétron incluindo os efeitos de fônons e $V(\pm Q)$ é o potencial responsável por retroespalhamento.

O efeito da impureza na densidade de estados é destruir a descontinuidade nas suas bordas, tornando mais suaves as fronteiras da bandas. Se as OF estão fora de fase com relação às CDW, então um par de estados ligados poderá ocorrer dentro da região do gap.

No caso de impurezas fortes, a CDW é fortemente deformada e as oscilações de Friedel não estarão fora de fase na região da impureza e os tais estados ligados não se formarão. Esses estados de impurezas criados na região interna do gap, no espaço recíproco, quando representados no espaço real são localizados ao redor das impurezas na medida que a sua energia de ligação é mais intensa. A região em que as oscilações de Friedel e as CDW tem amplitudes comparáveis é da ordem $x \lesssim 10^{-1}\xi_0$, sendo que $\xi_0 > 10^{-8}$ m [121].

As oscilações de Friedel são formadas por portadores de carga do nível de Fermi, sendo estável até temperaturas da ordem de T_F , a temperatura de Fermi, valor muito superior à temperatura da transição CDW.

A abordagem apresentada é simplificada e não explica toda a complexidade de fenômenos presentes nas ligas de cromo. Porém, fornece uma possibilidade de tratamento do fenômeno estudado nessa tese. As oscilações de Friedel apresentam as propriedades necessárias à compreensão mais vasta da formação dos momentos magnéticos localizados nas ligas de cromo e as suas dependências com relação à concentração e campo magnético. Propomos que as oscilações de Friedel são um possível mecanismo de geração do potencial de ancoramento proposto pelo modelo de Tugushev [65] para a formação das LSDW.

4.3 Modificações das Oscilações de Friedel por Campo

Magnético

A supressão dos momentos magnéticos localizados com aplicação de campo magnético é um fator importante para a compreensão mais ampla da formação das LSDW. O modelo proposto por Tugushev não faz referência a essa dependência, e não explica completamente os resultados obtidos para as ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ e $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$.

Os efeitos de campo magnético estático sobre as oscilações foram tratados em duas aproximações. Na primeira considerou-se um potencial $V(\vec{r}) = \delta(\vec{r})$ gerado pela impureza [124–126]. Na segunda abordagem foi considerando um potencial coulombiano [127]. Qualitativamente os dois tipos de potencial fornecem os mesmos resultados, ocorrendo apenas uma modificação nas funções de decaimento da amplitude das oscilações de Friedel induzidas por campo magnético. Na abordagem adotando o potencial tipo δ , o decaimento é determinado por uma exponencial com argumento que depende de r^2 , onde r é a distância até a impureza [124], e na abordagem com potencial de Coulomb o decaimento é exponencial com dependência em r [127].

Em ambos tratamentos a impureza está imersa em um gás de elétrons livres com densidade homogênea e o resultado sobre a densidade eletrônica de blindagem gerado pelo campo magnético na direção z é separado em dois termos, em coordenadas polares cilíndricas, $\delta\rho(z)$, associado aos efeitos paralelos às linhas de campo e outro, $\delta(r)$, perpendicular. A componente ao longo do eixo z em unidades CGS é dada por:

$$\delta\rho(z) = \left(\frac{mk_{\text{F}}}{4\pi^2\hbar^2} \right) \frac{\cos(2k_{\text{F}}z)}{z^3} \quad (4.17)$$

demonstrando que não há qualquer efeito ao longo da direção z , mantendo o comportamento das OF. No entanto na direção \hat{r} , a forma do decaimento da componente da

densidade eletrônica de blindagem depende da forma do potencial gerado pela impureza. Se for considerado o potencial tipo delta de Dirac, a densidade de blindagem modifica-se de acordo com [124]:

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \left(-\frac{m}{\pi^2\hbar^2}\right) \left(\frac{eB}{\hbar c}\right) \sum_{n'=1}^{\infty} \exp\{-\xi\} \frac{L_{n'}(\xi)}{n'!} \sin^{-1}\left(\frac{\epsilon_F}{\hbar\omega_c} - \frac{1}{2}\right) \quad (4.18)$$

onde $\xi = (eB/2\hbar c)r^2$, $L_{n'}(\xi)$ representa os polinômios de Laguerre, sendo a Equação 4.18 válida somente no limite de campos extremamente intensos para os quais todos elétrons de blindagem ocupam o primeiro nível de Landau.

De modo equivalente a equação, sem separação de variáveis, deduzida por Glasser [125], é válida para valores intermediários de campo magnético levando em conta o valor da massa efetiva dos elétrons de blindagem, é dada por:

$$\delta\rho(\vec{\mathbf{R}}) \cong -\frac{1}{\pi^2} \frac{m^*}{2\pi\hbar^2} \left(1 + \frac{1}{12} \frac{(\mu_0 H)^2}{EE_{\perp}}\right) \frac{\sin(2k_F r)}{r^4} - \frac{1}{\pi^2} \frac{m^*}{2\pi\hbar^2} \left[\frac{1}{4}(\alpha^2 - \frac{1}{3}) \frac{(\mu_0 H)^2}{E^{3/2}\epsilon_F^{1/2}} + \frac{1}{2} \frac{(\mu_0 H)^2}{12E_{\perp}} - 2 \left(\frac{\epsilon_F}{E}\right)^{1/2}\right] \frac{\cos(2k_F r)}{r^4} \quad (4.19)$$

onde m^* é a massa efetiva dos elétrons, $\alpha = m^*/m$, $E = \hbar^2/2m^*r^2$ e $E_{\perp} = \hbar^2/2m^*r_{\perp}^2$, com r sendo a componente paralela às linhas de campo magnético e r_{\perp} a componente perpendicular.

A presença de um campo magnético estático e homogêneo provoca a quantização do momento angular dos elétrons que formam as oscilações de Friedel com órbitas no plano perpendicular às linhas de campo. Esta quantização com relação às linhas de campo magnético gera níveis de Landau com números quânticos que variam de zero até um certo valor de corte N_F que estaria associado aos elétrons do último nível ocupado, o nível de Fermi. Porém, não há qualquer efeito nos elétrons com momento linear paralelo

às linhas de campo magnético [124]. O valor limite de intensidade de campo magnético que força todos os elétrons a ocuparem o mais baixo dos níveis de Landau é dado por [124]:

$$B_0 = \frac{\hbar c}{3e} (3\pi^2 \rho_0)^{2/3} \quad (4.20)$$

na qual, ρ_0 é a densidade eletrônica da matriz. Para os semicondutores com densidade da ordem 10^{15} cm^{-3} o valor do campo crítico seria 2kOe e para os metais com densidade eletrônica típica de 10^{21} cm^{-3} o campo necessário seria da ordem de 20 MOe. Lembrando que esses valores de campo magnético são aqueles necessários para completa supressão das oscilações de Friedel nas direções perpendiculares às linhas de campo e para que todos os elétrons ocupem o nível de Landau mais baixo migrando para a órbita de menor raio, definido como limite crítico quântico. Segundo Horing [127] valores relativamente baixos de campo magnéticos podem suprimir as oscilações de Friedel em regiões mais distantes da impureza, não sendo necessário atingir o valor crítico para se detectar a supressão das oscilações de Friedel por campo magnético. O comportamento das oscilações de Friedel submetidas à campo magnético é ilustrada na sequência de Figuras 4.2 calculadas por meio da Equação 4.18 usando o Maple 10.00©. Nessa figura, são apresentados os resultados de simulações da aplicação de campo magnético, em unidades arbitrárias, paralelo ao eixo y no sentido negativo, sendo possível visualizar a destruição das oscilações de Friedel no limite crítico quântico. As regiões concêntricas alternadas em claros e escuros, representam as modulações de densidade eletrônica ao redor da impureza que encontra-se no centro das figuras.

Esses modelos fornecem uma interpretação para o comportamento dependente de campo magnético das LSDW. Mesmo que não forneçam o valor real da magnitude de campo magnético necessário para a destruição do comportamento tipo Curie-Weiss nas ligas de cromo, essas teorias fornecem o elo para a compreensão do comportamento

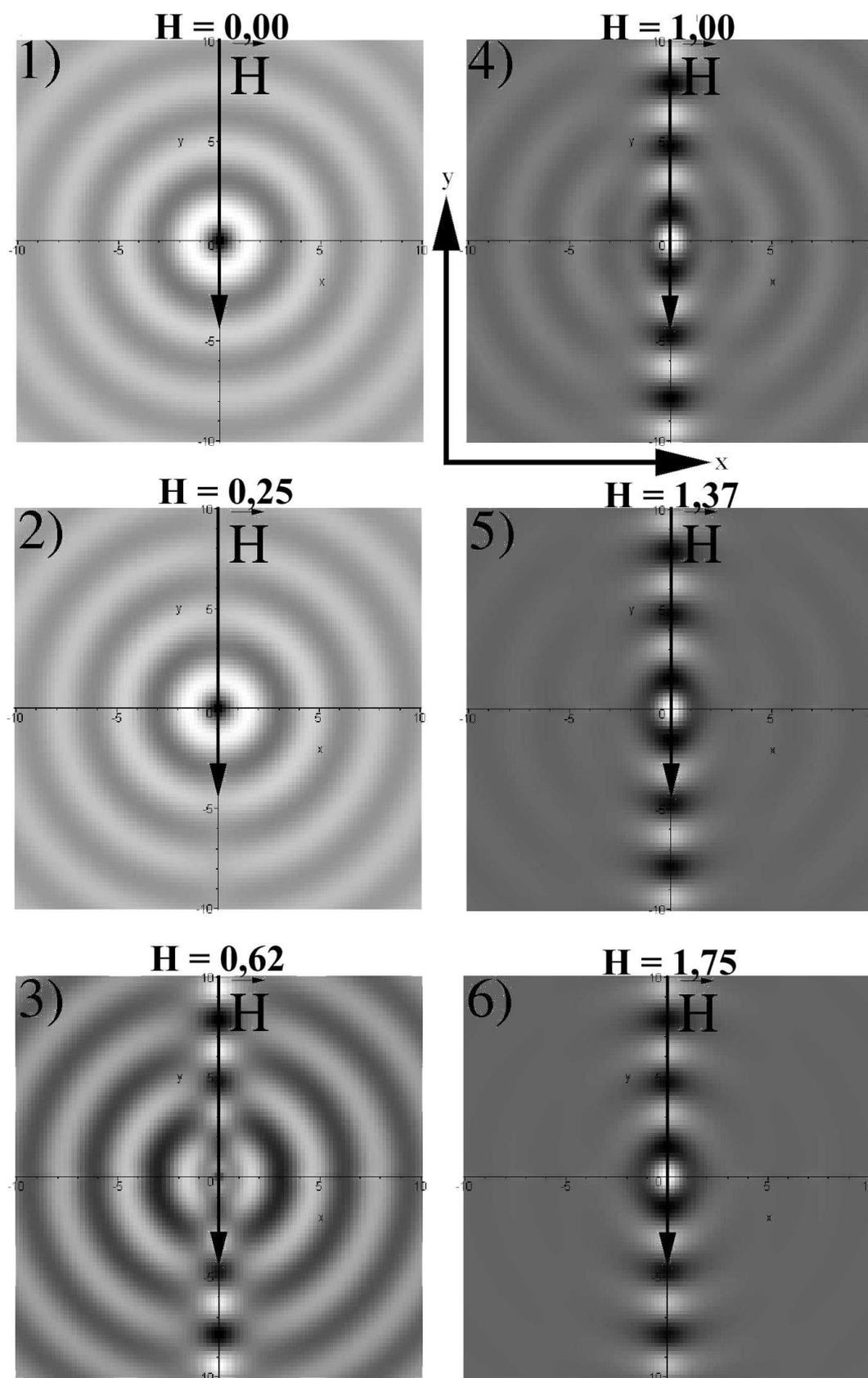


Figura 4.2: Resultados de simulação do comportamento das oscilações de Friedel submetidas a campo magnético intenso com magnitude arbitrária, paralelo ao eixo y . As regiões concêntricas alternadas em claros e escuros, representam as modulações de densidade eletrônica ao redor da impureza que encontra-se nos centros das figuras.

dependente de campo magnético das LSDW.

Acreditamos que mesmo que não atingindo o limite crítico quântico de campo magnético necessário à completa supressão das OF, basta que o campo magnético tenha magnitude suficiente para mudar alguns parâmetros de acoplamento e suprimir o ancoramento das SDW e conseqüentemente a formação dos momentos magnéticos localizados.

4.4 Acesso Experimental às Oscilações de Friedel

Até esse ponto apenas formulamos e discutimos hipóteses, sem qualquer dado concreto. É premente demonstrar de modo direto a existência das oscilações de Friedel nas ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$. Há um número restrito de técnicas que prestam-se a tal finalidade: resistividade elétrica residual em baixas temperaturas [128], ressonância magnética nuclear (NMR) [119], microscopia eletrônica de tunelamento (STM) [129–134] e difração de raios-x [135–140].

Consideramos a execução de medidas de resistividade. Entretanto, não foi possível a realização, pois as amostras monocristalinas que possuíamos são raras e não podem ser cortadas por sofrerem risco de dano permanente. E as amostras policristalinas devido ao número excessivo de defeitos estruturais, como discordâncias, contornos de grãos, não se prestam a esta técnica para medidas em baixas temperaturas. Essas falhas influenciam a resistividade residual de modo a mascarar as variações que pretendíamos medir e associar às oscilações de Friedel.

A segunda opção foi a ressonância magnética nuclear. Produzimos amostras de cromo em pó. O cromo é um metal cujas ligações químicas tem caracter *d*, o que implica em elevada estabilidade mecânica, de modo que não encontramos qualquer método para produção de pó via inclusão de átomos gasosos nos interstícios da rede cristalina. Assim,

decidimos moer manualmente o cromo, em almofariz de ágata para evitar contaminação com algum metal se utilizássemos cadinhos de aço em moinhos de bola. O processo iniciava-se pelo congelamento de grãos macroscópicos de cromo em nitrogênio líquido, retirávamos e prensávamos. Os grãos resultantes eram colocados no almofariz e moídos. Produzimos 0,24 g de grãos com diâmetro menor que 150 μm . Infelizmente a frequência de ressonância do cromo não se encontra na faixa de operação do equipamento de RMN que tínhamos a nossa disposição.

O recurso empregado foi a difração de raios-x. Essa técnica exige amostras monocristalinas e feixe de raios-x de alta intensidade. Como somente as amostras de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ são monocristais, não pudemos estudar as amostras $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ por essa técnica. A necessidade de alto fluxo de fótons foi contornada com a execução do experimento no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS em Campinas.

5. Iluminando as Modulações de Carga

A ciência é feita de fatos, da mesma forma que uma casa é feita de tijolos. Contudo, um agrupamento de fatos não constitui ciência, da mesma forma que um monte de tijolos não é uma casa.

Henri Poincaré

5.1 Introdução

A investigação das oscilações de Friedel nas ligas de cromo por meio de difração de raios-x inicialmente foi executada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS. O nosso grupo tem realizado nos últimos anos o estudo dos domínios superficiais das SDW e CDW por meio de difração de raios-x em densidade de carga elétrica [26, 141] e difração magnética de raios-x [18]. Discutiremos nesse capítulo os experimentos de difração de raios-x nas CDW, uma vez que os conceitos associados a essa técnica serão necessários à compreensão da difração de raios-x nas oscilações de Friedel, que é o objetivo principal desse trabalho.

5.2 Monodomínios de CDW

Os domínios magnéticos em amostras antiferromagnéticas são definidos pelos defeitos internos e resultam da dinâmica da transição de fase ou por anisotropia externa induzida por pressão ou campo magnético. No caso do cromo os domínios magnéticos foram inicialmente determinados por difração de nêutrons. No entanto, desde a década de 1960 [11] há controvérsias a respeito da origem e natureza dos estados de domínios

magnéticos, mantendo-se como uma questão em aberto [26, 28, 142]. A compreensão da natureza dos domínios que se formam nas proximidades da superfície do cromo é de especial importância pois estão relacionados à distribuição da orientação dos spins em filmes finos de cromo crescidos com faces livres de diferentes orientações cristalográficas. No caso das ligas antiferromagnéticas de cromo, devido às direções de propagação da modulação antiferromagnética, há três possibilidades distintas de domínio magnético para \vec{Q} , paralelas às direções (001), (010) e (100).

Em um trabalho pioneiro para formar imagens de domínios magnéticos por topografia de nêutrons, Ando e Hosoya [143] utilizaram os picos de Bragg dos satélites magnéticos que existem ao redor da cada reflexão (001). As reflexões da família (001) são proibidas pela regra de seleção, devido ao fator estrutura da rede BCC. Assim, os picos satélites detectados não podiam ser gerados por difração dos raios-x na rede cristalina. Cada um desses satélites magnéticos está associado a uma direção de domínio. No entanto, a estrutura magnética está associada com as CDW e SW, gerando uma distorção incomensurável com a rede cristalina que possui o dobro do período da estrutura magnética. Consequentemente, os picos satélites correspondentes estão localizados ao redor do pico de Bragg da rede real, mas a uma distância suficiente para ser resolvida em experimentos de difração convencionais. Para associar os domínios magnéticos do cromo com o espaço recíproco há uma regra prática que é escrita como: o par de domínios (\vec{Q}_i, \vec{S}_j) , com $i \neq j$, no espaço recíproco, escolhendo um dos eixos H, K, L como direção de um dos $\pm\vec{Q}$ pares de satélite, então o spin \vec{S} deve ser orientado na direção que não envolva qualquer dos eixos considerados ou a direção ao longo do par de satélites $\pm\vec{Q}$.

Nesse mesmo trabalho Ando e Hosoya [143] relataram que em amostras cristalinas de cromo puro, mesmo sem qualquer anisotropia induzida, alguns cristais podem



Figura 5.1: Topografia de raios-x utilizando o pico satélite de CDW em $(0,0,2+2\delta)$ mostrando que forma-se um monodomínio que ocupa quase toda a superfície [26].

apresentar preferência pela orientação de \vec{Q} paralelo a um dos eixos cúbicos. Como é mostrado na Figura 5.1, esse fato foi confirmado por de Camargo *et al.* [26], que usando topografia de raios-x mostraram que no cromo forma-se um único domínio de \vec{Q} ocupando toda a superfície livre (001). A topografia da Figura 5.1 foi obtida com difração no pico satélite da CDW em $(0,0,2+2\delta)$.

As evidências de formação de monodomínios magnéticos com \vec{Q} perpendicular à superfície têm sido reportados na literatura e a sua origem é atribuída às tensões mecânicas oriundas do processo de polimento mecânico das amostras para aplicação em experimentos de difração de raios-x como feito por Hill *et al.* [28], que examinando uma amostra de cromo com difração de nêutrons observou a configuração de multidomínios e quando examinada com difração de raios-x apresentou a configuração de monodomínio. Concluindo que o monodomínio era superficial, ou de maneira mais rigorosa tem profundidade igual ou maior que o comprimento de penetração dos raios-x, mas não se estende ao volume. Considerando que o tamanho de um domínio pode atingir 10 mm^3 , não seria inesperado encontrar monodomínios com pequena profundidade que ocupem extensas áreas na superfície (001). Entretanto outra amostra estudada por de Camargo *et al.* [26] que não sofrera qualquer tratamento em sua superfície, também apresentou a formação

espontânea de monodomínio na face (001).

5.3 Difração de Raios-x - Aspectos Experimentais

Os experimentos descritos nesse capítulo foram realizados na linha XRD2 no LNLS em Campinas-SP, uma linha versátil para experimentos não usuais, apropriada para o estudo de amostras que geram feixes difratados com baixa intensidade.

Nesse experimento utilizamos uma amostra de cromo puro que denominamos *pirâmide*, crescida por transporte químico de vapor - *chemical vapor deposition* - utilizando vapor de iodo como agente de transporte - *iodine method* [144, 145]. Afim de evitar quaisquer efeitos provenientes da manipulação de sua superfície, a amostra não sofreu tratamento prévio na superfície difratante, mantendo-se livre de defeitos e tensões induzidos por polimentos. Na Figura 5.2 é apresentada uma ilustração da amostra, as suas respectivas orientações cristalográficas, a direção do campo magnético aplicado para a preparação do estado *single-Q* e a direção de propagação do feixe de raios-x.

Para determinar a matriz de orientação da amostra no LNLS buscou-se as reflexões dos planos (112), (132), (123) e como referência azimutal foi tomada direção $[1\bar{1}2]$. Para visualizar essas direções vide a representação estereográfica na rede de Wulff da Figura 5.3. A superfície de incidência dos raios-x era perpendicular à direção [111]. A energia selecionada para a realização do experimento foi $E = 12,0001$ keV que equivale ao comprimento de onda $\lambda = 1,0332$ Å. Durante a execução do experimento o feixe de raios-x tinha perfil elipsoidal com altura de 0,6 mm e largura de 1,0 mm. A focalização horizontal do feixe, denominada focalização sagital [146], é realizada por um cristal de silício curvado com raio de curvatura paralelo ao feixe incidente. O monocromador utilizado era do tipo

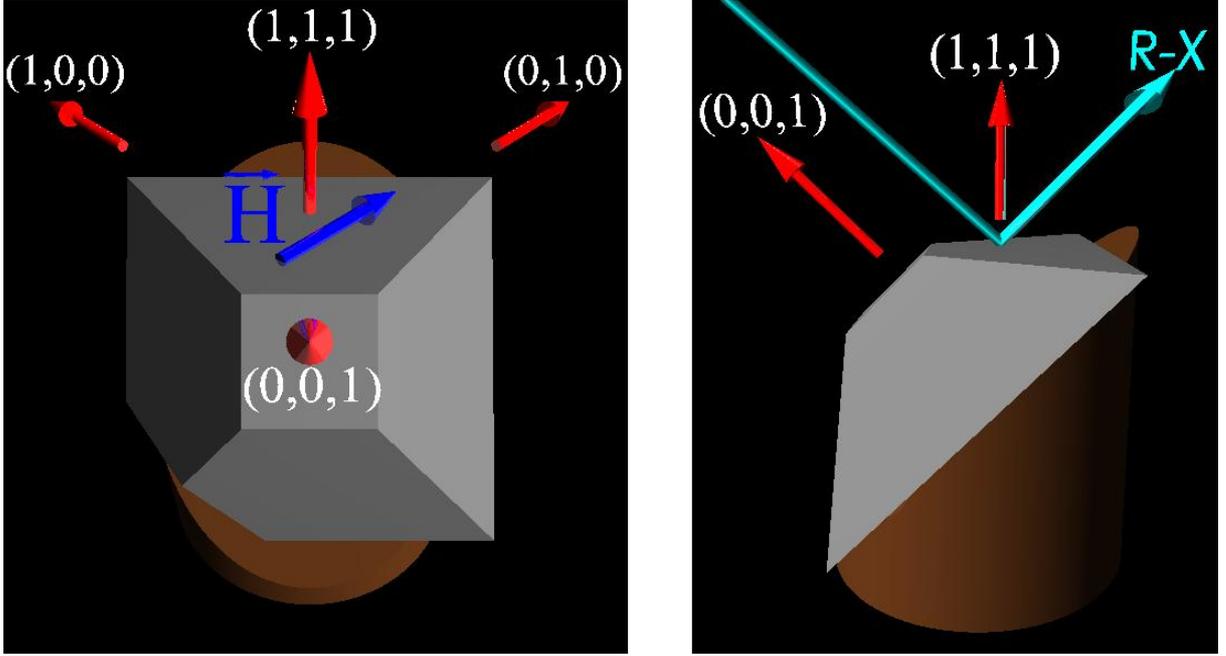


Figura 5.2: Desenho esquemático representando a orientação cristalográfica da amostra de cromo denominada pirâmide. O vetor azul escuro indica o campo magnético aplicado na realização dos estados *single* - \vec{Q} . Em azul claro tem-se o esboço do caminho percorrido pelo feixe de raios-x.

duplo cristal com focalização sagital, com resolução em energia dada pela equação:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta E}{E} = \left[\left(\frac{\Delta\theta}{\tan\theta} \right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{d} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.1)$$

onde $\Delta\theta$ é a distribuição angular do feixe incidente no plano vertical e $\frac{\Delta d}{d}$ a resolução de energia intrínseca do cristal, dada por:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{4d_{hkl}^2 r_e |\Re\{F_{hkl}\}| C e^{-2M}}{\pi V_c} \quad (5.2)$$

onde d_{hkl} é a distância interplanar da reflexão utilizada, r_e o raio clássico do elétron, C o fator de polarização, $\Re\{F_{hkl}\}$ a parte real do fator de estrutura, M é o fator térmico de Debye-Waller e V_c o volume da célula unitária. Para o Si(111), $\frac{\Delta d}{d} = 136 \times 10^{-6}$. Com a amostra fixada a 8 m do monocromador, com largura horizontal do feixe na sua superfície

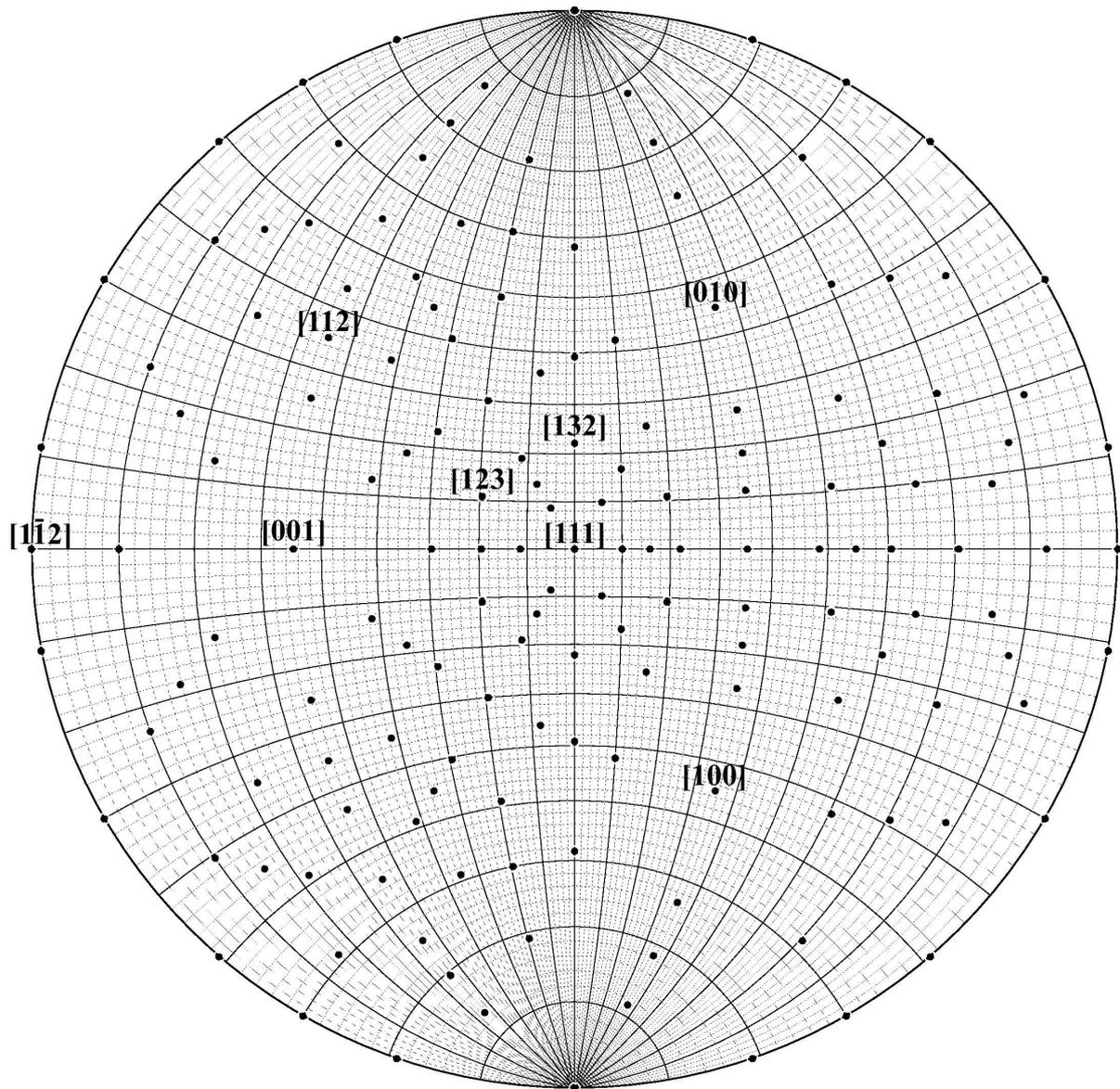


Figura 5.3: Projeção estereográfica representando a orientação cristalográfica da amostra pirâmide. A direção $[111]$ é perpendicular ao plano de incidência dos raios-x, vide Figura 5.2. Para a construção da matriz de orientação da amostra utilizou-se as reflexões dos planos (112) , (123) , (132) e como referência azimutal a direção $[1\bar{1}2]$

de 1 mm, obtém-se $\Delta\theta = 1,25 \times 10^{-4}$. A distância interplanar para a reflexão (111) do silício é $d_{111} = 3,1356 \text{ \AA}$ com a radiação difratada com $\lambda = 1,0332 \text{ \AA}$ resultam no ângulo de Bragg $\theta = 9,4829^\circ$. Com esses valores, obtemos, $\frac{\Delta\theta}{\tan\theta} = 7,4834 \times 10^{-4}$. Assim, o valor da resolução em comprimento de onda ou em energia nas condições do nosso experimento era $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta E}{E} = 7,606 \times 10^{-4}$.

Na Figura 5.4 é apresentada a curva de difração do pico de Bragg da reflexão da amostra pirâmide, cujo ajuste de dados por uma gaussiana forneceu a largura a meia altura $\Delta\theta = 0,00069 \text{ rad}$. O ângulo de Bragg para essa reflexão, medido com varredura $\theta - 2\theta$, é $\theta = 38,3822^\circ$, fornecendo $\frac{\Delta\theta}{\theta} = 8,71 \times 10^{-4}$. A resolução em energia da amostra no experimento era $\frac{\Delta E}{E} = \left[(8,71 \times 10^{-4})^2 + \left(\frac{\Delta d}{d} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$. Esse valor é maior do que aquele associado ao ajuste da ótica do experimento. De modo que a nossa ótica tem resolução suficiente para estudar o cristal em questão.

Os picos de Bragg foram coletados com atenuadores de intensidade de alumínio. Os dados dos picos de difração da CDW foram coletados com o feixe difratado direto da amostra, sem qualquer atenuação. Para cada pico de difração de CDW medido, efetuávamos a sua centragem antes da coleta dos dados definitivos.

Para o controle de temperatura da amostra no LNLS foi utilizado um criostato de He do tipo “dedo frio”, de ciclo fechado que opera na faixa de temperatura de 10 K a 320 K, com 0,1 K de resolução.

Foram realizados experimentos para estudar os efeitos de campo magnético e as conseqüências da história magnética da amostra na repopulação de domínios superficiais da CDW. Assim, ainda em São Carlos, no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, utilizamos o *Physical Properties Measurement System*- PPMS da Quantum Design, para preparar o estado de monodomínio magnético de volume. Para realizar este procedimento

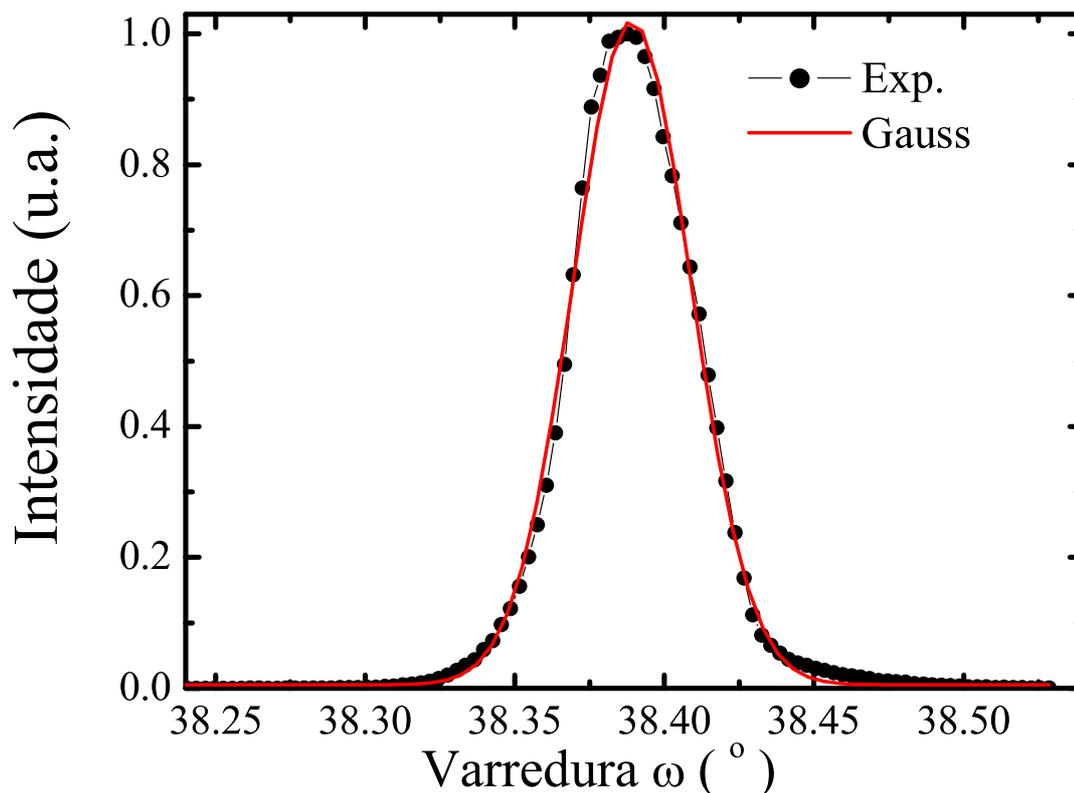


Figura 5.4: Curva de difração do pico de Bragg da reflexão (222) da mostra pirâmide.

aquecemos a amostra até 340 K, aplicamos campo magnético de 90 kOe paralelo à direção [010] e em seguida resfriamos a amostra até 270 K, esperamos a estabilização da temperatura e retiramos o campo aplicado. Com a temperatura ambiente do laboratório ajustada em 293 K, retiramos a amostra e a colocamos em um recipiente com água e gelo, para transportamos a amostra até Campinas. A amostra foi instalada no goniômetro da linha XRD2 sob um sopro contínuo de nitrogênio gasoso. Com esse procedimento, foi possível efetuar o traslado da amostra e instalá-la no difratômetro em Campinas, sem perder o estado magnético *single* \vec{Q} configurado em São Carlos. Os resultados apresentados na próxima seção atestam essa afirmação. Os dados de difração de raios-x da próxima seção foram coletados com a amostra em 140 K.

No Apêndice A encontra-se uma introdução à teoria cinemática da difração de

raios-x com todos os conceitos necessários para a interpretação dos dados coletados nos experimentos realizados no LNLS.

5.4 Resultados - CDW

Nessa seção são apresentados os resultados obtidos nos experimentos de difração de raios-x executados no LNLS, com a amostra de cromo puro, denominada *pirâmide* em 140 K que é a temperatura na qual se obtém a maior intensidade de difração nas CDW [5]. Foram acessadas as reflexões satélites geradas pelas CDW ao redor do pico de Bragg (222), como é apresentado na Figura 5.5. As esferas amarelas dessa figura, correspondem aos pontos acessados no espaço recíproco na realização do experimento. Os outros pontos acessados (112), (132) e (123), não são apresentados aqui, pois, foram utilizados apenas para gerar a matriz de orientação da amostra.

Na Figura 5.5 a) são representados os picos existentes no espaço recíproco quando a amostra encontra-se no estado *single- \vec{Q}* . Cada conjunto de picos corresponde a uma classe de modulação. Os picos satélites das SDW em $(0, 1 \pm \delta, 0)$, $(0, 0 \pm \delta, \pm 1)$ e $(\pm 1, 0 \pm \delta, 0)$ são representados pelas esferas vermelhas, os picos das CDW em $(2, 2 \pm 2\delta, 2)$ são representados pelas esferas amarelas e em verde são os picos de Bragg (2,2,2) da rede cristalina. Na Figura 5.5 b) são representados os picos presentes no espaço recíproco quando a amostra encontra-se nos estado *multi- \vec{Q}* , com o mesmo código de cores.

Com os dados coletados, contruímos os gráficos apresentados nas Figuras 5.7, 5.9, 5.11 e 5.12. Esse conjunto de dados foram coletados com a amostra cromo pirâmide em estado *single- \vec{Q}* . Os valores obtidos na integração da área sob a curva dos picos de difração são apresentados nas Tabelas 5.1.

Os gráficos apresentados na Figuras 5.15, 5.9, 5.11 e 5.20 foram construídos

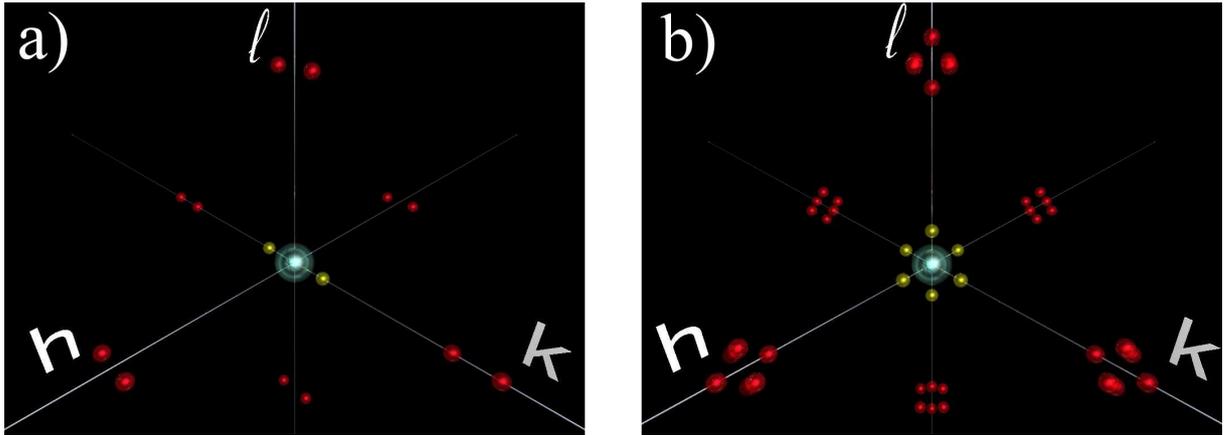


Figura 5.5: a) Pontos acessíveis no espaço recíproco no estado *single- \vec{Q}* para difração de raios-x. Em verde é representado o pico de Bragg da reflexão $(2,2,2)$, as esferas amarelas representam os picos gerados pelas reflexões satélites das CDW em $(2, 2 \pm 2\delta, 2)$ e as esferas vermelhas são os satélites das SDW em $(0, 1 \pm \delta, 0)$, $(0, 0 \pm \delta, \pm 1)$ e $(\pm 1, 0 \pm \delta, 0)$. b) Pontos acessíveis no estado *multi- \vec{Q}* , correspondendo aos satélites das CDW $(2 \pm 2\delta, 2, 2)$, $(2, 2 \pm 2\delta, 2)$, $(2, 2, 2 \pm 2\delta)$ e aos satélites de SDW $(1 \pm \delta, 0, 0)$, $(0, 1 \pm \delta, 0)$ e $(0, 0, 1 \pm \delta)$.

com a amostra cromo pirâmide em estado *multi- \vec{Q}* . Os valores da integração da área sob a curva dos picos são apresentados na Tabela 5.1.

5.4.1 Picos Satélites da CDW no Estado *Single* – \vec{Q}

Os dados apresentados nesta subseção foram coletados com a amostra em estado *single* – \vec{Q} volumétrico com vetor de onda \vec{Q} das CDW na direção $(0,1,0)$. O feixe de raios-x incide sobre a face paralela aos planos de difração $(2,2,2)$. Na Figura 5.6 as esferas amarelas mostram os satélites das CDW que tentamos acessar no espaço recíproco. Os dados apresentados nos gráficos da Figura 5.7 são resultados de varreduras tipo h, k ou l (*h-scan*, *k-scan* e *l-scan*) dos picos satélites das CDW em $(2 \pm 2\delta, 2, 2)$. A ausência desses picos de difração nos gráficos da Figura 5.7 demonstra que não há modulação com \vec{Q} ao longo da direção *h* ou $(1,0,0)$.

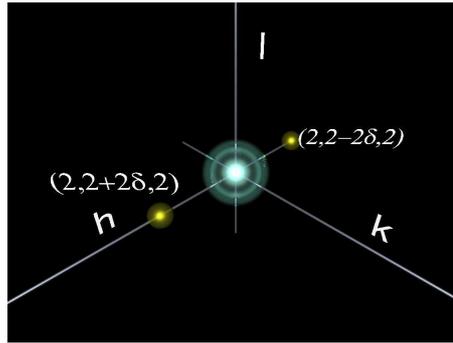


Figura 5.6: As esferas amarelas indicam as reflexões acessadas cujos dados são apresentados nos gráficos abaixo.

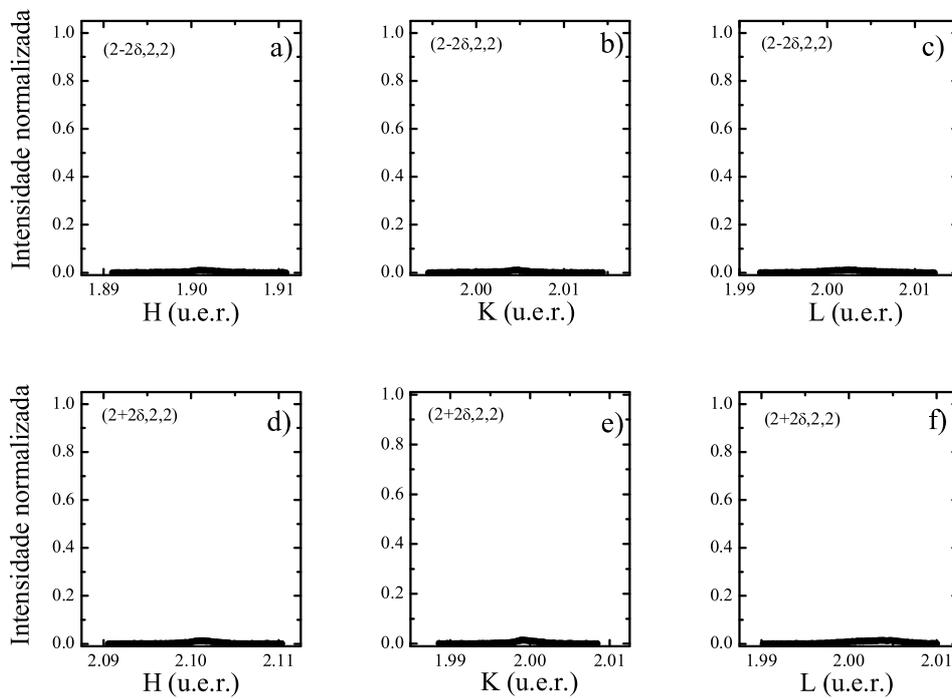


Figura 5.7: Curvas de difração dos satélites $(2 \pm 2\delta, 2, 2)$ construídas com dados coletados nas varreduras h, k e l, com a amostra em estado *single - \vec{Q}* .

Na Figura 5.8 são mostrados os pontos no espaço recíproco correspondentes aos picos de difração de varreduras hkl dos picos satélites em $(2, 2 + 2\delta, 2)$, os resultados são mostrados na Figura 5.9, com a intensidade normalizada. A refletividade integrada, que é dada pela área embaixo das curvas de difração, determina o volume do objeto ou modulação geradora da difração, que nesse caso são as CDW. A existência desses picos indica que as CDW difratantes têm vetor de onda \vec{Q} paralelo à direção l ou $(0,1,0)$.

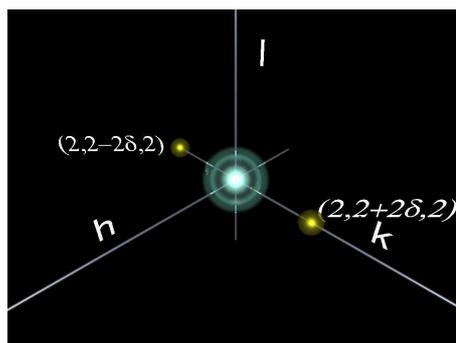


Figura 5.8: As esferas amarelas indicam as reflexões acessadas cujos dados são apresentados nos gráficos abaixo.

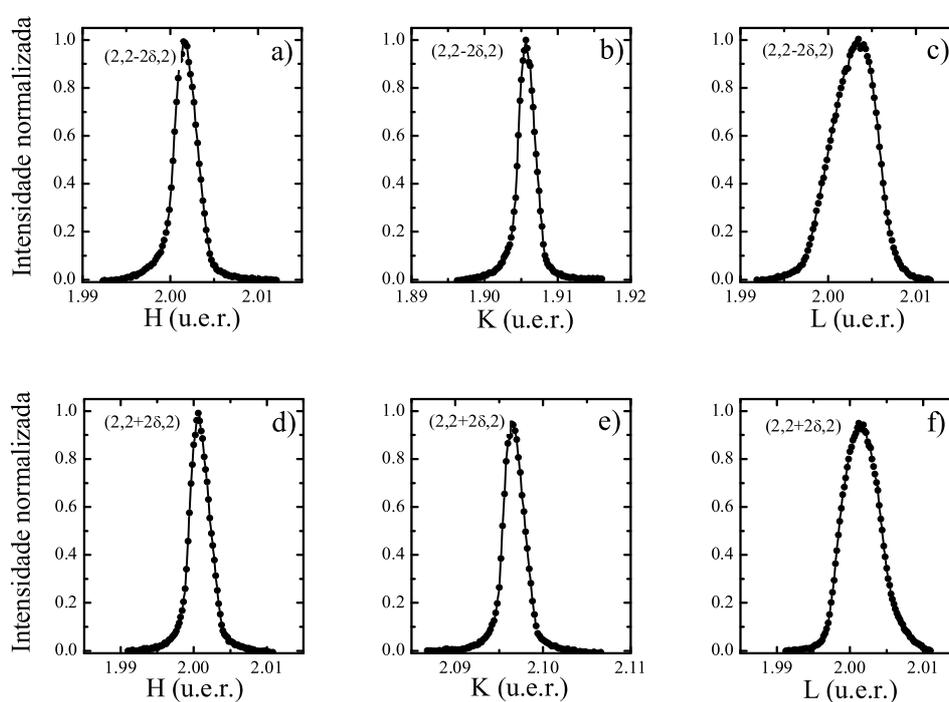


Figura 5.9: Curvas de difração dos satélites $(2, 2 \pm 2\delta, 2)$ construídas com dados coletados nas varreduras h , k e l , com a amostra em estado *single* - \vec{Q} .

Na Figura 5.10 são mostrados os pontos no espaço recíproco correspondentes aos picos de difração dos satélites $(2, 2, 2 \pm 2\delta)$, os dados mostrados na Figura 5.11 são interpretados do mesmo modo que na situação da reflexão $(2 \pm 2\delta, 2, 2)$, a ausência de picos é resultado da ausência de CDW com vetor de onda paralelo à direção l ou $(0, 0, 1)$.

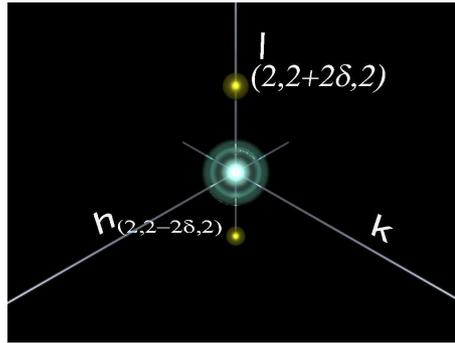


Figura 5.10: As esferas amarelas indicam as reflexões acessadas cujos dados são apresentados nos gráficos abaixo.

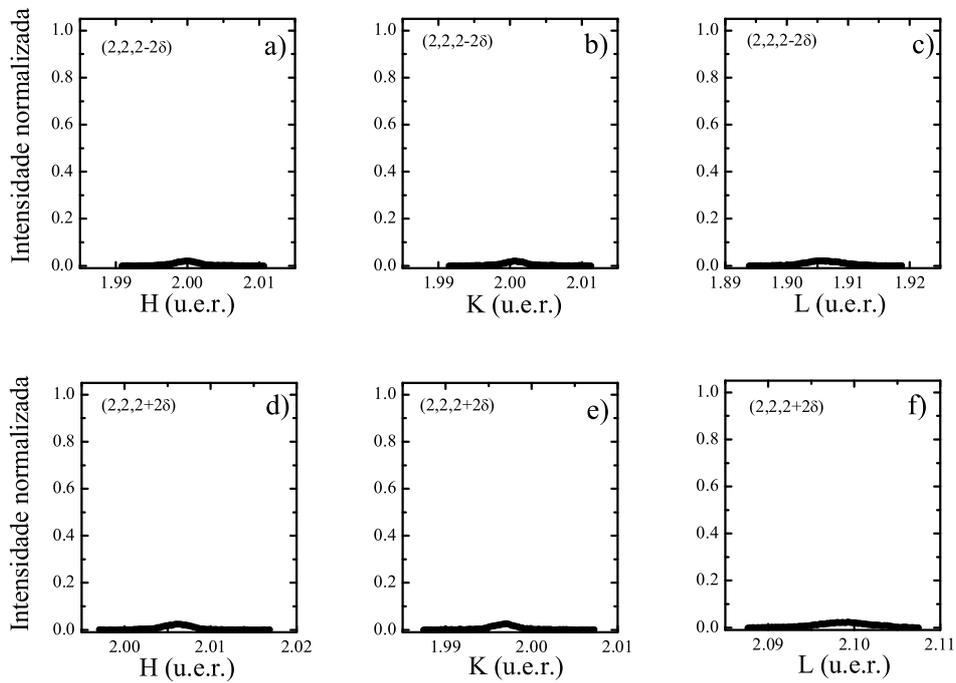


Figura 5.11: Curvas de difração dos satélites $(2, 2, 2 \pm 2\delta)$ construídas com dados coletados nas varreduras h, k e l, com a amostra em estado *single* - \vec{Q} .

Na Figura 5.12 são apresentados os resultados de varreduras $\theta - 2\theta$ e os respectivos satélites das CDW no espaço recíproco. As varreduras $\theta - 2\theta$ apenas reafirmam a validade dos dados apresentados nas figuras anteriores, pois são varreduras em outro espaço de fase.

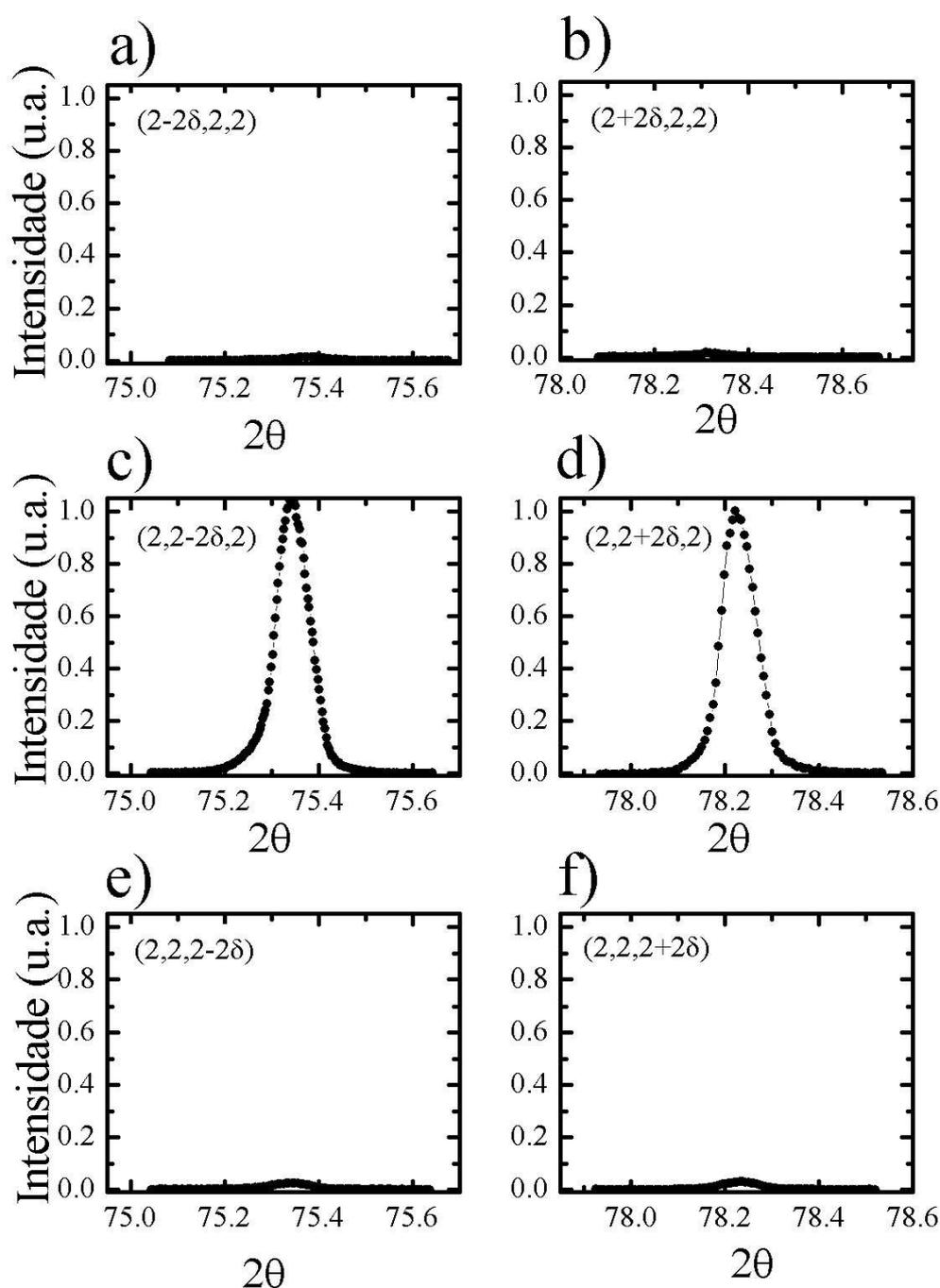


Figura 5.12: Curvas de difração dos satélites, a) e b) $(2 \pm 2\delta, 2, 2)$, c) e d) $(2, 2 \pm 2\delta, 2)$, e) e f) $(2, 2, 2 \pm 2\delta)$, construídas com dados da varredura $\theta - 2\theta$, coletados com a amostra em estado *single* - \vec{Q} . A ausência de pico de difração deriva da não-existência de CDW com vetor de onda \vec{Q} .

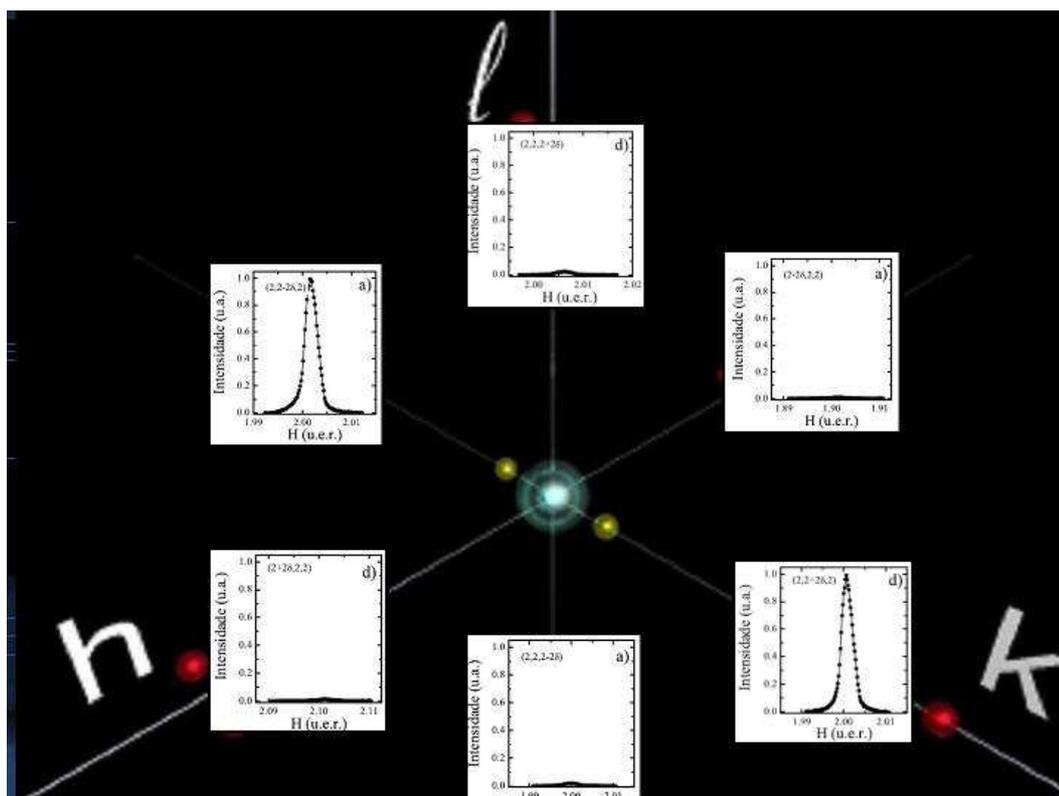


Figura 5.13: Diagrama, com as posições dos picos satélites acessados no espaço recíproco e as respectivas curvas de difração, da amostra de cromo puro no estado *single* – \vec{Q} . Essa figura resume os dados apresentados nas figuras anteriores.

Os resultados apresentados confirmam o estado *single* – \vec{Q} da amostra. Para determinarmos o percentual do volume relativo das CDW em cada uma das direções [100], [010] e [001], dividimos o valor da refletividade integrada de cada direção pela soma das três refletividades integradas. Os valores calculados da refletividade integrada para cada um dos satélites estão na Tabela 5.1. A Figura 5.13 apresenta um mapa resumido do espaço recíproco, com a sobreposição das curvas de difração e os pontos do espaço a elas associados.

Tabela 5.1: Tabela com o mapa das reflexões acessadas na amostra cromo pirâmide no estado single- \vec{Q}

Reflexão	Varredura	Área($\times 10^{-4}$)	Largura($\times 10^{-3}$)	$2\theta_B$	θ_B
$(2 - 2\delta, 2, 2)$	H	0,54	3,6 u.e.r.		
$(2 - 2\delta, 2, 2)$	K	0,51	2,6 u.e.r.		
$(2 - 2\delta, 2, 2)$	L	0,80	6,2 u.e.r.		
	total	1,85			
$(2 - 2\delta, 2, 2)$	$\theta - 2\theta$	0,14	0,73 rad	$75,375^\circ$	$37,687^\circ$
$(2 + 2\delta, 2, 2)$	H	0,60	2,8 u.e.r.		
$(2 + 2\delta, 2, 2)$	K	0,60	3,0 u.e.r.		
$(2 + 2\delta, 2, 2)$	L	1,11	6,6 u.e.r.		
	total	2,31			
$(2 + 2\delta, 2, 2)$	$\theta - 2\theta$	0,14	0,47 rad	$78,317^\circ$	$39,158^\circ$
$(2, 2 - 2\delta, 2)$	H	33,8	2,8 u.e.r.		
$(2, 2 - 2\delta, 2)$	K	30,8	2,6 u.e.r.		
$(2, 2 - 2\delta, 2)$	L	63,7	6,0 u.e.r.		
	total	128,3			
$(2, 2 - 2\delta, 2)$	$\theta - 2\theta$	8,4	0,73 rad	$75,345^\circ$	$37,672^\circ$
$(2, 2 + 2\delta, 2)$	H	34,7	2,8 u.e.r.		
$(2, 2 + 2\delta, 2)$	K	29,0	3,0 u.e.r.		
$(2, 2 + 2\delta, 2)$	L	60,6	6,2 u.e.r.		
	total	124,3			
$(2, 2 + 2\delta, 2)$	$\theta - 2\theta$	8,2	0,73 rad	$78,229^\circ$	$39,114^\circ$
$(2, 2, 2 - 2\delta)$	H	0,92	3,8 u.e.r.		
$(2, 2, 2 - 2\delta)$	K	0,84	3,2 u.e.r.		
$(2, 2, 2 - 2\delta)$	L	1,63	6,8 u.e.r.		
	total	3,39			
$(2, 2, 2 - 2\delta)$	$\theta - 2\theta$	0,26	0,89 rad	$75,338^\circ$	$37,669^\circ$
$(2, 2, 2 + 2\delta)$	H	1,04	3,8 u.e.r.		
$(2, 2, 2 + 2\delta)$	K	1,02	3,2 u.e.r.		
$(2, 2, 2 + 2\delta)$	L	1,68	6,6 u.e.r.		
	total	3,74			
$(2, 2, 2 + 2\delta)$	$\theta - 2\theta$	0,26	0,89 rad	$78,233^\circ$	$39,116^\circ$

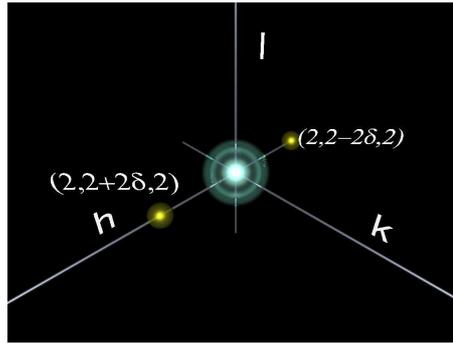


Figura 5.14: As esferas amarelas indicam as reflexões acessadas cujos dados são apresentados nos gráficos abaixo.

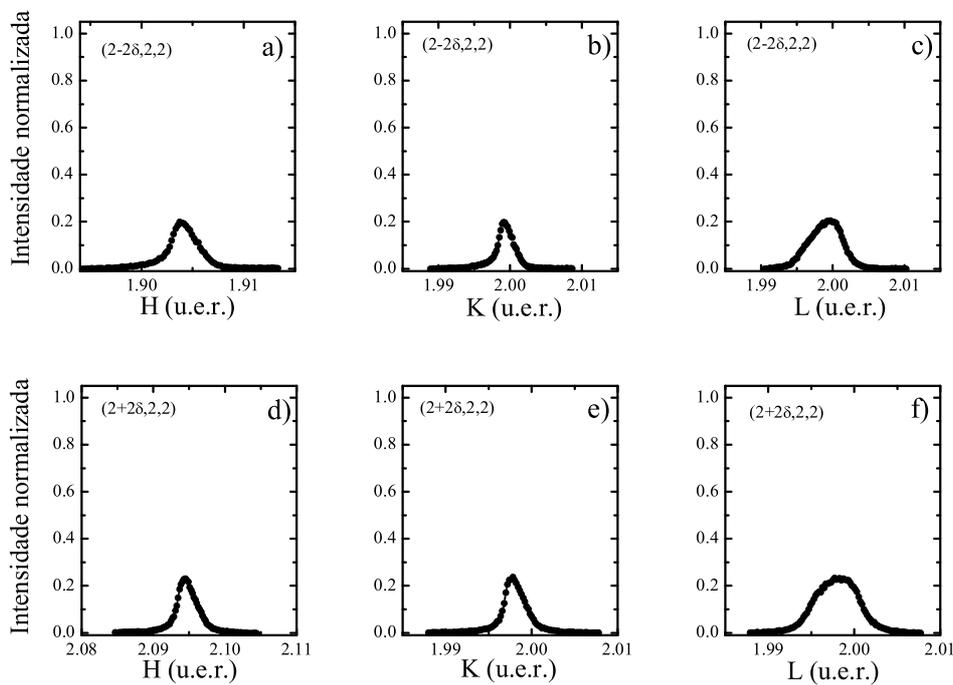


Figura 5.15: Curvas de difração dos satélites $(2 \pm 2\delta, 2, 2)$ construídas com dados coletados nas varreduras h, k e l, com a amostra em estado *multi* - \vec{Q} .

5.4.2 Picos Satélites da CDW no Estado *Multi* - \vec{Q}

Os dados desta subseção foram coletados com a amostra em estado *multi* - \vec{Q} volumétrico. A mostra foi aquecida até 320 K e depois resfriada até 140 K. O feixe de raios-x como na situação anterior incidia na face paralela aos planos de difração $(2,2,2)$.

A Figura 5.14 mostra os satélites das CDW das reflexões $(2 \pm 2\delta, 2, 2)$ que tentamos acessar no espaço recíproco. Os dados apresentados na Figura 5.15 são resultados

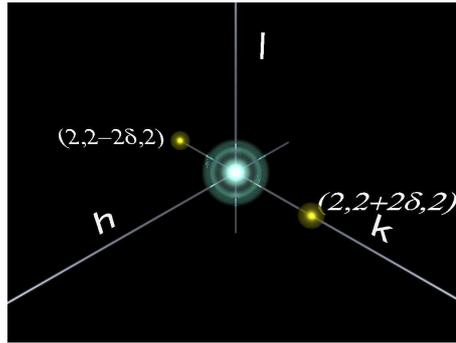


Figura 5.16: As esferas amarelas indicam as reflexões acessadas cujos dados são apresentados nos gráficos abaixo.

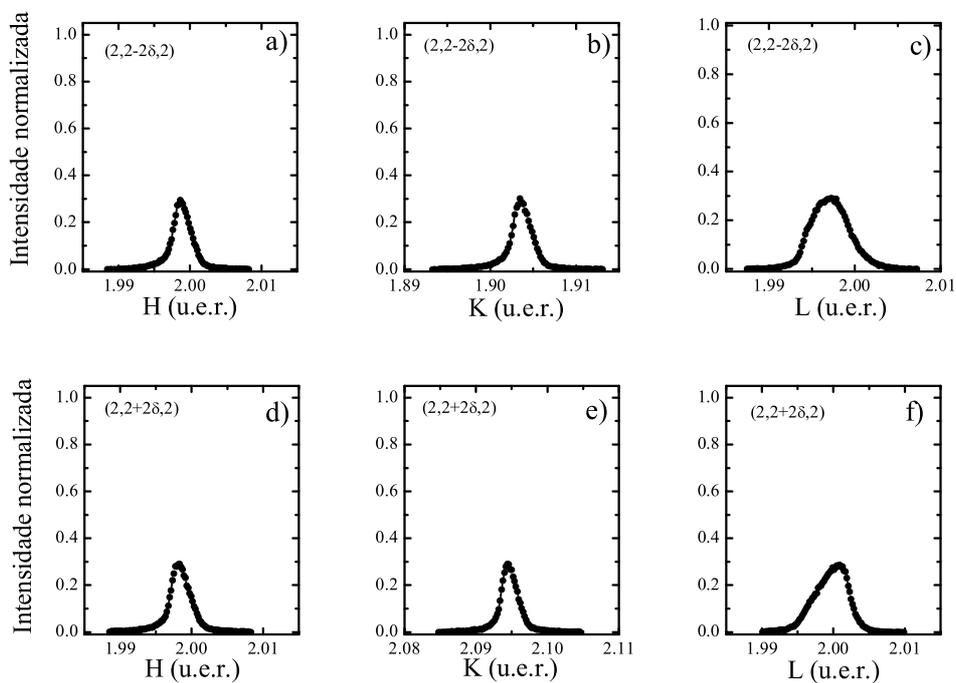


Figura 5.17: Curvas de difração dos satélites $(2, 2 \pm 2\delta, 2)$ construídas com dados coletados nas varreduras h , k e l , com a amostra em estado *multi* - \vec{Q} .

das varreduras hkl . Os picos de difração nos gráficos da Figura 5.15 demonstram que há modulação com \vec{Q} ao longo da direção h ou $[100]$.

Do mesmo modo que na Figura 5.16 e nos gráficos da Figura 5.17 são apresentados os dados das varreduras hkl das reflexões $(2, 2 \pm 2\delta, 2)$. Novamente os picos são presentes atestando a existência de CDW com vetor de onda \vec{Q} paralelo a direção k .

Na Figura 5.19 temos os picos dos satélites $(2, 2, 2 \pm 2\delta)$. A menor intensidade dos satélites $(2 \pm 2\delta, 2, 2)$ e $(2, 2 \pm 2\delta, 2)$ em comparação com os da reflexão $(2, 2, 2 \pm 2\delta)$ é

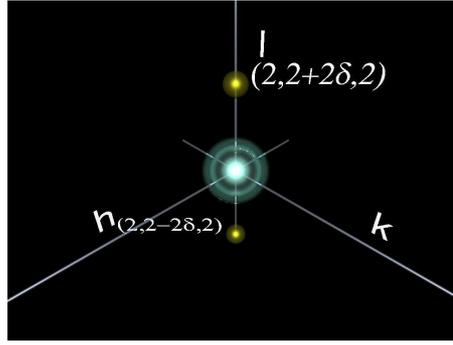


Figura 5.18: As esferas amarelas indicam as reflexões acessadas cujos dados são apresentados nos gráficos abaixo.

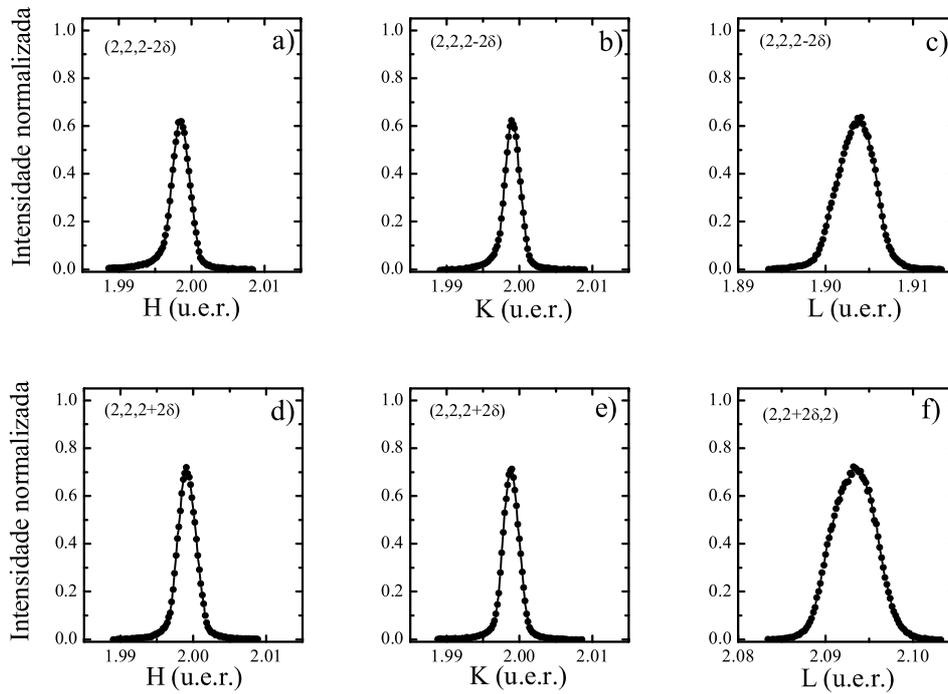


Figura 5.19: Curvas de difração dos satélites $(2, 2, 2 \pm 2\delta)$ construídas com dados coletados nas varreduras h , k e l , com a amostra em estado $multi - \vec{Q}$.

resultado da proximidade com a face livre paralela à direção $[0,0,1]$, que apresenta estado $multi - \vec{Q}$ superficial [31].

O estado de multidomínio é caracterizado pela presença dos picos satélites das CDW em todos os seis pontos do espaço recíproco acessados no experimento. Nesse estado há formação de domínios de CDW com cada um apresentando vetor de onda \vec{Q} nas direções h ou k ou l . Ressaltando que em cada domínio há formação de CDW com vetor de onda em uma única direção, assim, o estado de multidomínio é caracterizado

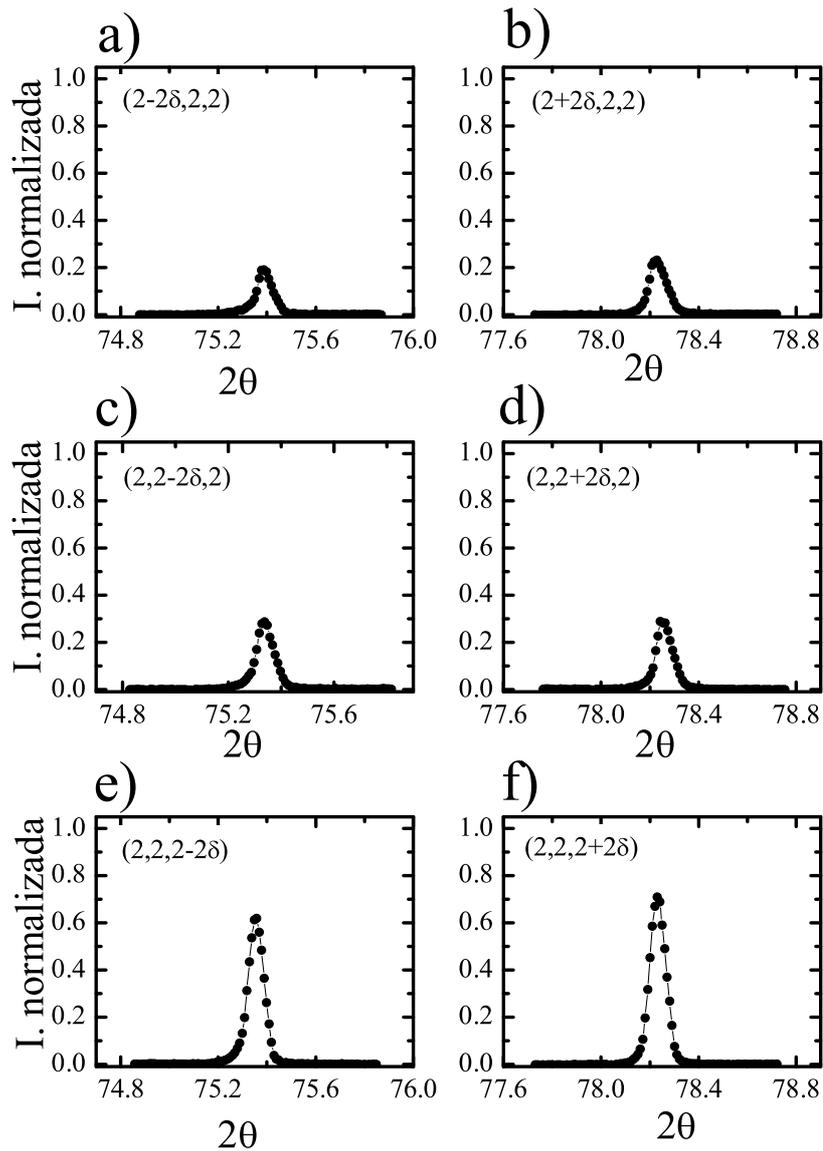


Figura 5.20: Curvas de difração dos satélites, a) e b) $(2 \pm 2\delta, 2, 2)$, c) e d) $(2, 2 \pm 2\delta, 2)$, e) e f) $(2, 2, 2 \pm 2\delta)$, construídas com dados da varredura $\theta - 2\theta$, coletados com a amostra em estado *multi* - \vec{Q} .

pela existência de muitos pequenos monodomínios de \vec{Q} , aleatoriamente ordenados.

Na Figura 5.20 são apresentados os resultados de varreduras $\theta - 2\theta$ e os respectivos satélites das CDW no espaço recíproco. As varreduras $\theta - 2\theta$ reafirmam a validade dos dados apresentados nas figuras anteriores, pois são varreduras em outro espaço de fase.

Esses resultados confirmam o estado *multi* - \vec{Q} da amostra. Para determinarmos o percentual do volume relativo das CDW em cada uma das direções crista-

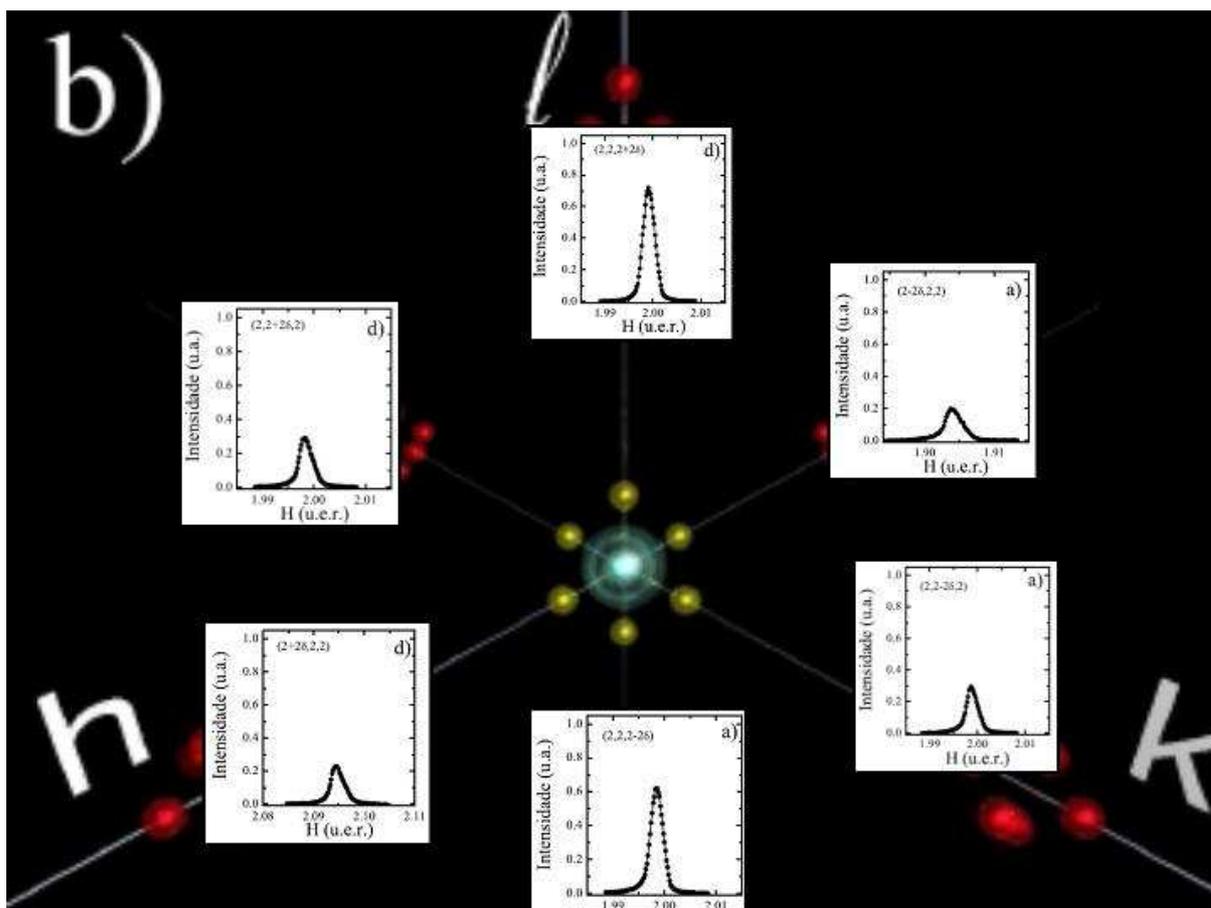


Figura 5.21: Diagrama, com as posições dos picos satélites acessados no espaço recíproco e as respectivas curvas de difração, da amostra de cromo puro no estado *multi* – \vec{Q} . Esta figura resume os dados apresentados nas figuras anteriores.

lográficas, dividimos o valor da refletividade integrada de cada direção pela soma de todas as refletividades integradas. Os valores calculados da refletividade integrada para cada um dos satélites estão na Tabela 5.2. A Figura 5.21 apresenta um mapa resumido do espaço recíproco com os pontos acessados pelo feixe de raios-x e as respectivas curvas de difração resultantes.

Tabela 5.2: Tabela com o mapa das reflexões acessadas na amostra cromo pirâmide no estado multi- \vec{Q}

Reflexão	Varredura	Área($\times 10^{-4}$)	Largura($\times 10^{-3}$)	$2\theta_B$	θ_B
(2 - 2 δ , 2, 2)	H	7,06	2,8 u.e.r.		
(2 - 2 δ , 2, 2)	K	5,99	2,4 u.e.r.		
(2 - 2 δ , 2, 2)	L	11,7	5,6 u.e.r.		
	total	24,7			
(2 - 2 δ , 2, 2)	$\theta - 2\theta$	1,51	0,6 rad	75,390°	37,695°
(2 + 2 δ , 2, 2)	H	8,24	2,8 u.e.r.		
(2 + 2 δ , 2, 2)	K	7,59	2,6 u.e.r.		
(2 + 2 δ , 2, 2)	L	14,8	6,2 u.e.r.		
	total	30,6			
(2 + 2 δ , 2, 2)	$\theta - 2\theta$	1,98	0,7 rad	78,232°	39,116°
(2, 2 - 2 δ , 2)	H	9,73	2,8 u.e.r.		
(2, 2 - 2 δ , 2)	K	8,88	2,4 u.e.r.		
(2, 2 - 2 δ , 2)	L	16,4	5,2 u.e.r.		
	total	35,0			
(2, 2 - 2 δ , 2)	$\theta - 2\theta$	2,27	0,7 rad	75,340°	37,670°
(2, 2 + 2 δ , 2)	H	10,7	3,2 u.e.r.		
(2, 2 + 2 δ , 2)	K	8,98	2,4 u.e.r.		
(2, 2 + 2 δ , 2)	L	16,3	5,4 u.e.r.		
	total	36,0			
(2, 2 + 2 δ , 2)	$\theta - 2\theta$	2,31	0,7 rad	78,259°	39,129°
(2, 2, 2 - 2 δ)	H	20,6	2,8 u.e.r.		
(2, 2, 2 - 2 δ)	K	17,3	2,4 u.e.r.		
(2, 2, 2 - 2 δ)	L	33,6	5,0 u.e.r.		
	total	71,5			
(2, 2, 2 - 2 δ)	$\theta - 2\theta$	4,62	0,7 rad	75,355°	37,677°
(2, 2, 2 + 2 δ)	H	23,2	2,8 u.e.r.		
(2, 2, 2 + 2 δ)	K	20,3	2,8 u.e.r.		
(2, 2, 2 + 2 δ)	L	45,8	6,2 u.e.r.		
	total	89,3			
(2, 2, 2 + 2 δ)	$\theta - 2\theta$	5,15	0,7rad	78,232°	39,116°

5.5 Discussões e Conclusões - CDW

Ao discutir-se o estado *single- \vec{Q}* é necessário definir se está se referindo ao monodomínio volumétrico ou monodomínio de superfície. Quando preparamos o estado volumétrico usando a aplicação de campo magnético, estávamos criando um único domínio que ocupava todo o volume da amostra. Por outro lado, quando nos referimos a monodomínio superficial com \vec{Q} perpendicular as superfícies [100], devemos considerar que a amostra está em estado de multidomínio volumétrico e apenas a superfície está em estado *single- \vec{Q}* . A existência dessa configuração natural de monodomínios do cromo foi demonstrado por de Camargo *et al* [26] que, utilizando a amostra pirâmide, criaram o estado de monodomínio pelo mesmo método citado na Seção 5.3, com \vec{Q} paralelo a direção [010], fazendo difração na face (001) e não detectaram qualquer pico de difração associado aos satélites da CDW, demonstrando que não havia domínios de CDW com \vec{Q} paralelo a [001].

Inicialmente tínhamos o estado *single- \vec{Q}* volumétrico preparado por *field cooling* com 95,4 % do volume das CDW na direção [010], conforme é apresentado na Tabela 5.3. Após o aquecimento da amostra até 320 K e resfriamento até 140 K, repetimos as medidas de difração e encontramos o picos de difração dos satélites nas direções [100], [010] e [001] respectivamente com 19,3 %; 25,8 % e 54,9 %, demonstrando que a aplicação de campo magnético não criou novos domínios antiferromagnéticos mas apenas provocou a sua repopulação. Essa amostra continha uma face paralela à direção [001] que induziu essa distribuição preferencial. Para se obter a fração de ocupação dos volumes dos domínios em uma determinada direção de \vec{Q} , deve-se tomar a soma das refletividades integradas dos dois picos satélites das CDW na direção de interesse, então dividir pelo somatório das refletividades integradas dos seis picos satélites das CDW, pois, conforme a Equação A.11, a razão entre as intensidades integradas é igual à razão dos volumes difratores.

Tabela 5.3: Distribuição relativa dos domínios da CDW com a amostra cromo pirâmide no estado *single*- \vec{Q} . A refletividade integrada foi calculada com base nos dados de varredura $\theta - 2\theta$.

Reflexão	Reflet. Integ. ($\times 10^{-4}$)	razão $\frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}}$
$(2 \pm 2\delta, 2, 2)$	0,28	1, 61%
$(2, 2 \pm 2\delta, 2)$	16,6	95, 4%
$(2, 2, 2 \pm 2\delta)$	0,52	2, 99%
Reflet. int. total	17,4	100%

Tabela 5.4: Distribuição relativa dos domínios da CDW após o aquecimento e resfriamento da amostra cromo pirâmide. A refletividade integrada foi calculada com base nos dados de varredura $\theta - 2\theta$.

Reflexão	Reflet. Integ. ($\times 10^{-4}$)	razão $\frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}}$
$(2 \pm 2\delta, 2, 2)$	3,49	19, 3%
$(2, 2 \pm 2\delta, 2)$	4,58	25, 8%
$(2, 2, 2 \pm 2\delta)$	9,77	54, 9%
Reflet. int. total	17,8	100%

Se a face observada fosse da família 001, no estado *single* - \vec{Q} teríamos observado apenas um domínio superficial, exatamente como foi realizado por de Camargo *et al* [26]. No entanto na face (222), foram observados três domínios de \vec{Q} . A predominância dos domínios na direção [010] como foi citado, decorre do fato da amostra apresentar uma face livre nessa direção induzindo o monodomínio. Tentamos coletar dados para curvas de difração transladando a amostra em relação ao feixe de raios-x, para gradualmente tirarmos o feixe do centro da face (222) e atingir a face (020). Porém, não tínhamos um dispositivo apropriado e o deslocamento da amostra era realizado manualmente, incorrendo em desalinhamentos da amostra ou passos desiguais no deslocamento. Assim não conseguimos efetuar as medidas que poderiam mostrar como ocorre a transição dos multidomínios superficiais na face (222) para o monodomínio da face (020).

Comparando os resultados da refletividade integrada total calculados com a

amostra nos dois estados, encontramos valores muito próximos, $17,4 \times 10^{-4}$ no estado *single- \vec{Q}* e $17,8 \times 10^{-4}$ no estado *multi- \vec{Q}* , a diferença é $\approx 2\%$. Assim concluímos que não ocorre a criação de novos domínios de CDW na formação do monodomínio superficial e ocorre apenas a reorientação das unidades pré-existentes. Sendo assim, a história magnética da amostra não influencia a formação desses domínios superficiais, uma vez que recuperamos a população dos três domínios, com o mesmo volume que havia com a amostra no estado *single- \vec{Q}* .

6. Se as Oscilações de Friedel Existem, Então Devem Estar Lá

*A descoberta consiste em ver o
que todos viram e em pensar no
que ninguém pensou*

Szent-Gyorgyi

Neste capítulo descreveremos os experimentos executados para detectar oscilações de Friedel nas ligas $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$. Na primeira seção são descritas as condições experimentais e a classe de amostras que utilizamos. Em seguida são apresentados os resultados obtidos por difração de raios-x que mostraram a existência de picos de difração não indexados nas ligas $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ e que são ausentes na amostra de cromo puro. O capítulo será finalizado com a discussão desses resultados juntamente com a interpretação dos dados obtidos com as medidas de suscetibilidade DC das ligas $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ e sua comparação com os dados das ligas $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ existentes na literatura.

Quando formulamos a hipótese de que as oscilações de Friedel provocam a estabilização das SDW localizadas, a iniciativa imediata foi procurar os dados de experimentos realizados pelo nosso grupo no *European Synchrotron Radiation Facility*- ESRF [141] para a realização de estudos das origens das CDW e a determinação da razão L/S [18], onde L é o momento magnético orbital e S é momento de spin eletrônico. Nesses experimentos foram realizadas varreduras extensas no espaço recíproco das amostras $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$, nas quais foram detectados alguns picos de difração não indexados, que na época foram atribuídos pelos autores, como sendo *ridges* ou efeitos de superfície da amostra, sendo considerado artefatos experimentais. No entanto, verificamos que tais picos localizavam-se em posições do espaço recíproco muito próximas daquelas esperadas para as oscilações

de Friedel. Então, com essa motivação, realizamos os primeiros testes na linha XRD2 no LNLS, encontrando os mesmos picos não indexados, confirmando que eles de fato existiam e não estavam associados a características da ótica do ESRF. Assim, submetemos nova proposta ao LNLS destinada ao estudo das oscilações de Friedel e que nos permitiu encontrar as evidências da origem da formação dos momentos magnéticos localizados nas ligas de cromo.

6.1 Amostras $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$, Condições Experimentais

Utilizamos um conjunto de 4 amostras monocristalinas, sendo três ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$, $x = 0,2$ át. %; $0,5$ át. %; $0,67$ át. %, crescidas por fusão por zona, *floating zone*, com radiofrequência [147] e uma amostra de cromo puro crescida por transporte químico de vapor, *chemical vapor deposition*.

O experimento foi realizado na linha XRD2 e a energia selecionada para a realização do experimento foi $E = 12,0$ keV que equivale ao comprimento de onda $\lambda = 1,0332$ Å. O feixe de raios-x tinha perfil elipsoidal com altura de $0,6$ mm e largura de $1,0$ mm. A focalização horizontal do feixe, denominada focalização sagital [146], foi realizada por um cristal de silício curvado com raio de curvatura paralelo ao feixe incidente.

Em todas as amostras efetuamos varreduras do espaço recíproco ao longo do eixo L , fazendo difração nos planos (002).

Para o controle de temperatura da amostra no LNLS foi utilizado um criostato de He do tipo dedo frio, de ciclo fechado que opera na faixa de temperatura de 10 K a 320 K, com $0,1$ K de resolução. Um controlador de temperatura regulava a potência do aquecedor e mantinha estável a temperatura da amostra com precisão da ordem de $0,1$ K. Os dados de difração de raios-x que serão comparados entre as diferentes amostras

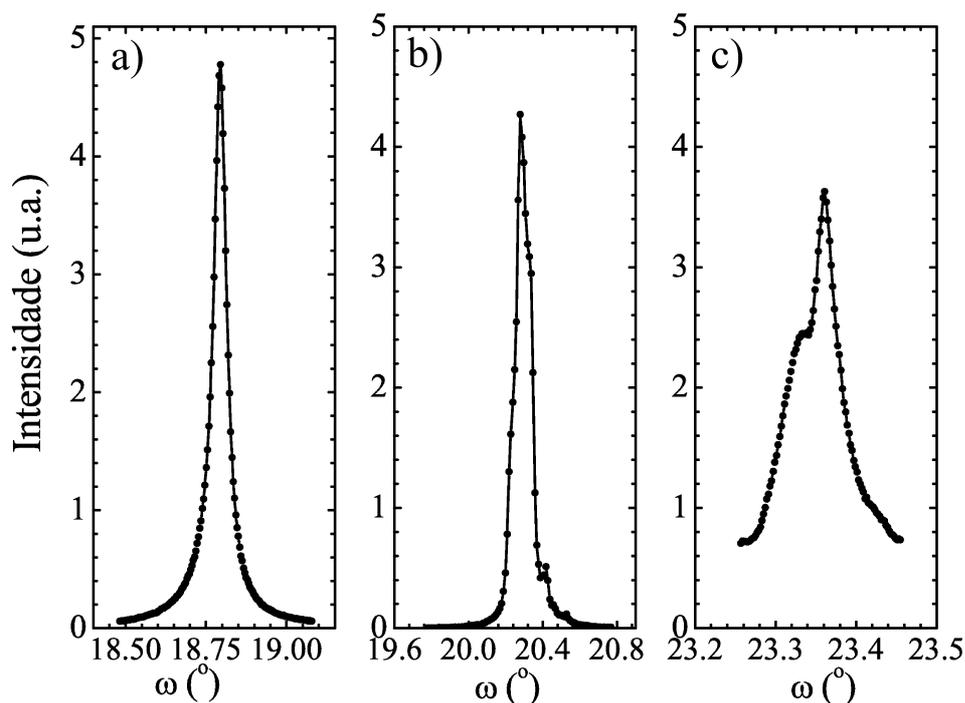


Figura 6.1: Picos de Bragg da reflexão (0,0,2) das amostras $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$: a) $x = 0,2$ átomos %. b) $x = 0,5$ átomos %. c) $x = 0,67$ átomos %.

foram coletados em 140 K. Somente para determinar a amplitude desses picos não indexados é que efetuamos medidas em diferentes temperaturas, sempre esperando que a sua temperatura se estabilizar antes de iniciar a coleta de dados.

6.2 Resultados - Oscilações de Friedel

Uma amostra considerada monocristal para estudo de propriedades magnéticas, pode ser um cristal mosaico para uso em cristalografia. Assim, quando nos referimos às amostras de cromo como monocristais, é do ponto de vista magnético, pois, as amostras de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ utilizadas apresentam larguras a meia altura muito maiores do que os valores teóricos para cristais perfeitos. Do ponto de vista da difração de raios-x são cristais mosaicos, mas, difratam de modo completamente satisfatório.

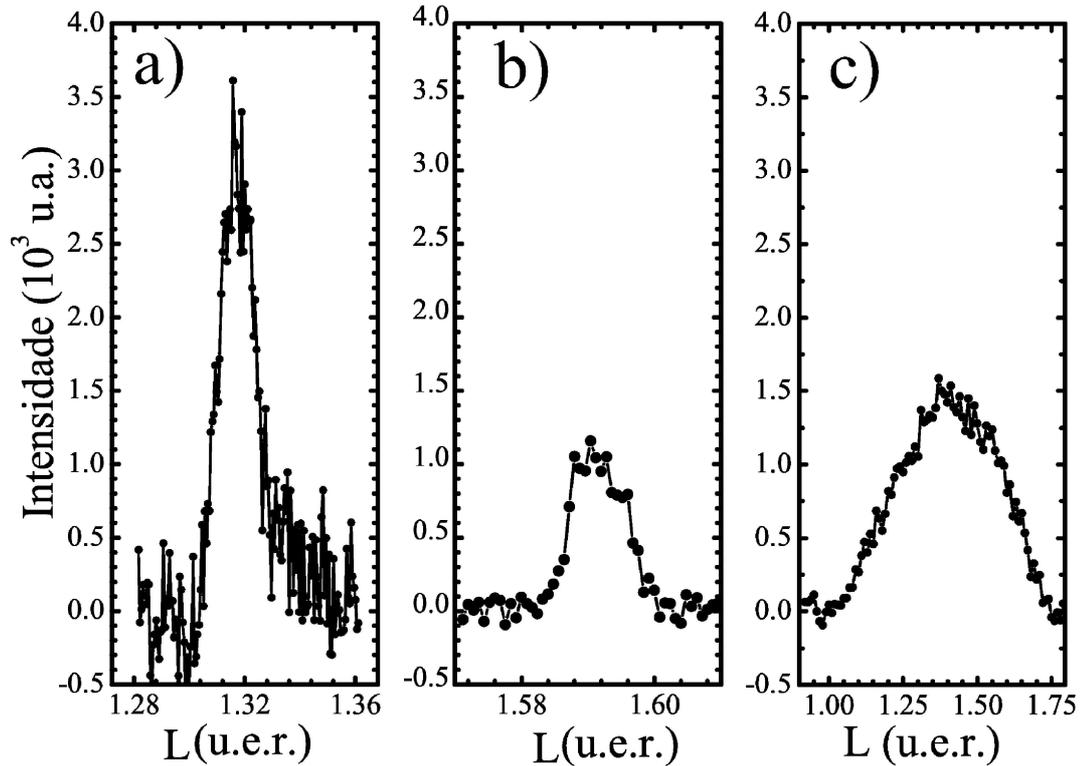


Figura 6.2: Dados de difração de raios-x dos picos não indexados das amostras $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ coletados em 140 K. Esses picos estão próximos das posição $2k_F$ no espaço recíproco são interpretados com picos de difração do harmônico fundamental das oscilações de Friedel. Em a) amostra $x = 0,2$ átomos %, b) $x = 0,5$ átomos % e c) $x = 0,67$ átomos %.

Nos gráficos da Figura 6.1 são apresentados os picos de Bragg da reflexão (002) das diferentes amostras $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$, os dados em a) são da amostra $x = 0,2$ átomos %, cuja largura a meia-altura de $182,34''$ comparada a largura intrínseca teórica do cromo de $17''$ serve de parâmetro da qualidade cristalina do cristal. Em b) temos os dados da amostra $x = 0,5$ átomos %, apresentando as mesmas características da amostra anterior. Em c) temos a amostra $x = 0,67$ átomos %.

Nos gráficos da Figura 6.2 são apresentados os picos de difração não indexados das amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$, em a) amostra $x = 0,2$ átomos %, b) $x = 0,5$ átomos % e c) $x = 0,67$ átomos %. Como esses picos estão próximos das posição $2k_F$ no espaço recíproco são interpretados como picos de difração do harmônico fundamental das oscilações de Friedel, as posições desses picos são apresentadas na Tabela 6.1. Porém

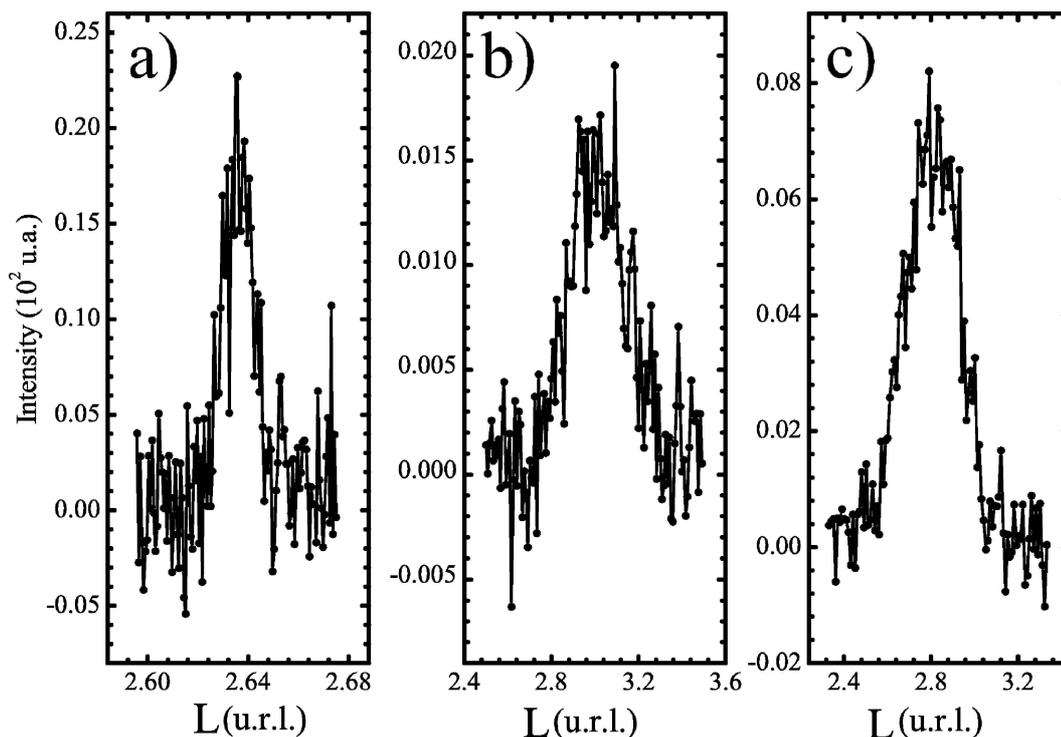


Figura 6.3: Dados de difração de raios-x dos picos não indexados das amostras $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ coletados em 140 K. Esses picos estão próximos das posição $4k_F$ no espaço recíproco são interpretados como picos de difração do segundo harmônico das oscilações de Friedel. A sua existência é uma fato incontestável da realidade física das modulações de carga que o geram redimindo qualquer dúvida sobre a sua realidade física, somente restando provar que tais modulações de carga são as oscilações de Friedel. Em a) amostra $x = 0,2$ átomos %, b) $x = 0,5$ átomos % e c) $x = 0,67$ átomos %.

somente a existência destes picos não basta para lhes atribuir uma existência real às oscilações de Friedel.

Como é mostrado nos gráficos da Figura 6.3, em a) temos os dados da amostra $x = 0,2$ átomos %, em b) a amostra $x = 0,5$ átomos % e c) $x = 0,67$ átomos %, cujas posições dos picos também são apresentadas na Tabela 6.1.

Os picos de difração de raios-x apresentados nas Figuras 6.2 e 6.3 são esboçados no mapa do espaço recíproco da Figura 6.4. Nesta figura deve ser dada atenção especial aos picos representados pelas esferas verdes nomeadas por OF (oscilações de Friedel), pois correspondem aos picos de difração de raios-x não indexados das amostras de CrV. A esfera que encontra-se mais próximo do centro da figura localiza-se em uma posição próxima de

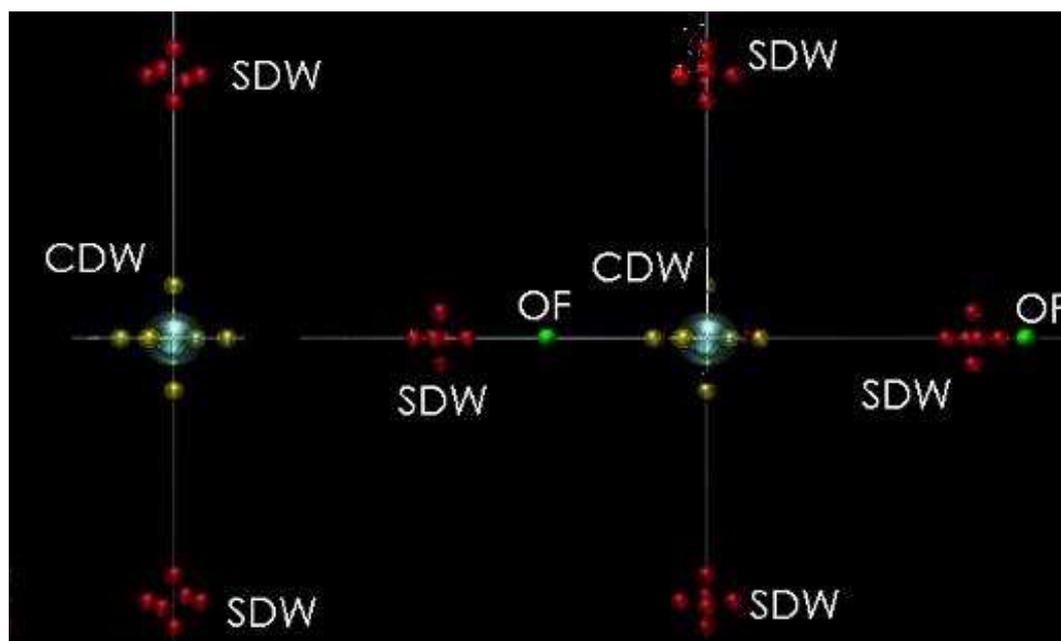


Figura 6.4: Mapa do espaço recíproco das amostras de cromo estudadas. Os picos de difração não-indexados são indicados com as esferas verdes, com a sigla OF.

Tabela 6.1: Tabela com os valores das posições dos picos de difração de raios-x não indexados das amostras $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$. Estes dados foram obtidos por meio de ajuste de curva gaussiano dos picos apresentados nos gráficos das Figuras 6.2 e 6.3.

Amostra	Fundamental	Harmônico
x	L(u.e.r)	L (u.e.r)
0,2 %	1,317	2,636
0,5 %	1,591	3,015
0,67 %	1,408	2,809

$2k_F$ enquanto que o pico próximo da borda da figura está próximo de $4k_F$ (os valores de k_F para o cromo são discutidos mais adiante). O que nos leva a interpretá-los como sendo respectivamente o fundamental e o primeiro harmônico de difração gerada pelas modulações de densidade eletrônica que blindam as impurezas de vanádio. A existência deste harmônico reforça a possibilidade de realidade física das modulações de carga que formam as oscilações de Friedel.

A questão importante que se apresenta é determinar o valor de k_F do cromo e de suas ligas para comparar com os valores das posições dos picos não-indexados das

ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$. Antes de responder, se faz necessário discutir duas condições. A primeira diz respeito ao período das oscilações de Friedel. Em sistemas uni-dimensionais, o nível de Fermi é determinado por linhas perpendiculares aos vetores recíprocos paralelos à direção do único grau de liberdade espacial do sistema, sendo possível determinar dois níveis, um em $+k_F$ e outro em $-k_F$. Assim todo estado formado pelo acoplamentos entre estados extremos (são estados localizados nos extremos da superfície de Fermi), localizados nesses níveis em sistemas 1-dimensionais, terá sua posição no espaço recíproco em $2k_F$, sendo válido para as oscilações de Friedel, para as CDW, etc. No espaço real o período da modulação será $\frac{\pi}{k_F}$ ou $\frac{1}{2k_F}$ dependendo da métrica utilizada na transformada de Fourier com a qual se constrói o espaço recíproco. No nosso experimento utilizamos a métrica de $\frac{2\pi}{a}$, onde a é o parâmetro da rede real do cromo. A outra questão importante é determinar qual será a posição das oscilações de Friedel para sistema 3-dimensionais, pois as superfícies de Fermi são extremamente complexas, ocorrendo hibridizações em diferentes orbitais. É difícil determinar teoricamente qual seria o período das oscilações para sistemas reais 3-dimensionais e não há qualquer obrigatoriedade para que o vetor de ondas das oscilações de Friedel tenha comensurabilidade exata com k_F [132].

Em especial, a superfície de Fermi do cromo, como metal de transição, propicia condições não usuais para metais comuns, tendo seus portadores de carga majoritariamente constituídos pelos buracos da banda $s - p$ que constitui os elipsóides dos pontos N [148, 149] da Figura 6.5 a) e se somado a esse fato considerarmos que o modelo de Tugushev [65] preconiza que os estados eletrônicos das superfícies dos octaedros são aqueles espalhados pela impureza gerando os estados localizados. Então podemos considerar que os buracos dos octaedros apresentados na Figura 6.5 b) também fornecerão portadores de carga para a blindagem das impurezas. Tomando o vetor de onda médio que ligas

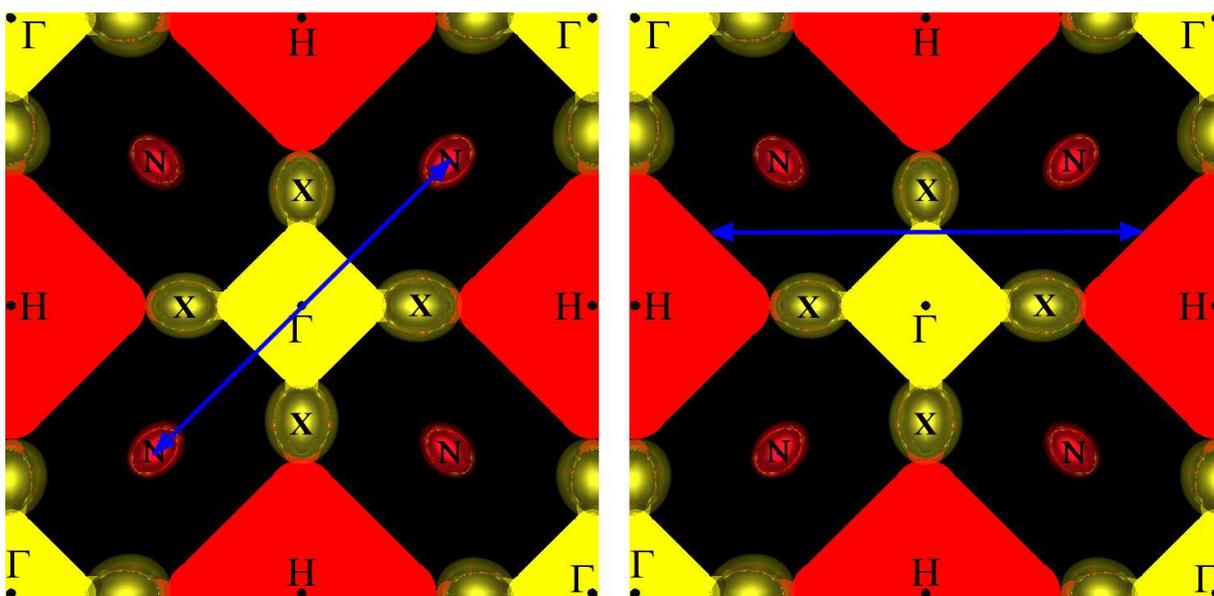


Figura 6.5: Representação pictórica dos vetores extremais correspondendo a $2k_F$ que ligam as superfícies de Fermi de buracos. Os estados acessados pelos vetores apresentados na figura contribuem para a formação das oscilações de Friedel ao redor das impurezas nas ligas de cromo.

os estados entre duas superfícies de buracos, sejam dois elipsóides centrados em N ou os octaedros centrados em H . Considerando nas duas situações, que essas superfícies encontram-se dentro da primeira zona de Brillouin, como é mostrado na Figura 6.5 a), para octaedros e b), para elipsóides. Com esses procedimentos, obtemos os resultados para o módulo dos vetores de onda apresentados na Tabela 6.2, sendo $2k_F = 1,37$ uer (unidade de espaço recíproco) para os buracos provenientes dos *pockets* e $2k_F = 1,60$ uer para os buracos oriundos dos octaedros. Tomando como parâmetro de rede do cromo $a = 2,88 \text{ \AA}$, uma unidade de espaço recíproco (uer) vale $a^* = 2,18 \text{ \AA}^{-1}$.

Os dados da Tabela 6.3 foram calculados com base nos dados obtidos por difração de raios-x. Considerando que esses picos são gerados por espalhamento em arranjos periódicos de carga elétrica, a sua posição no espaço recíproco é determinada pelo período da modulação do arranjo, assim determinamos os módulos dos vetores de onda das modulações de cada amostra, $k = 1,317$ uer para a amostra x = 0,2 átomo %, ($k = 1,591$

Tabela 6.2: Valores para $2k_F$ calculando a distância entre dois *pockets* de buracos a distância média entre dois octaedros de buracos. Os vetores correspondentes a cada valor são apresentados na Figura 6.5.

Elemento	$2k_F$	$2k_F$
	(u.e.r)	\AA^{-1}
pockets em N	1,37	2,98
octaedros em H	1,60	3,49

Tabela 6.3: Período da modulação das densidades de cargas que geram os picos apresentados das Figuras 6.2 e 6.3. Na tabela são apresentados os valores em unidades de espaço recíproco. Onde λ é o comprimento de onda da modulação no espaço real.

Amostra	k	k	λ
x	(u.e.r)	(\AA^{-1})	(\AA)
0,2 %	1,317	2,873	2,187
0,5 %	1,591	3,472	1,810
0,67 %	1,408	3,072	2,045

uer) para a amostra $x = 0,5$ átomo % e $k = 1,408$ uer para a amostra $x = 0,67$ átomo %.

Como temos duas fontes para os portadores de carga que geram a blindagem é difícil determinar qual é o valor resultante para $2k_F$, mas provavelmente encontra-se entre $1,37 \sim 1,60$ uer. Essa faixa de valores está em excelente acordo com aqueles apresentados na Tabela 6.3, que foram calculados com base nos dados de difração de raios-x nas ligas, reforçando a hipótese de que os picos de difração que até então eram não indexados sejam gerados pelas oscilações de Friedel.

Para confirmar que os picos de difração não eram gerados por algum efeito associado às CDW e de modo indireto às SDW, coletamos dados em diferentes temperaturas na faixa de 140 K até 320 K esses resultados são apresentados nas Figuras 6.6 e 6.7 e foram obtidos com a amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ com $x = 0,2\%$. Na Figura 6.6 temos em a) os dados obtidos com difração nos picos não indexados da liga e em b) os picos das CDW. A transição antiferromagnética dessa amostra ocorre em $T_N = 287.9$ K e podemos

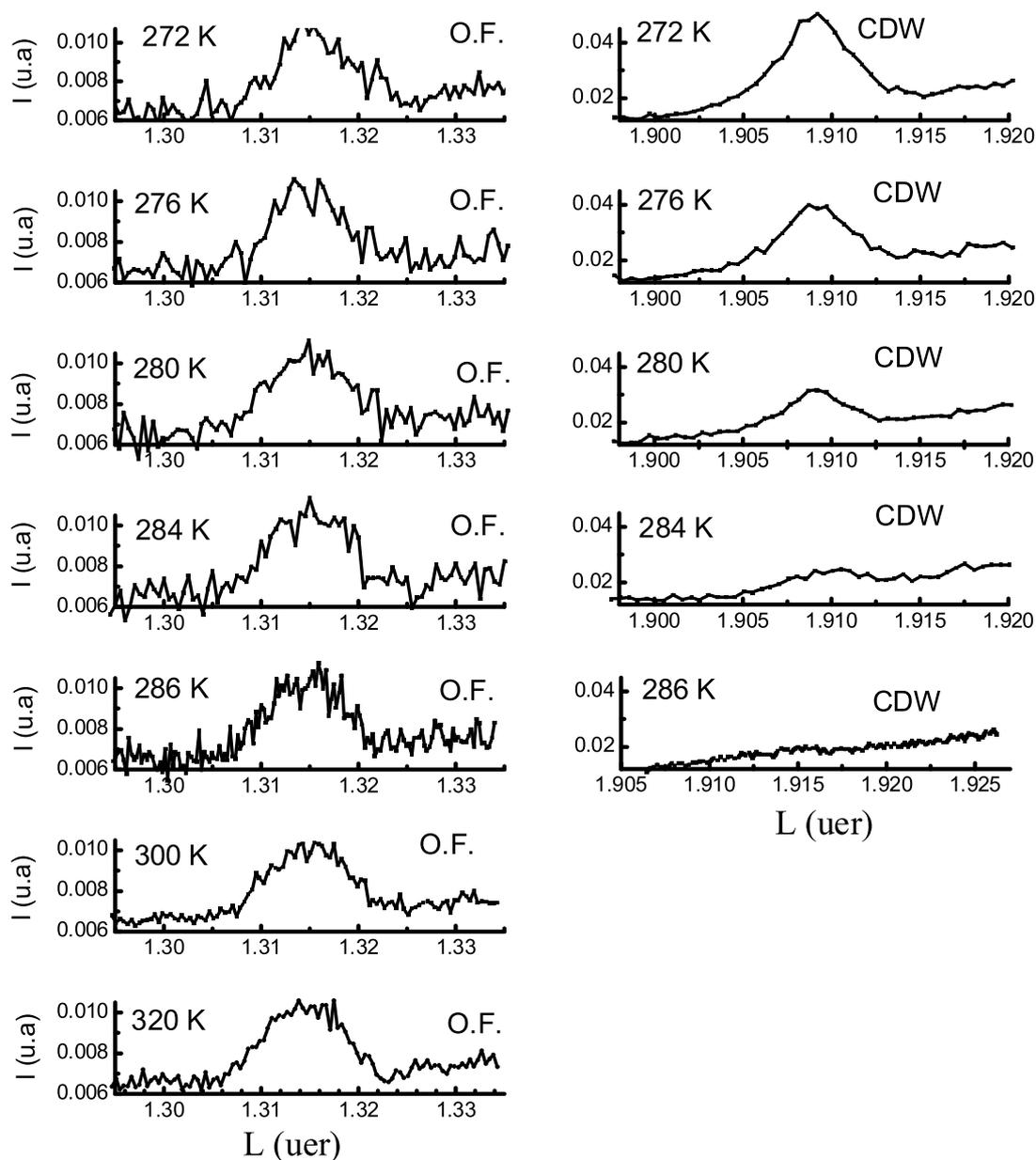


Figura 6.6: Dependência com a temperatura próximo de T_N , de 272 K até 320 K. Comparação entre os pico de CDW e o pico não indexado, da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ $x = 0,2$ átomo %.

acompanhar o desaparecimento do pico das CDW e a manutenção do pico não indexado, sendo uma garantia de que não estamos acessando algum harmônico ou efeito espúrio dos picos das CDW. Em outras palavras, os picos não indexados tem origem própria, não relacionada com as SDW.

Observando os dados das Figuras 6.7 e 6.8, cujos dados de ajuste de curva gaussiano são apresentados na Tabela 6.4, determinamos a variação acentuada da intensidade do pico não-indexado na vizinhança de T_N sem modificação da largura à meia altura, provocando a diminuição da refletividade integrada e não ocorrendo deslocamento da posição central do pico.

Tabela 6.4: Parâmetros do ajuste gaussiano da amostra $Cr_{(1-x)}V_{(x)}$, $x = 0,2$ %. Os dados da tabela são referentes ao gráfico da Figura 6.8.

Temperatura (K)	Largura 10^{-3}	Centro uer	Área 10^{-6}
140	6,15	1,317	7,65
200	6,21	1,317	7,32
250	6,17	1,316	6,89
250	6,10	1,316	4,46

A largura à meia altura está associada ao recíproco do comprimento de coerência dos agentes difratadores da amostra. Se ocorresse o alargamento do pico com a queda do valor máximo no perfil de difração, mantendo-se a reflectividade integrada inalterada teríamos a diminuição da coerência entre os centros espalhadores, sem perda no número de elementos difratantes, exatamente como ocorre em sistemas que perdem a cristalinidade e passam a apresentar espalhamento difuso, com pico baixo e largo em lugar do espalhamento coerente com pico alto e estreito, mantendo a área total em baixo da curva de difração praticamente inalterada entre as duas fase estruturais. Assim, o fato de não haver alargamento dos picos de difração, mas, ocorrendo a queda de intensidade, implica

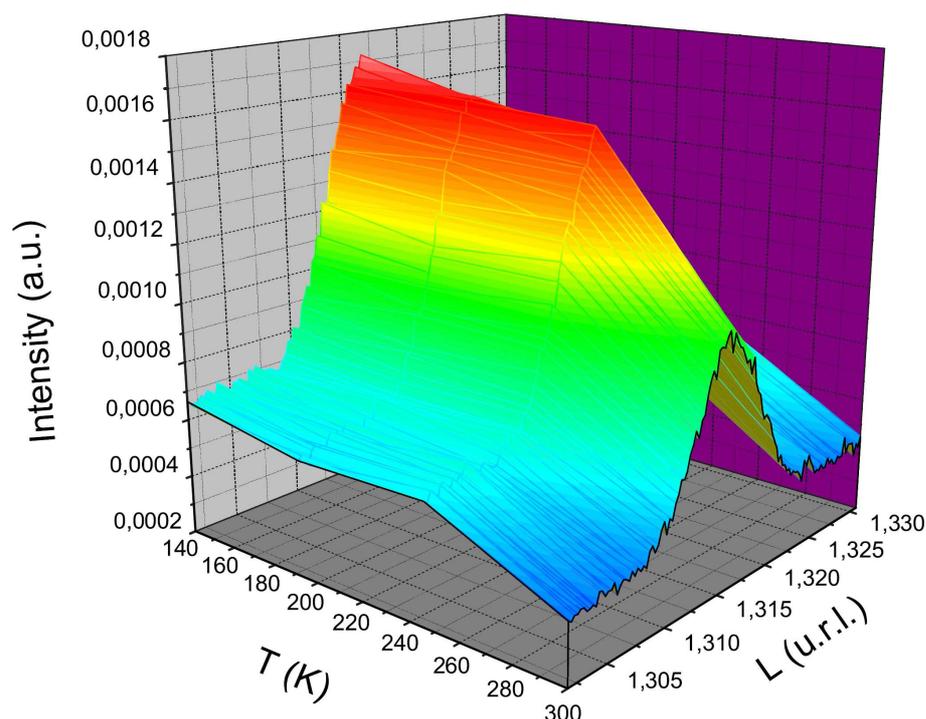


Figura 6.7: Dependência com a temperatura entre 140 K e 300 K do pico não indexado, da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ $x = 0,2$ átomo %. Observa-se a diminuição na refletividade integrada com a transição de fase antiferromagnética-paramagnética.

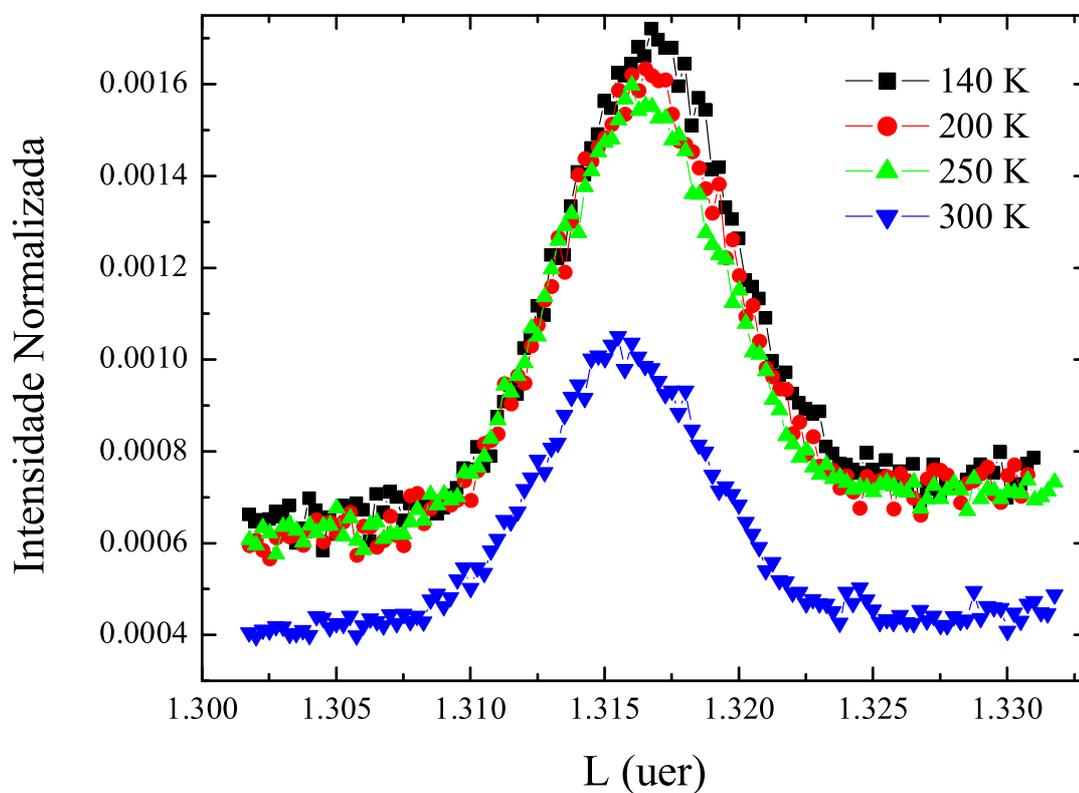


Figura 6.8: Curvas de difração na faixa de temperaturas entre 140 K e 300 K do pico não indexado, da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ $x = 0,2$ átomo %. Os parâmetros do ajuste de curva gaussiano são apresentados na Tabela 6.4.

que não há perda de coerência mas sim perda de elementos difratadores de raios-x.

Se houvesse deslocamento da posição central do pico de difração teríamos variação no comprimento de modulação da densidade eletrônica. Como isso não ocorre, então temos período constante para as oscilações de densidade eletrônica em função da temperatura.

6.3 Discussões e Conclusões - Oscilações de Friedel

Os resultados de difração de raios-x nos mostram que acima de T_N há queda na magnitude da densidade eletrônica da modulação de carga que gera os picos não indexados, porém com a mesma coerência entre os espalhadores e sem variação no período da modulação.

As CDW são uma manifestação macroscópica de um estado condensado, resultando em arranjo de longo alcance para a modulação de elétrons de condução. Assim, as CDW contribuem com o aumento da número de elementos difratadores de raios-x, ou de modo equivalente para o aumento da amplitude da densidade eletrônica difratante. Como a intensidade do feixe difratado é dado pela transformada de Fourier da densidade eletrônica dos espalhadores, o aumento no valor da densidade eletrônica acarretará um acréscimo na intensidade do feixe difratado. Ainda que as CDW sofram uma mudança na fase da modulação em regiões próximas das oscilações de Friedel e sejam ancoradas por estas, na região de ancoramento a densidade total será dada pela combinação linear e em fase das amplitudes das CDW com as oscilações de Friedel. Dessa forma, quando as CDW são destruídas pela flutuações térmicas, perde-se essa componente da amplitude da densidade eletrônica difratante e restam apenas as oscilações de Friedel, que continuam a difratar, pois as impurezas de vanádio são substitucionais na rede do cromo, ocupam

lugares bem definidos na rede cristalina. Sendo um fenômeno induzido por estado localizado com banda de energia estreita, não ocorre variação do período de modulação de uma oscilação de Friedel para outra, bem como não devem haver diferenças de fase significativas entre oscilações de Friedel induzidas por diferentes átomos de vanádio.

Com a hipótese das oscilações de Friedel podemos explicar a manutenção dos picos de difração não-indexados em temperaturas superiores à T_N . Pois os elétrons de blindagem das impurezas são oriundos do nível de Fermi do cromo e a sua temperatura de Fermi dos metais é da ordem de $T_F \sim 10^4$ K. De modo que as oscilações de Friedel devem existir até temperaturas desta ordem.

Partindo da hipótese de que as oscilações de Friedel são geradoras do ancoramento das SDW para formação dos momentos magnéticos localizados, foi possível discutir as diferenças qualitativas observadas no comportamento magnético das ligas $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$, estudadas na execução dessa tese e $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ cujos resultados foram reportados na literatura [59–62].

7. Discussões e Conclusões - Geral

A ciência não pode resolver o mistério final da natureza. E isto porque, em última análise, somos parte do mistério que tentamos resolver

Max Planck

Durante o desenvolvimento dessa tese foi determinada a fronteira entre as fases AF_1 e AF_2 das ligas de $Cr_{(1-x)}Nb_{(x)}$, esse diagrama, que estava incompleto na literatura, e cuja importância consiste no fato da transição *spin-flip* nas ligas de cromo ser exclusiva de sistemas que apresentam fase magnética incomensurável com a rede cristalina. Recentemente foi proposto que a transição *spin-flip* seja um fenômeno exclusivo e obrigatório de sistemas que apresentam magnetismo itinerante [13]. Observou-se que o comportamento qualitativo da curva de T_{SF} em função da concentração de nióbio é parabólica como foi observado para o sistema $Cr_{(1-x)}V_{(x)}$ [107]. Contudo, ainda não se tem uma completa compreensão da natureza desse fenômeno. É necessário a continuidade da investigação em ligas de cromo com outros metais, tais como tungstênio e molibdênio que são isoeletrônicos em relação ao cromo, mas apresentam potenciais de espalhamento diferentes, além das ligas com cobalto e níquel, pois sendo a transição *spin-flip* caracterizada pela rotação dos spins da rede antiferromagnética constituídas por elétrons itinerantes, o efeito da dopagem com metais que carregam momento magnético intrínseco pode influir na fronteira das fases AF_1 e AF_2 , que é determinada por T_{SF} . As perguntas que ficam a respeito desse fenômeno são: será que há algum tipo de interferência externa além do campo magnético aplicado e das impurezas que possa modificar os valores de T_{SF} ? Quais são as possíveis aplicações em dispositivos de um sistema que apresenta rotação de spins \vec{S} mas mantém inalterado o vetor de onda da modulação \vec{Q} ?

Ao realizar o estudo da formação natural dos domínios antiferromagnéticos nas superfícies da direção [001] do cromo, sem influência externa, de Camargo *et al.* [26] observaram que um monodomínio dessa natureza pode ocupar superfícies inteiras de uma amostra, atingindo dimensões de mm^2 . Nessa tese mostramos que é possível manipular a orientação espacial desses domínios, mantendo constante o seu volume total. É interessante determinar se associado à condição de *single* – \vec{Q} há também a formação do estado *single* – \vec{S} (monodomínio de spin). A compreensão desse fenômeno poderá ter importância no projeto e construção de dispositivos baseados em filmes finos de cromo.

No desenvolvimento dessa tese foi possível observar a formação de momentos magnéticos localizados na fase paramagnética em ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$. Fenômeno anteriormente estudado nas ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ apresentou diferenças qualitativas importantes nas ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ que são explicadas quando considera-se que a origem dos momentos magnéticos localizados são as oscilações de Friedel gerada pelas impurezas. Efetuamos experimentos de difração de raios-x que forneceram evidências da existência das oscilações de Friedel nas ligas $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$.

Tanto vanádio como o nióbio, apresentam a mesma variação de densidade eletrônica com relação ao cromo. Contudo, o potencial do nível $4d$ do nióbio perturba mais intensamente os elétrons do cromo do que o potencial do nível $3d$ do vanádio, resultando em um ancoramento mais intenso do que o resultante dos átomos de vanádio. Do ponto de vista teórico talvez seja necessário levar em conta termos de mais alta ordem no cálculo de perturbação para se tratar o efeito da dopagem de cromo por nióbio quando comparado com o efeito do vanádio ou procurar por outro termo de interação.

No processo de resfriamento com campo magnético aplicado, as ligas diluídas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ apresentaram os estados localizados acima de T_N com uma força de an-

coramento mais intensa em torno da região da impureza. Na transição de fase em T_N as SDW e as CDW satisfazem as condições determinadas pelas oscilações de Friedel ao redor do átomo do dopante, ou seja, o acoplamento da fase destas modulações é determinado pela fase das oscilações de Friedel gerada pela impureza. Enquanto que no caso das ligas de cromo com vanádio, também há formação de estados localizados em temperaturas superiores à T_N , mas, com uma força de ancoramento menor, a fase das SDW ancoradas ao redor da impureza são dominadas pelo arranjo de longo alcance das SDW. A consequência desse efeito é visível na resposta das medidas de χ_{DC} .

Na faixa de temperaturas próximas da transição em T_N , a manifestação do comportamento tipo C-W nas curvas de χ_{DC} são mais suaves nas ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ do que nas ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$. Pois, nas ligas de $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ como o ancoramento é mais intenso, a influência do ordenamento de longo alcance é menos predominante nas propriedades físicas na região ao redor da impureza. Assim, nas ligas com nióbio, os momentos magnéticos localizados têm suas características determinadas mais fortemente pelas oscilações de Friedel. Enquanto nas ligas de vanádio, como o ancoramento é mais fraco, a influência das CDW e SDW, ou de modo análogo, a influência do arranjo de longo alcance é mais importante na determinação das propriedades físicas nas regiões próximas das impurezas, incluindo as propriedades dos momentos magnéticos localizados. Assim, nas ligas de vanádio, quando o estado magnético ordenado é suprimido com o aumento de temperatura em T_N , os momentos magnéticos localizados que estavam bloqueados pela SDW e não podiam se alinhar com o campo magnético externo, podem orientar-se livremente, ocasionando o aumento abrupto na curva de χ_{DC} em temperaturas pouco superiores a T_N .

Para explicar as diferenças nos valores de concentração necessários para a

supressão do comportamento tipo Curie-Weiss entre as ligas $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$ e $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ deve-se considerar a intensidade do acoplamento que é mais intensa no caso do nióbio do que no caso do vanádio. Se houver sobreposição das oscilações de Friedel a força de ancoramento resultante se anulará e para que ocorra esse efeito é necessário ter uma maior concentração de nióbio do que vanádio para ocorrer a sobreposição necessária à diminuição do ancoramento das CDW e a sua conseqüente supressão por aumento de concentração.

A respeito da dependência de $T_{\text{Loc}} - T_{\text{N}}$ como o campo magnético, de modo simplificado recorreremos ao argumento do ancoramento mais intenso gerado pelos átomos de nióbio do que pelos átomos de vanádio, de modo que nas ligas $\text{Cr}_{(1-x)}\text{Nb}_{(x)}$ a interação com o campo magnético é menos influente do no caso das ligas $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$.

Com relação à dependência com a temperatura, precisaríamos compreender melhor o termo g na Equação 4.16 para fazermos qualquer inferência sobre as duas classes de ligas.

Contudo, não se pode afirmar de modo inequívoco que os picos não indexados são resultado da difração de raios-x efetuada pelas oscilações de Friedel induzidas pelas impurezas de vanádio na matriz de cromo, pois para determinarmos de modo incontestável a origem proposta para os picos, teríamos que determinar o fator de forma e efetuar a transformada inversa de Fourier e determinar a função densidade eletrônica $\rho(\vec{R})$ no espaço real. Para determinar o fator de forma é necessário acessar toda a multiplicidade de picos dessa reflexão. No caso da amostra $\text{Cr}_{(1-x)}\text{V}_{(x)}$, $x = 0,2\%$, seriam os picos $(0, 0, \pm 1.317)$, $(0, \pm 1.317, 0)$ $(\pm 1.317, 0, 0)$. Contudo, por limitações técnicas do comprimento de onda da radiação disponível e do goniômetro, somente pudemos acessar as reflexões apresentadas nas figuras anteriores.

Assim, acreditamos ter contribuído significativamente para compreensão das

propriedades magnéticas do cromo e suas ligas e de modo mais geral para o magnetismo itinerante. Contudo, além dos sistemas tratados nessa tese há outras classes de ligas que devem ser revisitadas sob a luz de novas tecnologias, e sobretudo com a abordagem na qual leva-se em conta a formação das oscilações de Friedel nas ligas de cromo. Por exemplo as ligas de CrNi. A literatura relata que a dopagem não gera qualquer efeito sobre o cromo além de diminuir T_N . E este é um resultado singular, pois o níquel possui momento magnético intrínseco, além de ter densidade eletrônica distinta à do cromo. Fica aberta a questão da origem desse comportamento do níquel como dopante do cromo. Um outro exemplo é a liga ternária $\text{Cr}_{0,98}\text{V}_{0,01}\text{Mn}_{0,01}$ na qual se observou em temperaturas distintas a fase *spin – glass* e a formação de momentos magnéticos localizados [40]. Seria interessante ampliar a faixa de concentração de amostras para determinar se seria possível a coexistência dos estados localizados com a fase *spin – glass*.

Outra questão fundamental seria a determinação da teoria correta para a formação das CDW e das SW. Para isso é necessário determinar qual das modulações é causa e qual é consequência. Isso pode ser feito pela determinação de fator de forma para raios-x da CDW em função dos vetores da rede recíproca.

Ao final dessa tese temos a satisfação por ter seguido o caminho correto da ciência e ter contribuído de alguma forma para o avanço do bem estar comum e compreensão da natureza, pois como o artista que faz arte pela arte, *ars gratia artis*, e com o seu trabalho torna a nossa existência menos árida e mais agradável, a ciência ao seu modo, nos revela a natureza em seus aspectos mais íntimos, nos permitindo participar da sua evolução, não mais como meros espectadores ignorantes, que apenas usufruem de seus aspectos sensoriais, mas nos permite o deleite como ouvintes que compreendem os arranjos e notas especialmente organizados para a execução de uma sinfonia universal.

A. Difração de Raios-x Por Cristais

A.1 Aspectos Gerais da Teoria Cinemática da Difração:

A teoria mais elementar de difração de raios-x por cristais, dita teoria cinemática ou geométrica [150–152], é constituída de argumentos geométricos aplicados ao princípio da superposição de ondas espalhadas por um arranjo periódico tridimensional e pode ser aplicada à difração de elétrons e nêutrons com algumas adaptações. A outra abordagem é dada pela teoria dinâmica de difração, desenvolvida com a solução das equações de Maxwell para um campo de ondas estacionárias, auto consistente, de raios-x considerando na sua totalidade as regiões externa e interna do cristal espalhador. Independentemente da abordagem adotada, tanto o fator de estrutura quanto o fator de espalhamento atômico relacionam-se do mesmo modo com as densidades de carga elétrica do cristal. A teoria dinâmica é aplicável nos experimentos envolvendo cristais de alta qualidade estrutural como aqueles de silício e germânio. Quando os cristais utilizados apresentarem mosaicidade, deve-se usar a teoria geométrica. Vale citar que somente com a teoria cinemática é possível levar em conta o efeitos de espalhamento magnético por raios-x [14,16,17]. Como veremos a seguir, dadas as condições do nosso experimento, é mais apropriado utilizar a teoria cinemática para o tratamento dos dados coletados com a amostra de cromo.

A densidade eletrônica do material espalhador faz o papel de “funções de transmissão” na difração de raios-x. Graças a estas relações é possível através da transformada inversa de Fourier da distribuição de intensidade do padrão de difração fazer a determinação de estruturas cristalinas. A teoria cinemática faz algumas considerações sobre a interação do campo de ondas com o material espalhador:

- O feixe incidente sofre somente espalhamento elástico;
- O feixe incidente é monocromático;
- O elemento infinitesimal de volume cristalino que gera o espalhamento não sofre distorções;
- Somente uma parte desprezível do feixe incidente é espalhada de maneira que todos os átomos do cristal são irradiados por uma onda de mesma amplitude;
- As ondas incidentes e espalhadas podem ser tratadas como ondas planas;
- Não há atenuação significativa do feixe ao penetrar no cristal;
- Não há interação entre o feixe espalhado e o feixe incidente. Considera-se o índice de refração como sendo igual a 1.
- Um feixe espalhado não sofre novo espalhamento.

O limite de validade da teoria cinemática depende de quanto a adoção destas considerações estejam próximas da realidade física do experimento. Nos parágrafos seguintes serão discutidos rapidamente algumas das suposições acima descrita.

O feixe incidente além do espalhamento elástico também sofre espalhamento inelástico, efeito Compton. O espalhamento inelástico é gerado por elétrons fracamente ligados, deste modo parte da energia dos fótons incidentes transforma-se em energia cinética deste elétrons. Uma característica importante é a falta de relação de fase constante entre os feixes espalhados inelasticamente de modo a não produzirem qualquer efeito com relação à difração. Desta forma pode-se desprezar o espalhamento inelástico para

raios-x com energia abaixo de 100 keV. O espalhamento Compton somente passa a ser o efeito dominante muito acima desta energia.

O feixe incidente monocromático pode ser adotado sem qualquer problema, pois largura espectral típica de uma raia para a geração de raios-x por alvos metálicos é de $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \sim 10^{-4}$ e desde que a largura intrínseca do cristal difratante $\frac{\Delta\theta}{\theta}$ seja muito maior do largura da raia espectral não haverá qualquer problema em se adotar a teoria cinemática. No caso do LNLS a seleção do comprimento de onda é realizada por meio de cristais perfeitos como silício ou germânio. Para cristais dessa natureza tem-se $\frac{\Delta\theta}{\theta} \sim 10^{-4}$, que é maior do que a raia espectral das nossas amostras de modo que a teoria cinemática pode ser aplicada sem qualquer restrição ao nosso conjunto de amostras.

A condição que permite que se despreze a atenuação do feixe incidente é aquela em que a intensidade do feixe difratado é muito pequena quando comparada com o feixe incidente.

Desde que o desvio do índice de refração para raios-x é tipicamente de $10^{-5} - 10^{-6}$, o arredondamento para 1 pode ser feito sem qualquer restrição desde que somente exista interesse nos aspectos geométricos da propagação do feixe. Ao se fazer este arredondamento estar-se-á dizendo que não há desvio ou qualquer modificação no feixe incidente ao entrar no material de modo que os feixes dentro e fora do material numa mesma direção são o mesmo feixe e este não pode interagir consigo mesmo.

Na teoria cinemática cada célula unitária espalha de modo independente das demais, o que leva a soma das intensidades individuais para se obter a intensidade total espalhada. Conseqüentemente, a intensidade difrata é dada pela lei de adição de intensidades sendo da ordem de NA^2 , onde N é o número de células unitárias difratantes e A é a amplitude da onda espalhada por uma célula. Enquanto que no caso de cristais

perfeitos considerando que todas as células unitárias interagem com o campo de onda eletromagnética - condição abordada pela teoria dinâmica - os feixes espalhados pelas diferentes células respeitarão a soma das amplitudes a intensidade espalhada será da ordem de $N^2 A^2$.

A aproximação do feixe incidente monocromático pode ser adotada sem qualquer problema, mesmo em geradores convencionais, pois a largura espectral típica de uma raia característica para a geração de raios-x por alvos metálicos é de $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \sim 10^{-4}$. Desde que a largura intrínseca do cristal difratante $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ seja maior do que a largura da resolução em energia ou raia espectral do arranjo ótico, não haverá restrição em se adotar a teoria cinemática. No caso do nosso experimento, como mostrado anteriormente a largura espectral da ótica da estação XRD2 do LNLS era menor do que a largura intrínseca da amostra. Sendo assim, a teoria cinemática pode ser aplicada sem qualquer restrição para o tratamento e interpretação do nosso conjunto de dados.

Devido à pequena profundidade de penetração, da ordem de $1 \mu\text{m}$, as técnicas de difração de raios-x são especialmente apropriados para a investigação de fenômenos de superfície.

A.2 Refletividade Integrada

Em experimentos de difração é extremamente difícil determinar o valor absoluto da intensidade do feixe difratado, o seu valor depende das condições nas quais se realizou o experimento, sendo necessário manter o controle e registro de um grande número de variáveis, com algumas de difícil controle, sendo mais apropriado trabalhar com outra grandeza associada, a *refletividade integrada* P , um quantidade adimensional que mede a energia difratada total E , captada pelo detector quando a amostra é rotacionada

ao redor do ângulo de Bragg.

Considerando as condições de validade da teoria cinemática, levamos em conta um cristal imerso em um feixe de raios-x de intensidade I_0 que é rotacionado no eixo normal ao plano em consideração. A velocidade angular é ω , então o ângulo θ entre o plano difratante e a posição média do feixe incidente varia de $\theta_0 - \varepsilon$ até $\theta_0 + \varepsilon$, sendo θ_0 o ângulo de Bragg e ε da ordem de um grau. Esse valor de ε é mais largo do que a região onde pode ocorrer a reflexão seletiva e também é mais largo que a divergência típica dos feixes de raios-x. Assim, nesse intervalo de rotação a amostra inicia-se em uma posição completamente fora da difração, sofre rotação, passa pelo pico de Bragg e termina em uma posição totalmente fora da condição de difração. Se for desenhado uma curva com a intensidade do feixe difratado em função de θ , $I(\theta)$, encontraremos uma curva que dependerá da qualidade do cristal e da divergência do feixe. Entretanto a razão entre a área sob essa curva e a intensidade do feixe incidente é uma constante para uma amostra de dado tipo cristalino. Essa razão é chamada de *refletividade integrada* P [152]:

$$P = \int_{\theta_0 - \varepsilon}^{\theta_0 + \varepsilon} \frac{I(\theta)}{I_0} d\theta \quad (\text{A.1})$$

Desde que $d\theta = \omega dt$ onde t é o tempo:

$$\int I(\theta) d\theta = \omega \int I(\theta) dt \quad (\text{A.2})$$

a integral apresentada no primeiro termo da Eq. A.2 é denominada *intensidade integrada*.

A integral temporal da intensidade difratada resulta na energia total difratada pelo cristal quando ele passa pela posição de difração. Então podemos reescrever a Eq. A.1 como:

$$P = \frac{E\omega}{I_0} \quad (\text{A.3})$$

A intensidade difratada por uma célula unitária é um elemento de ângulo sólido $d\Omega$ na direção do vetor de espalhamento da rede recíproca, \vec{s} , é dada por:

$$I_e I(\vec{s}) d\Omega \quad (\text{A.4})$$

sendo I_e a intensidade do espalhamento gerado por um elétron, dada pela fórmula de Thomson:

$$I_e = I_0 r_e^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (\text{A.5})$$

a função $I(\vec{s})$ é a capacidade de espalhamento da célula unitária. A energia total coletada pelo detector por unidade de tempo e por célula unitária para uma determinada posição do cristal será:

$$I_c = \int_{\Omega} I_e I(\vec{s}) d\Omega \quad (\text{A.6})$$

onde a integral é calculada nos limites do ângulo sólido subtendido pelo detector.

O tempo necessário para o cristal sofrer uma rotação $d\alpha$, é $\frac{d\alpha}{\omega}$. A energia por célula unitária difrata durante o giro do cristal é dada por:

$$E_c = I_e \int \frac{d\alpha}{\omega} \int I(\vec{s}) d\Omega = \frac{I_e}{\omega} \int \int I(\vec{s}) d\alpha d\Omega \quad (\text{A.7})$$

Podemos expressar o elemento de integração acima como uma função do elemento de volume no espaço recíproco, desde que o ângulo sólido corresponda a uma área $d\sigma = \frac{d\Omega}{\lambda^2}$ na esfera de reflexão. Durante a rotação $d\alpha$ essa superfície atravessa o volume:

$$dv_s = d\sigma \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \cos \theta = d\alpha d\Omega \frac{\sin 2\theta}{\lambda^3} \quad (\text{A.8})$$

substituindo o resultado da Eq. A.8 na Eq. A.7 encontramos:

$$E_1 = \frac{I_e}{\omega} \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} \int I(\vec{s}) dv_s \quad (\text{A.9})$$

a integral de $I(\vec{s})$ na Eq. A.9 é conhecida sendo dada por:

$$\int I(\vec{s}) dv_s = \frac{F_{hkl}^2}{V_c} \quad (\text{A.10})$$

substituindo a relação da Eq. A.10 na Eq. A.9 obtemos:

$$E_c = \frac{I_e}{\omega} \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} \frac{F_{hkl}^2}{V_c} \quad (\text{A.11})$$

Se o volume de um elemento de volume do cristal é dV , ele conterá $\frac{dV}{V_c}$ células unitárias

e a energia difratada total E será dada em termos de E_c como:

$$E = E_c \frac{dV}{V_c} \quad (\text{A.12})$$

Substituindo a Eq. A.12 na Eq.A.3 encontramos:

$$P = r_e^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \right) \frac{\lambda^3}{V_c^2} F_{hkl}^2 dV \quad (\text{A.13})$$

A Eq. A.11 demonstra que a refletividade integrada é proporcional ao volume da amostra. Esse resultado é de vital importância para o nosso experimento. Pois utilizaremos os resultados calculados da refletividade integrada para determinar as frações volumétricas das três possíveis orientações do vetor de modulação \vec{Q} da CDW.

Até esse ponto, os resultados demonstrados, serviram apenas para justificar o tratamento que foi dado aos dados. Voltando a Eq. A.1, o modo de realizar essa operação no nosso experimento, foi dividir os valores dos arquivos de dados da coluna *detector* pelos valores da coluna *monitor*. Com o resultado, construímos gráficos e eliminamos o *background* das medidas por meio da subtração de uma linha base. Então realizamos nova normalização, na qual tomamos o valor de pico da curva de difração mais intensa e calculamos a razão de todas as curvas por esse valor. Assim, obtivemos a curva mais intensa com pico igual a 1, sendo as curvas restantes proporcionais a esta. Somente após essas manipulações é que efetuamos a integração da área sob a curva dos picos de difração. Para essa tarefa utilizamos o recurso *integrate* do OriginPro 6.1®. Os resultados são apresentados na Seção 5.4.

Referências Bibliográficas

- [1] Wikipedia. **Chromium**. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Chromium>. Acesso em: 02/08/2006.
- [2] UNIVERSITY OF WARSAW, FACULTY OF GEOLOGY. **Crocoite**. Disponível em <http://www.geo.uw.edu.pl/STUDIA/PLAN/swmV.htm>. Acesso em 13/01/2006.
- [3] BAIBICH, M. N. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001) Cr magnetic superlattice. **Physical Review Letters**, v. 61, n.21, p. 2472-2475, nov. 1988.
- [4] BRIDGMAN, P. W. **Proceedings of American Academy of Arts and Sciences**. v. 68, p. 27, 1932
- [5] FAWCETT, E. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium. **Reviews of Modern Physics**, v. 60, n.1, p. 209-283, Jan. 1988.
- [6] SHULL, C. G.; WILKINSON, M. K. Neutron diffraction studies of various transition elements. **Reviews of Modern Physics**, v. 25, p.100-107, 1953.
- [7] BACON, G. E. A neutron diffraction study of very pure Chromium. **Acta Crystallographica**, v. 14, p. 823, 1961.
- [8] BYKOV, V. N.; GLOVKIN, V. S.; VINOGRADOV, S. I. The magnetic structure of chromium. **Soviet Physics Doklady**, v. 128, p. 1070-1073, 1959.
- [9] CORLISS, L. M.; HASTINGS, J. M.; WEISS, R. J. Antiphase antiferromagnetic structure of chromium. **Physical Review Letters**, v. 3, p. 211-212, 1959.
- [10] SHIRANE, G.; TAKEI, W. J. **Journal of Physical Society of Japan**, v. 17, B-111, p.35, 1962.

- [11] WERNER, S. A.; ARROT, A.; KENDRICK, H. Temperature and magnetic-field dependence of the antiferromagnetism in pure chromium. **Physical Review**, v. 155, p. 528-539, 1967.
- [12] HASTINGS, J. M. **Bulletin of American Physical Society**, v. 5, n.2 , p. 455, 1960.
- [13] VARELOGIANNIS, G. Universal spin-flip transition in itinerant antiferromagnets. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 11, art. n. 117201, p. 1-4, 2003.
- [14] DE BERGEVIN, F.; BRUNEL, M. Observation of magnetic superlattice peaks by x-ray diffraction on an antiferromagnetic NiO Crystal. **Physics Letters**, v. 39 A, n.2, p. 141-142, apr., 1972.
- [15] PLATZMANN, P. M.; TZOAR, N. Magnetic scattering of x-rays from electrons in molecules and solids. **Physical Review B**, v. 2, n. 9, p.3556-3559, nov., 1970.
- [16] DE BERGEVIN, F. ; BRUNEL, M. Diffraction of X-rays by magnetic material I. General formulae and measurements on ferro- and ferrimagnetic compounds. **Acta Crystallographica**, v. A37, p. 314-324, 1981.
- [17] BRUNEL, M.; DE BERGEVIN, F. Diffraction of x-rays by magnetic materials II. Measurements on antiferromagnetic Fe₂O₃. **Acta Crystallographica**, v. A37, p. 324-331, 1981.
- [18] MANNIX, D.; et al. The chromium spin density wave: magnetic x-rya scattering studies with polarisation analysis. **The European Physical Journal B**, v. 20, p. 19-25, 2001.

- [19] TERAOKA, Y; KANAMORI J. Interacting virtual state approach to magnetically ordered state of transition metals. **Physica B**, v. 86-88, p. 321-322, 1977.
- [20] TSUNODA, M. M. Y. et al. Strain wave in pure chromium. **Solid State Communication**, v. 14, p. 287-289, 1974.
- [21] TSUNODA, Y.; NAKAI, Y.; KUNITOMI, N. Phase relation between SDW and strain wave in chromium. **Solid State Communication**, v. 16, p. 443-445, 1975.
- [22] NAKAJIMA, S.; KURIHARA, Y. Itinerant electron theory of strain wave in chromium. **Journal of The Physical Society of Japan**, v. 38, n. 2, p. 330-335, 1975.
- [23] KOTANI, A. Theory of incommensurate sinusoidal spin density wave in chromium and its alloys. **Journal of Physical Society of Japan**, v. 38, n. 4, p. 974-980, 1975.
- [24] HIRAI, K. Eletronic structure of sinusoidal spin density wave state in chromium. **Journal of Physical Society of Japan**, v. 62, n. 2, p. 690-703, 1993.
- [25] MORI, M.; TSUNODA, Y. Searching for charge density waves in chromium. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 5, L77-L84, 1993.
- [26] DE CAMARGO, P. C. et al. Origin of single Q charge-density wave domains in chromium. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 233, p. 65-68, 2001.
- [27] GIBBS, D.; MOHANTY, K. M. High-resolution x-ray-scattering study of charge-density-wave modulation in chromium. **Physical Review B**, v. 37, n. 1, p. 562-564, 1988.

- [28] HILL J. P.; HELGESEN, G.; GIBBS, D. X-ray scattering study of charge-density and spin-density waves in chromium. **Physical Review B**, v.51, n. 51, p. 10336-10344, 1995.
- [29] DE OLIVEIRA, A. J. A.; DE CAMARGO, P. C. Spin-density waves and charge-density waves in Cr alloys. In: LIU, Y.;SELLMEYER, D. J.; SHINDO, D. **Handbook of Advanced Magnetic Materials**. New York: Springer, 2006. V. 4, p. 159-210.
- [30] BEAUMONT, R .H.; CHIHARA, H; MORRISON, J. A. An anomaly in the heat capacity of chromium at 38,5 °C. **Philosophical Magazine**, v. 5, p. 188-1961, 1960.
- [31] DE CAMARGO, P. C.; CASTRO, E. P.; FAWCETT E. Thermal expansion and ultrasonic velocity and attenuation at the continuous Néel transition in Cr+0.2 at.%. **V. Journal of Physics F: metal physics**, v. 18, L219-L222, 1988.
- [32] GRÜNER, G. The Dynamics of spin-density waves. **Reviews of Modern Physics**, v. 66, n. 1, p. 1-24, 1994.
- [33] KULIKOV, N. I.; TUGUSHEV, V. V. 4f-local magnetic moments in the metals and alloys with SDW-instability. **Journal de Physique**, v. 48, p. 73-79, 1987.
- [34] FAWCETT, E. et al. Spin-density-waves antiferromagnetism in chromium alloys. **Reviews of Modern Physics**, v. 66, n. 1, p. 25-127, 1994.
- [35] HIRANO, M.; TSUNODA, Y. Spin-density-wave clusters in Pd_{1-x}Cr_x spin-glass alloys. **Physical Review B**, v. 59, p. 13835-13839, 1999.

- [36] ISHIKAWA, Y.; TOURNIERr, R.; FILIPPI, J. Magnetic properties of Cr rich Fe-Cr alloys at low temperatures. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 26, p. 1727, 1965.
- [37] STROM-OLSEN, J. O. et al. The coexistence of spin density wave ordering and spin glass ordering in chromium alloys containing iron. **Journal of Physics F: metal physics**, v. 9, n. 5, L95-98, 1979.
- [38] ALBERTS, H. L.; LOURENS, J. A. J. A magnetoelastic study of Cr-Fe alloys. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 4, n. 14. p. 3835-3846, 1992.
- [39] GALKIN, V. Yu et al. A new type of spin glass in spin-density-wave CrMn and CrSiMn alloys. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 7, L649, 1995.
- [40] DE OLIVEIRA, A. J. A.; ORTIZ, W. A.; DE CAMARGO, P.C. Spin-Glass Phase in Antiferromagnetic CrVMn Alloy. **Materials Science Forum**, v. 302-303, p. 344-348, 1999.
- [41] BLÜGEL, S.; PESCIA, D.; DEDERICHs, P. H. Ferromagnetism versus antiferromagnetism of the Cr(001) surface. **Physical Review B**, v. 39, n. 2, p 1392-1394, 1989.
- [42] VEGA, A. at al. Topological antiferromagnetism at Cr surfaces and interfaces. **Physical Review B**, v. 49, n. 18, p. 12797-12800, 1994.
- [43] FU, C. L.; FREEMAN, A. J. Surface ferromagnetism. **Physical Review B**, v. 33, n. 3, p. 1755-1761, 1986.

- [44] HÄNKE, T. et al. Absence of spin-flip transition at the Cr(001) surface: a combined spin-polarized scanning tunneling microscopy and neutron scattering study. **Physical Review B**, v. 71, art. n. 184407, p. 1-11, 2005.
- [45] HÜBENER, M. et al. The antiferromagnet/superconductor proximity effect in Cr/V/Cr trilayers. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 14, p. 8687-8696, 2002.
- [46] KRAVTSOV, E. et al. Reorientation of spin-density waves in Cr films induced by proximity effect of vanadium. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 17, p. 3143-3152, 2005.
- [47] ETGENS, V. H. et al. Structure of ferromagnetic CrAs epilayers grown on GaAs(001). **Physical Review Letters**, v. 92, art. n. 167205, p. 1-4, 2004.
- [48] MOSCA, D. H. et al. Magnetic and chemical aspects of Cr-based films grown on GaAs(001). **Journal of Physics: condensed matter**, v. 17, n. 43, p. 6805-6812, 2005.
- [49] ARAÚJO, A. A.; LACKS, B.; DE CAMARGO, P. C. Ferromagnetic state in ultrathin orthorhombic CrAs films: Thickness, lattice distortion, and half-metallic contributions. **Physical Review B**, v. 74, p. 172411-172414, 2006.
- [50] FELICIANO, L. E. T. et al. Anomalous magnetic behavior of electrodeposited chromium thin films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 574, p. 333-338, 2005.
- [51] YEH, A. et al. Quantum phase transition in a common metal. **Nature**, v. 419, p. 459-462, 2002.

- [52] NORMAN, R. et al. Hall effect in nested antiferromagnets near the quantum critical point. **Physical Review Letters**, v. 90, n. 11, art. n. 116601, p. 1-4, 2003.
- [53] BAZALIY, Ya B. et al. Magnetotransport near a quantum critical point in a simple metal. **Physical Review B**, v. 69, art. n. 144423, p. 1-11, 2004.
- [54] SUZUKI, T. Magnetic properties of primary solid solutions of chromium. **Journal of Physical Society of Japan**, v. 21, p. 442, 1966.
- [55] HEDGCOCK, F.T; STROM-OLSEN, J. O.; WILFORD, D. F. Exchange interactions in dilute CrFe and CrCo alloys. **Journal of Physics F: metal physics**, v.7, p. 855-868, 1977.
- [56] AIDUN, R.; ARAJS, S.; MOYER, C. A. Formation of localized magnetic-moments in chromium manganese alloys. **Physica Status Solidi B: basic research**, v. 128, n. 1, p. 133-139, 1985.
- [57] KONDORSKIY, Ye I. et al. Magnetic properties of chromium-nickel and chromium-vanadium alloys. **The Physics of Metals and Metallography**, v. 48, p. 27-32, 1981.
- [58] HILL, P. et al. Local moments in the paramagnetic phase of dilute CrV alloys. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 6, n. 9, p. 1761-1767, 1994.
- [59] DE OLIVEIRA, A. J. A. et al. Ac susceptibility investigation of the Néel transition and the local moment behavior in Cr-V alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 152, p. 86, 1996

- [60] DE OLIVEIRA, A. J. A. et al. Suppression of the Curie-Weiss Paramagnetism Seen Above the Néel Transition in Dilute CrV Alloys **Journal of Physics: condensed matter**, v. 8, L403-L407, 1996
- [61] DE OLIVEIRA, A. J. A. et al. Magnetic field dependence of the Curie-Weiss paramagnetism in CrV alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 81, p. 4209, 1997
- [62] OLIVEIRA, L. M.; ORTIZ, W. A.; DE OLIVEIRA, A. J. A. Local spin-density-waves in Cr-V alloys: dependence on temperature and applied magnetic field. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10, p. 7154-7156, 2003.
- [63] DE SOUZA, P. E. N. et al. Local magnetic moments in dilute CrNb Alloys: the effects of applied magnetic field and Nb concentration **Journal of Physics: condensed matter**, v. 17, p. 2191-2196, 2005.
- [64] Experimento em andamento.
- [65] TUGUSHEV, V. V. Modulated and localized structures of spin density waves in itinerant antiferromagnets. In Hanke, W.; Kopaev, Yu V. **Electronic phase transitions**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1992, p. 237-305.
- [66] GALKIN, V. Yu, ORTIZ, W. A.; FAWCETT, E. A new magnetic phase in the SDW alloy Cr+3.2 %Co: effect of doping with V. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 9, n. 44, L577-L581, 1997.
- [67] GALKIN, V. Yu; ORTIZ, W. A.; FAWCETT, E. Frustration in the paramagnetic phase of spin-density-wave CrFeV alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 11, p. 7384-7386, 1998.

- [68] SLATER, J. C. Collective electron specific heat and spin paramagnetism in metals. **Physical Review**, v. 49, p. 537-545, 1936
- [69] SLATER, J. C. The ferromagnetism of nickel. II: temperature effects. **Physical Review**, v. 49, p. 931-937, 1936
- [70] STONER, E. C. Collective electron specific heat and spin paramagnetism in metals. **Proceedings of the Royal Society of London**. series A, mathematical and physical sciences, v. 152, n. 883, p. 656-678, 1936.
- [71] STONER, E. C. Collective electron ferromagnetism **Proceedings of the Royal Society of London**. series A, mathematical and physical sciences, v. 165, n. 922, p. 372-414, 1938
- [72] STONER, E. C. Collective electron ferromagnetism II: energy and specific heat. **Proceedings of the Royal Society of London**. series A, mathematical and physical sciences, v. 169, n. 938, p. 339-371, 1939
- [73] MATTIS, D. C. **The theory of magnetism**. Berlin: Springer-Verlag, 1966.
- [74] HEISENBERG, W. *Zeits. f. Physik*, v. 49, 619 (1928)
- [75] BLOCH, F. *Z. Physik*, v. 57, p. 545, 1929
- [76] SLATER, J. C. Cohesion in monovalent metals. **Physical Review**, v. 35, p. 509-529, 1930
- [77] SALINAS, S. R. A. **Introdução à física estatística**. São Paulo: Edusp, 1999, p. 216-222.
- [78] ASCHROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. South Melbourne:Brooks/Cole, 1976, p. 337-344.

- [79] HERRING, C. Exchange Interaction among itinerant electrons. In: RADO, G. T.; SUHL, H. **Magnetism**. New York: Academic Press, 1966, v. 4, p. 32-38.
- [80] LOMER, W. M. Electronic structure of chromium group metals. **Proceedings of Physical Society**, v. 80, p. 489-496, 1962.
- [81] OVERHAUSER, A.W.; ARROTT, A. Mechanism of antiferromagnetism in chromium. **Physical Review Letters**, v. 4, n. 5, p. 226-227, mar. 1960.
- [82] OVERHAUSER, A. W. Giant spin density waves. **Physical Review Letters**, v. 4, n. 9, p. 462-465, nov. 1960.
- [83] WOOD, J. H. Energy bands in iron via the augmented plane wave method **Physical Review**, v. 126, p. 517-527, 1962.
- [84] DUGDALE, S.B. et al. A high-resolution Compton scattering study of the Fermi surface of chromium. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, p. 361-363, 2000.
- [85] FEDDERS, P. A.; MARTIN, P. C. Itinerant antiferromagnetism. **Physical Review**, v. 143, n. 1, p. 245-259, 1966.
- [86] SHIBATANI, A.; MOTIZUKI, K.; NAGAMIA, T. Spin density wave in chromium and its alloys. **Physical Review**, v. 177, n. 2, p. 984-1000, 1969.
- [87] RICE, T. M. Band-structure effects in itinerant antiferromagnetism. **Physical Review B**, v. 2, n. 9, p. 3619-3630, 1970.
- [88] NAKANISHI, K.; MAKI, K. First-Order phase transition in itinerant antiferromagnetism. **Progress of Theoretical Physics**, v. 48, n. 4, p. 1059-1079, 1972.

- [89] NAKAJIMA, S.; KURIHARA, Y. Itinerant electron theory of strain wave in chromium. **Journal of Physical Society of Japan**, v. 38, p. 330-335, 1975.
- [90] KOTANI, A. Spin-density-wave, charge-density-wave and strain-wave in chromium: order of the phase transition at the Néel temperature. **Journal of Physical Society of Japan**, v. 39, p. 851-859, 1975.
- [91] KOTANI, A. Temperature-dependences of second and third harmonics of the spin-density-wave in chromium. **Journal of Physical Society of Japan**, v. 41, p. 1473-1479, 1976.
- [92] KOTANI, A. Spin-density-wave, charge-density-wave and strain-wave in chromium. II: effects of spin polarization of reservoir and imperfect nesting. **Journal of Physical Society of Japan**, v. 44, p. 1455-1464, 1978
- [93] FISHMAN, R. S. Spin-density waves in Fe/Cr trilayers and multilayers **Journal of Physics: condensed matter**, v. 13, p. R235-R269, 2001.
- [94] ARAJS S. et al. **Physica Status Solid**, v. 101, p. 2747, 1975.
- [95] FRIEDEL, J; HEDMAN, L. E Magnetism of iron in chromium. **Journal de Physique**, v. 39, n. 11, p. 1225-1232, 1978.
- [96] FALICOV, L. M.; PENN, D. R. Concentration dependence of the spin-density-wave periodicity in antiferromagnetic chromium alloys **Physical Review Letters**, v. 158, p. 476-482, 1967.
- [97] SHIBATANI, A. Effect of impurities with localized moment on spin density wave. **Journal of Physical Society of Japan**, v. 31, n. 6, p. 1642, 1971.

- [98] GALKIN, V. Yu et al. Magnetic behaviour in the spin density wave phase of $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x \geq 20\%$ Mn) alloys. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 8, n. 42, p. 7925-7940, 1996.
- [99] DE OLIVEIRA, L. M. **Momentos magnéticos localizados e magneto-resistência em ligas de Cr-V: dependência com o campo magnético, temperatura e concentração de impureza.** 20/03/2002. 126 páginas. Dissertação (Mestre em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos, 2002.
- [100] BEHERA, S. N.; VISWANATHAN, K. S. Paramagnetic impurities in an antiferromagnet, theory. **Canadian Journal of Physics**, v. 47, n.3, p. 477-487, 1969.
- [101] Choy, A. T. S. **Home page of Tat-Sang Choy (Alex)**. Disponível em: <http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/html/Z024.html>. Acesso em: 02/02/2006.
- [102] VOLKOV, B. A.; TUGUSHEV, V. V. Local magnetic moment formation and resonance scattering in diluted chromium-alloys with nonmagnetic impurities. **Fizika Tverdogo Tela**, v. 26, n. 8, p. 2428-2436, 1984.
- [103] BRENNER, I. B.; ZANDER, A. T. Axially and radially viewed inductively coupled plasmas- a critical review **Spectrochimica Acta**, Part B, v. 55, p. 1195-1240, 2000.
- [104] DE FARIA, C. C. **Suscetibilidade Magnética Complexa de Materiais de Condutividade Apreciável**, 1995, Dissertação (Mestre em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos.

- [105] DE FARIA, C. C. et al. Simultaneous determination of resistivity and susceptibility in an ac-susceptometer. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 31 p. 3403-3405, 1995.
- [106] RIBEIRO, G. A. P. Suscetibilidade magnética AC de amostras condutoras de formato esférico. In: **Congresso de Pós-Graduação**, 2001, São Carlos. Resumos de Trabalhos Científicos, 2001.
- [107] DE OLIVEIRA, A. J. A. et al. Spin-flip transition and magnetic phase diagram of Cr-V alloys. **Solid State Communications**, v. 96, n. 6, p. 383-386, 1995.
- [108] DE OLIVERA, A. J. A.; ORTIZ, W. A.; CAMARGO, P. C. Magnetic field effects and DC magnetic susceptibility of chromium near the spin-flip transition. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 226-230, p. 1086-1088, 2001.
- [109] HAMAGUCHI, Y.; WOLLAN, E. O.; KOEHLER, W. C. Neutron-diffraction investigation of chromium with small additions of manganese and vanadium. **Physical Review**, v. 138, n. 3A, p. A737-A743, 1965
- [110] MADELUNG, O. Introduction to Solid-State Theory. In **Springer series in solid-state sciences**. Berlin: Springer-Verlag, 1981, v.2, p. 114-117.
- [111] KITTEL, C. **Quantum theory of solids**. New York: John Wiley and Sons, 1963, p. 111-114.
- [112] FETTER, A. L.; WALECKA, J. D. **Quantum theory of many-particle systems**. New York: McGraw Hill, 1971. p. 171-180.
- [113] FRIEDEL, J. The distribution of electrons around impurities in monovalent metals. **The Philosophical Magazine**, ser. 7, v. 43, n. 337, Feb. 1952.

- [114] FRIEDEL, J. On some electrical and magnetic properties of metallic solid solutions. **Canadian Journal of Physics**, v. 34, p. 1190-1211, 1956.
- [115] FRIEDEL, J. Metallic alloys. **Del Nuovo Cimento**, v. 7, ser. 10, n. 2, p. 287-311, 1958. (Supl.).
- [116] KOHN, W.; VOSKO, S. H. Theory of nuclear resonance intensity in dilute alloys. **Physical Review**, v. 119, n. 3, p. 912-918, Aug. 1960.
- [117] COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. **Quantum mechanics**. Paris: John Wiley & Sons, 1977. vol. 2, p. 919-920.
- [118] MORYA, T. Spin fluctuations in itinerant electron magnetism. In: **Springer series in solid-state sciences**. Berlin: Springer-Verlag, 1985. v.56, p. 114-116.
- [119] ROWLAND, T. J. Nuclear magnetic resonance in copper alloys. Electron distribution around solute atoms. **Physical Review**, v. 119, n. 3, p. 900-912, Aug. 1960.
- [120] BARNES, S. E.; ZAWADOSKI, A. Theory of Josephson-type oscillations in a moving charge-density wave. **Physical Review Letters**, v. 51, p.1003-1006, 1983.
- [121] TÜTTÖ, I.; ZAWADOWSKI, A. Quantum theory of local perturbation of the charge-density wave by an impurity: Friedel oscillations. **Physical Review B**, v. 32, n. 4, p. 2449-2470, Aug. 1985.
- [122] LITTLEWOOD, P. B.; RICE, T. M. Metastability of the Q vector of pinned charge- and spin-density waves. **Physical Review Letters**, v. 48, p. 44-48, 1982
- [123] TÜTTÖ, I.; ZAWADOWSKI, A. Theory of pinning of a spin-density wave by non-magnetic impurities. **Physical Review Letters**, v. 60, n. 14, p.1442-1445, Apr. 1988.

- [124] RENSINK, M. E. Modification of Friedel oscillations by a magnetic field. **Physical Review**, v. 174, n. 3, p. 744-748, 1968.
- [125] GLASSER, M. L. Modification of Friedel oscillations by a magnetic field. **Physical Review**, v. 180, n. 3, p. 942-943, 1969.
- [126] GLASSER, M. L. Modification of Friedel oscillations by a magnetic field. II. **Canadian Journal of Physics**, v. 48, p. 1941-1946, 1970.
- [127] HORING, N. J. Friedel density oscillations about a coulombic impurity in a high magnetic field. **Physical Review**, v. 186, n. 2, p. 434-442, 1969.
- [128] KITTEL, C. **Quantum theory of solids**. New York: John Wiley & Sons, p. 345-347, 1963.
- [129] CROMMIE, M. F.; LUTZ, C. P.; EIGLER, D. M. Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas. **Nature**, v. 363, p. 524-527, 1993.
- [130] CROMMIE, M. F.; LUTZ, C. P.; EIGLER, D. M. Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface. **Nature**, v. 262. p. 218-220, 1993.
- [131] HELLER, E. J.; CROMMIE, M. F.; LUTZ, C. P.; EIGLER, D. M. Scattering and absorption of surface electron waves in quantum corrals. **Nature**, v. 369, p. 464-466, 1994.
- [132] SPRUNGER, P. T. et al. Giant Friedel oscillation on the beryllium (0001) surface. **Science**, v. 275, p. 1764-1767, 1997.
- [133] WÜRSCH, CH. et al. Quantum oscillations in a confined electron gas. **Nature**, v. 389, p. 937-939, 1997.

- [134] KANISAWA, K. et al. Imaging of Friedel oscillations patterns of two-dimensionally accumulated electrons at epitaxially grown InAs(111)A surface. **Physical Review Letters**, v. 86, n. 15, p. 3384-3387, 2001.
- [135] RAVY, S.; POUGET, J. P.; COMES, R. Destructive interferences between diffuse scatterings due to disorder and displacive modulation (X-ray white line effect). **Journal de Physique I**, v. 2, p. 1173-1190, Jun. 1992.
- [136] RAVY, S.; POUGET, J. P. Structural studies of the CDW interaction with defects. **Journal de Physique IV**, Colloque C2, supplément au Journal de Physique v. 3, p. 109-114, Jui. 1993.
- [137] ROUZIÈRE, S. et al. X-ray diffraction from pinned charge density waves. **Journal de Physique IV**, v. 9, pr 10-23 10-26, 1999.
- [138] ROUZIÈRE, S. et al. Friedel oscillations and charge-density wave pinning in quasi-one-dimensional conductors: an X-ray diffraction study. **Physical Review B**, v. 62, n. 24, R16231-R16234, Dec. 2000
- [139] POUGET, J. P. et al. Friedel oscillations and charge density wave pinning in quasi-one-dimensional conductors: thermal effects. **Journal de de Physique IV**, v. 12, Pr9-9, 2002.
- [140] RAVY, S. et al. Friedel oscillations and charge density wave pinning in vanadium-doped blue bronze. **Journal de de Physique IV**, v. 12, Pr9-79, 2002.
- [141] YOKAICHIYA, F. **Estudo por difração de raios-X de ondas de densidade de carga (CDW) e de ondas de densidade de spin (SDW) no cromo.** Camp-

- inas, 1998, 139. Dissertação, (Mestre em Física) - Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas.
- [142] EVANS, P. G.; et al. X-ray microdiffraction images of antiferromagnetic domain evolution in chromium. **Science**, v. 295, p.1042-1045, 2002.
- [143] ANDO, M.; HOSOYA, S. Size and behavior of antiferromagnetic domains in Cr directly observed with X-ray and neutron topography. **Journal of Applied Physics**, v. 49(12), p. 6045-6051, 1978.
- [144] LOONAM, A. C. Principles and applications of the iodide process. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 106, n. 3, p. 238-244, mar. 1959.
- [145] ROLSTEN, R. F. **Iodide Metals and Metal Iodide**. New York: The Electrochemical Society Inc. p.15
- [146] YOICHIYA, F. **Estudo de ordenamento multipolar elétrico em holmio por difração de raios-x**. 2003. Tese, (Doutor em Física) - Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas.
- [147] DE CAMARGO, P. C.; EHLERT, J. A.; BROTZEN, F. R. Growth of chromium-vanadium single-crystals by floating-zone technique **Journal of Crystal Growth**, v. 57, n. 2, p. 241-244, 1982
- [148] FONER, S. Hall effect in titanium, vanadium, chromium and manganese. **Physical Review**, v. 107, n. 6, p. 1513-1516, 1957.
- [149] SCHRÖDER, K. Hall-effect measurements on chromium-iron and chromium-vanadium alloy at room and liquid-nitrogen temperature. **Physical Review**, v. 135, n. 1A, 1964.

- [150] JAMES, R. W.; **The optical principles of the diffraction of x-rays**. London: G. Bell and Sons LTD., 1950.
- [151] CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 2 ed. Reading: Addison-Wesley, 1978. Edn.
- [152] GUINIER, A. **X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies**. New York: Dover, p. 95-102, 1994.