

Este exemplar corresponde à redação final da
tese de Mestrado defendida pelo aluno Fabiano
Yokaichiya e aprovada pela comissão julgadora

Campinas, 24 de novembro de 1998

I. Torriani

**Estudo por Difração de Raios-X de Ondas de Densidade de
Carga (CDW) e de Ondas de Densidade de Spin (SDW) no
Cromo.**

Autor: Fabiano Yokaichiya

Orientadora: Profa. Dra. Iris Torriani

**Coorientador: Prof. Dr. Carlos Manuel Giles Antunez de
Mayolo**

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA	1000
V	Ex.
TOMAS BC	36525
PREC	229,99
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PRECO	R\$ 11,00
DATA	06/02/99
N.º CPD	

16/1157

CM-00121030-9

**Universidade Estadual de Campinas
(UNICAMP)**

**Estudo por Difração de Raios-X de Ondas de Densidade de Carga
(CDW) e de Ondas de Densidade de Spin (SDW) no Cromo.**

Fabiano Yokaichiya

**Orientadora: Prof.^a Dra. Íris Torriani
Coorientador: Prof. Dr. Carlos Manuel Giles Antunez de Mayolo**

**Dissertação a ser apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Física, da Universidade Estadual
de Campinas, como parte dos
requisitos para a obtenção do
título de MESTRE EM FÍSICA.**

**Campinas-SP
1998**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Y77e

Yokaichiya, Fabiano

Estudo por difração de raios-x de Ondas de Densidade de Carga (CDW) e de Ondas de Densidade de Spin (SDW) no cromo / Fabiano Yokaichiya. - Campinas, SP : [s.n.], 1998.

Orientadora: Íris Torriani.

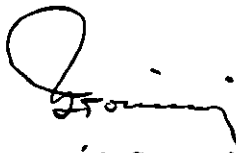
**Co-orientador: Carlos Manuel Giles Antunez de Mayolo
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".**

**1. Cromo. 2. Ondas de densidade de Carga.
3. Raios X - Difração. 4. Antiferromagnetismo. 5. Ligas
de cromo. 6. Radiação de sincrotron. I. Torriani, Íris.
II. Giles, Carlos Manuel. III. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb
Wataghin". IV. Título.**

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE
FABIANO YOKAICHIYA

DATA : 10 / 03 / 98

BANCA EXAMINADORA:



- Profa. Dra. Íris Concepcion Linares de Torriani (Orientadora do Candidato)



- Prof. Dr. Paulo César de Camargo



- Prof. Dr. Oscar Ferreira de Lima

Aos meus pais
Tomaz e Thereza,
e a minha irmã
Dani.

Agradecimentos

À Prof.^a Íris Torriani pela orientação, dedicação, amizade, pelos ensinamentos e pela grande acolhida.

Ao Prof. Carlos Giles pela orientação, amizade e pelo incentivo que tem dado para que eu continuasse em frente.

Ao Prof. Paulo César de Camargo pelo tema da tese e pelas amostras, além das discussões e sugestões para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Adilson J. A. de Oliveira pelas informações fornecidas para este trabalho.

Ao Prof. Christian Vettier e ao Prof. Carlos Giles pelas medidas realizadas no ESRF.

Ao Prof. César Cusatis, ao Edson e à Margareth pela ajuda nas medidas realizadas na linha de difração de raios-X no LNLS.

Aos amigos do laboratório, Leide, Denise, Armando, Cristiano e Marcus pela amizade, pelas conversas, pelos diversos momentos de alegria e por todo o apoio que ofereceram para a realização deste trabalho.

Aos técnicos Ana Carolina, Carlos Leite e José Luiz por toda a ajuda prestada no desenvolvimento das experiências.

Aos amigos da pós-graduação em Física.

Aos amigos Margareth, Daghe e Luiz pela companhia, pelas caminhadas e por todo o apoio e amizade.

Ao LNLS pela tempo cedido para a realização das medidas.

DEUS, PROTETOR DOS JUSTOS

Deus, que mora sob a proteção
do Altíssimo e descansa
à sombra do onipotente.

Digam todos: "O Senhor é meu
refúgio e meu escudo,
meu Deus em quem confio."

Porque o Senhor há de livrá-lo
do laço do caçador e das doenças
perigosas.

Com Suas penas o cobrirá
e o abrigará sob Suas asas.
Escudo, verdade e aliança são
lealdade divina.

O filho que crê no Pai
não teme jamais,
nem à noite nem à luz do Sol,

as doenças que se propagam
ou os flagelos que arrasam o dia.

Podem cair mil a Seu lado,
e à direita, mais dez mil,
mesmo assim
nada O atinge.

Inclinará os Seus olhos em tudo,
e verá que o caminho contrário
não leva a nada.

Pois Ele é de fato
meu refúgio.
Sinto-me confortado
no Senhor Altíssimo.

Nada poderá me atingir.
Em minha casa não haverá doenças
nem desavenças.

Pois o Senhor deu ordens aos anjos
para que guardasse Seu filho por
onde quer que Ele caminhe.

Eles irão levá-lo,
segurando suas mãos,
para que não machuque
os pés nas pedras.

Andará por sobre os
contrários mais temíveis,
como o leão, como o dragão...
E Seu filho pisará a salvo.

Porque quem está unido ao Senhor
estará salvo e protegido.

"Se invocado, Eu ouvirei.
Serei Seu amigo nos momentos
mais difíceis Eu lhe darei
a salvação e a glória.

Darei fartura, prolongando a vida.
Mostrarei minha salvação."

(Salmo 90)

Resumo

Ondas de densidade de carga (CDW) e ondas de densidade de spin (SDW) de monocristais de cromo e algumas de suas ligas (Cr 0,18% Re e Cr 0,2% V) foram investigados através de difração de raios-X em fontes de luz síncrotron na França (ESRF) e no Brasil (LNLS). Varreduras no espaço recíproco em posições correspondente à CDW e SDW foram realizadas na linha de luz de Espalhamento Magnético (ID20) no ESRF. Determinamos a dependência de temperatura e a influência da composição das ligas nas características dos picos satélites relacionados a CDW. Medidas similares foram realizadas na linha de luz XRD no LNLS. Aqui um monocristal de Cr 0,18% Re foi investigado para o estudo de picos satélites relacionados a CDW à temperatura ambiente. O conjunto destas medidas foi qualitativamente analisado para o estudo da origem dos picos da CDW. Foi mostrado uma contribuição da chamada onda de deformação (SW) coexistindo com o pico da CDW na fase antiferromagnética transversal do monocristal de cromo (abaixo da temperatura de Néel e acima da temperatura de spin-flip). Achou-se que a amplitude e o deslocamento atômico da onda de densidade de carga podem ser quantitativamente determinados por difração de raios-X. A composição das ligas tem uma influência nestes valores e comporta-se de acordo com a expectativa teórica: a amplitude da CDW aumenta com o número de elétrons de valência das impurezas nas ligas de Cr. Um modelo que leva em conta a presença e a interação destas três ondas no cristal e que determina a intensidade relativa de todos os diferentes picos satélites numa amostra de cromo foram desenvolvidos e apresentados.

Abstract

Charge density waves (CDW) and spin density waves (SDW) of Cr single crystals and some alloys (Cr 0,18% Re and Cr 0,2% V) have been investigated through x ray diffraction at synchrotron radiation sources in France (ESRF) and Brazil (LNLS). Reciprocal space scans at positions corresponding to CDW and SDW were performed at the Magnetic Scattering beamline (ID20) at ESRF. We have determined the temperature dependence and the influence of the alloy composition on the characteristics of the CDW satellite peaks. Similar measurements were performed at the XRD beamline at LNLS. Here a Cr 0,18% Re single crystal has been investigated to study CDW satellite peaks at room temperature. The ensemble of these measurements has shown that there is a contribution from the so called strain wave (SW) coexisting in the transversal antiferromagnetic phase of chromium single crystals (below the Néel temperature and above the spin-flip temperature) with the CDW peak. It was found that the amplitude and the atomic displacement of the charge density wave can be quantitatively determined by x ray diffraction. The alloy composition has an influence on these values and they behave according to the theoretical expectation: the amplitude of the CDW increases with the number of valence electrons of the impurity in the Cr alloy. A model taking into account the presence and the interaction of the three waves in the crystal and determining the relative intensity of all the different satellite peaks in a Cr sample has also been developed.

SUMÁRIO

Resumo	_____	v
Abstract	_____	vi
Lista de Tabelas	_____	x
Lista de Figuras	_____	xi
Introdução	_____	1
Capítulo I	_____	4
Breve Histórico	_____	5
Capítulo II	_____	15
Ondas de Densidade de Spin e de carga e Ondas de Deformação no Cromo.	_____	16
• O magnetismo no cromo.	_____	16
• Explicação do Aparecimento dos Picos satélites no difratograma de raios-X.	_____	21
Capítulo III	_____	31
Retrospectiva dos Resultados Experimentais de Cromo.	_____	32
Capítulo IV	_____	48
Resultados.	_____	49
• Descrição do equipamento.	_____	49
• Resultados	_____	50
• Comprovação do Estado Single-Q	_____	76
Capítulo V	_____	83
Modelos para a Explicação do Aparecimento dos satélites relacionados a CDW, SDW e SW.	_____	84
• Modelo1: Não considerando a existência da onda de deformação.	_____	87

• Modelo 2: Não considerando harmônicos sendo produzidos pelas ondas de densidade de carga (CDW)._____	87
• Modelo 3: Análise da forma da onda de densidade de spin (SDW) a partir de dados obtidos por difração de nêutrons considerando a influência de onda de deformação._____	88
• Modelo Proposto: Considerando as assimetrias dos picos das ondas de densidade de carga (CDW) e o aparecimento do quarto harmônico ocasionado por ambas as ondas._____	90
Capítulo VI _____	93
Discussão._____	94
• Período da SDW e valor do vetor Q._____	94
• Dependência em temperatura da CDW e da SDW para ligas de Cr 0,2% V._____	96
• Diferença entre intensidades dos picos da CDW._____	98
• Cálculo de Δ/a e σ para Cr puro e as ligas Cr 0,2%V e Cr 0,18% Re_____	101
• Relação entre a SDW e CDW._____	104
• Polarização do espalhamento magnético._____	107
Conclusões e _____	
Perspectivas _____	111
Apêndice A _____	115
Generalidades da CDW e da SDW_____	116
Apêndice B _____	126

Amplitude espalhada por uma estrutura periódica modulada	127
• Analogia com circuitos elétricos	130
Referências	135

Lista de Tabelas.

Tabela 4.1.	Resultado do ajustes das curvas para a CDW (0,0,2Q)_____	55
Tabela 4.2.	Resultado do ajustes das curvas para a CDW (0,0,4-2Q)_____	57
Tabela 4.3.	Tabela comparativa entre as varreduras H, K e L, da razões entre intensidades integradas._____	60
Tabela 4.4.	Resultado do ajustes das curvas para a SDW (0,0,Q)_____	61
Tabela 4.5.	Resultado do ajustes das curvas para a SDW (0,0,2-Q)_____	62
Tabela 4.6.	Tabela comparativa entre as varreduras H, K e L, da razões entre intensidades integradas._____	65
Tabela 4.7.	Resultado do ajustes das curvas para as ridges (bandas difusas). Observe que na direção L não aparece pico_____	66
Tabela 4.8.	Resultado do ajustes das curvas para as ridges (bandas difusas). Observe que na direção L não aparece pico_____	68
Tabela 4.9.	Resultado do ajustes das curvas para a CDW (0,0,2Q)_____	70
Tabela 4.10.	Resultado do ajustes das curvas para a SDW (0,0,Q)_____	71
Tabela 4.11.	Resultado do ajustes das curvas para a SDW (0,0,2-Q)_____	72
Tabela 4.12.	Tabela comparativa entre as varreduras H, K e L, da razões entre intensidades integradas._____	75
Tabela 5.1.	Tabela de coeficientes para o cálculo do fator de forma do Cr_____	84
Figura 6.1.	Tabela de resultados para N (periodicidade de onda) para o Cr e suas ligas Cr 0,2% V e Cr 0,18% Re_____	95
Figura 6.2.	Tabela de resultados para Δ/a utilizando modelo 1_____	102
Figura 6.3.	Tabela de resultados para Δ/a e σ utilizando modelo 2_____	103
Figura 6.4.	Dados das intensidades integradas para a análise de polarização magnética._____	109

Lista de Figuras.

- Figura 1.1.** Propriedades físicas próximas à transição de Néel à temperatura de $T_N=311K$ para o cromo. Neste gráfico são apresentados a expansividade térmica linear α , que está em unidades ($10^{-6}K^{-1}$); a resistividade ρ é relativa a seu valor à temperatura de 273K; o calor específico C_p que está em unidades ($cal\ mol^{-1}\ K^{-1}$); a potência termoeletrônica S que está em unidades ($10^{-6}VK^{-1}$) _____ 5
- Figura 1.2.** Espectro de Difração de nêutrons de cromo em pó onde percebe-se a existência de um pico magnético na posição (100) _____ 6
- Figura 1.3.** Formas dos picos da reflexão (100) a várias temperaturas para um monocristal de cromo, com o contador e o porta amostra movendo-se acoplados (θ - 2θ) depois do alinhamento na reflexão nuclear (200) _____ 7
- Figura 1.4.** O diagrama a) representa as estruturas magnéticas que ocorrem no cromo. A densidade resultante no espaço recíproco na vizinhança do ponto 100 é mostrado na figura b) para cada estrutura. As curvas em c) mostram para cada caso a forma do pico que ocorrem no espectro de difração de nêutrons, para uma amostra policristalina _____ 8
- Figura 1.5.** Distribuição de Intensidades ao redor das reflexões (100) e (111). As intensidades relativas são mostradas no diagrama _____ 9
- Figura 1.6.** Gráficos do espaço recíproco da difração de nêutrons do cromo nas fases AF_1 e AF_2 _____ 12
- Figura 1.7.** Gráficos do espaço recíproco da difração de nêutrons do cromo resfriado com campo nas fases AF_1 e AF_2 _____ 12
- Figura 2.1.** Superfícies de Fermi para o Cr, Mo e W _____ 16
- Figura 2.2.** Superfícies de Fermi para o cromo: a) para elétron b) para o buraco que aparecem ao redor dos pontos N e H _____ 17
- Figura 2.3.** Superfícies de Fermi para um modelo esquemático de duas dimensões do Cr. A primeira zona de Brillouin está duplicada com o objetivo de permitir que ambos os spins up (\uparrow) e spin down (\downarrow) para elétrons (e) e buracos (h) sejam mostrados separadamente, onde em a) temos $e\uparrow$ e $h\downarrow$

e em b) $e\downarrow$ e $h\uparrow$. Aqui a superfície de Brillouin, e a superfície dos buracos está centrada no vértice H da zona de Brillouin _____ 18

Figura 2.4. Seção transversal de superfície de Fermi: plano (100) típicos vetores de “nesting”, $\tilde{Q}_{\pm} = (0,0,1 \pm \delta)$ entre as superfícies dos elétrons e dos buracos são mostrados _____ 19

Figura 2.5. Diagrama de fase magnética deduzidas para: a) um monocristal ideal de cromo, b) pó moído, c) pó fino de cromo e d) uma liga de Cr 0,5% Re e indicando a extensão das estruturas magnéticas AF_2 (fase antiferromagnética com a onda de densidade de spin polarizada longitudinalmente), AF_1 (fase antiferromagnética com onda de densidade de spin polarizada transversalmente), AF_0 (fase antiferromagnética com onda de densidade de spin comensurável com a rede) e P (fase paramagnética) _____ 21

Figura 2.6. Cristal hipotético: a) Representação de uma estrutura sem a influência de onda de densidade e b) representação esquemática dos picos de difração que se esperaria para estrutura representada em a) _____ 22

Figura 2.7. Cristal hipotético: a) Representação da rede do cristal mais uma onda de densidade de carga (CDW) comensurável e b) representação esquemática dos picos de difração onde é apresentado o pico da rede com a contribuição da CDW. Observe que ambos os picos aparecem na mesma posição no espaço recíproco. _____ 23

Figura 2.8. Onda de densidade de carga comensurável modulada pela rede do cristal _____ 24

Figura 2.9. Cristal hipotético: a) Representação da rede do cristal mais uma onda de densidade de spin (SDW) comensurável e b) Representação esquemática dos picos onde é apresentado os picos da rede e da SDW comensurável. _____ 24

Figura 2.10. Onda de densidade de spin comensurável modulada pela rede do cristal _____ 25

Figura 2.11. Cristal hipotético: a) Representação da rede do cristal mais uma onda de densidade de carga (CDW) incomensurável com a rede e b) _____

	Representação esquemática dos picos onde é apresentado os picos da rede e da CDW incomensurável.	26
Figura 2.12.	Onda de densidade de carga incomensurável modulada pela rede do cristal	27
Figura 2.13.	Cristal hipotético: a) Representação da rede do cristal mais uma onda de densidade de spin (SDW) incomensurável e b) Representação esquemática dos picos onde é apresentado os picos da rede e da SDW incomensurável.	28
Figura 2.14.	Onda de densidade de spin incomensurável modulada pela rede do cristal	28
Figura 2.15.	Cristal hipotético: a) Representação da rede do cristal sem deformação, b) com deformação e c) Representação esquemática dos picos onde é apresentado os picos da rede e os picos relacionados à onda de deformação	30
Figura 3.1.	Difratogramas de varreduras θ - 2θ dos picos da CDW que aparecem ao redor da reflexão 200 onde podem ser observadas as assimetrias entre as intensidades dos picos. No caso a) utilizou-se radiação $K\alpha$, do Cu, sendo realizado a 150K, e no b) utilizou-se radiação $K\alpha$, do Mo sendo realizado a 150K.	32
Figura 3.2.	Dependência de temperatura do pico satélite (2,2Q,0)	34
Figura 3.3.	Perfis típicos 1Q, 2Q e 3Q medidos ao longo da direção (q,0,0) a uma temperatura de 220K.	35
Figura 3.4.	Intensidade Integrada de um pico 2Q em função do quadrado da intensidade de um pico 1Q para diversas temperaturas.	37
Figura 3.5.	Intensidade Integrada do pico 3Q em função do cubo da intensidade integrada do pico 1Q.	38
Figura 3.6.	Perfis de linha da SDW, das ondas de densidade de deformação e das reflexões de Bragg (200) do Cr 0,5% Mn. O pico de onda de deformação é achado na posição esperada das posições satélites da SDW é mostrado no eixo vertical da esquerda, do pico de Bragg é mostrado à direita e o da onda de deformação no centro.	39

- Figura 3.7.** Perfis de linha das reflexões principais e de terceira harmônica do Cr puro a 144K. As escalas para as reflexões satélites principais e de terceira harmônica são mostrados nos eixos verticais da direita e da esquerda respectivamente. _____ 39
- Figura 3.8.** Perfis de linha das reflexões satélites principais e de terceira harmônica da SDW do Cr 0,5% Mn a 126K. As escalas para as reflexões satélites principais e de terceira harmônica são mostradas nos eixos verticais da direita e da esquerda respectivamente. _____ 40
- Figura 3.9.** Perfis de linha das reflexões satélites principais e de terceira harmônica da SDW do Cr 0,7% V a 78K. As escalas para as reflexões satélites principais e de terceira harmônica são mostradas nos eixos verticais da direita e da esquerda respectivamente. _____ 40
- Figura 3.10.** A relação de fase entre a SDW principal (S_1) e sua terceira harmônica (S_3). O sinal relativo de S_3 e S_1 na forma triangular a) é oposta a relação de fase da forma retangular b). _____ 42
- Figura 3.11.** Uma varredura na vizinhança do pico de Bragg (200). _____ 43
- Figura 3.12.** Varredura através do pico da SDW. As condições de medida foram: Energia de 5,9keV e temperatura de 140,3K. _____ 44
- Figura 3.13.** Representação do espaço recíproco dos picos de difração gerados pelas ondas de deformação e que são observados por todas as técnicas de difração. _____ 45
- Figura 3.14.** Representação do espaço recíproco dos picos de difração de nêutrons gerados pela estrutura nuclear e pela estrutura magnética (SDW). _____ 46
- Figura 3.15.** Representação do espaço recíproco dos picos de difração de raios-X gerados pela estrutura cristalina (pico de Bragg 200) e pelas ondas de densidade de carga (CDW). _____ 46
- Figura 3.16.** Representação do espaço recíproco dos picos de difração de difração magnética de raios-X gerado pelas ondas de densidade de spin (SDW). _____ 47
- Figura 4.1.** Representação do espaço recíproco na direção L, dos picos relacionados a reflexão (0,0,2) a onda de densidade de spin (SDW), onda de densidade de carga (CDW) e sua segunda harmônica. _____ 51

Figura 4.2.	Gráfico da varredura em (0,0,L) no Cr para a energia de 5,8keV a 140K.	53
Figura 4.3.	Varredura em L de uma amostra de Cr 0,2% V, a energia de 13,04keV e temperatura de 140K. Observe o aparecimento das “ridges”. (bandas difusas)	53
Figura 4.4.	Varredura em L, a energia de 5,8keV e temperatura de 140K em Cr 0,2%V. Observe a diminuição das “ridges” (bandas difusas) e o aparecimento das SDW.	54
Figura 4.5.	Varredura em L, energia de 10keV e temperatura de 298K para Cr 0,18% Re.	54
Figura 4.6.	Varreduras dos picos da CDW (0,0,2Q) ao longo das três direções.	53
Figura 4.7.	Varreduras dos picos da CDW (0,0,4-2Q) ao longo das três direções.	56
Figura 4.8.	Esquema de varreduras realizadas nos picos da CDW.	57
Figura 4.9.	Comparação dos picos da CDW: (0,0,2Q) e (0,0,4-2Q) ao longo da direção L.	58
Figura 4.10.	Varreduras das CDW: (0,0,2Q) e (0,0,4-2Q) na direção H.	59
Figura 4.11.	Varreduras das CDW: (0,0,2Q) e (0,0,4-2Q) na direção K.	60
Figura 4.12.	Varreduras dos picos da SDW (0,0,Q) ao longo das três direções.	61
Figura 4.13.	Varreduras dos picos da SDW (0,0,2-Q) ao longo das três direções.	62
Figura 4.14.	Comparação dos picos da SDW: (0,0,Q) e (0,0,2-Q) ao longo da direção L.	63
Figura 4.15.	Comparação das SDW: (0,0,Q) e (0,0,2-Q) ao longo da direção H.	64
Figura 4.16.	Comparação das SDW: (0,0,Q) e (0,0,2-Q) ao longo da direção K.	65
Figura 4.17.	Varreduras no espaço recíproco nas direções H, K e L a energia de 13,04keV, a temperatura de 140K, na direção (0,0,2+Q).	66
Figura 4.18.	Varredura em H, K e L para a reflexão (0,0,4-Q).	67
Figura 4.19.	Comparação entre os picos que aparecem na região de ridges (bandas difusas) na posição das SDW (0,0,2+Q) e (0,0,4-Q) ao longo da direção H.	68
Figura 4.20.	Comparação entre os picos que aparecem na região de ridges (bandas difusas) na posição das SDW (0,0,2+Q) e (0,0,4-Q) ao longo da	

	direção K. _____	63
Figura 4.21.	Varreduras dos picos da CDW (0,0,4-2Q) ao longo das três direções. ____	70
Figura 4.22.	Varreduras dos picos da SDW (0,0,Q) ao longo das três direções. _____	71
Figura 4.23.	Varreduras dos picos da SDW (0,0,2-Q) ao longo das três direções. ____	72
Figura 4.24.	Comparação dos picos da SDW: (0,0,Q) e (0,0,2-Q) ao longo da direção L. _____	73
Figura 4.25.	Comparação das SDW: (0,0,Q) e (0,0,2-Q) ao longo da direção H. ____	74
Figura 4.26.	Comparação das SDW: (0,0,Q) e (0,0,2-Q) ao longo da direção K. ____	75
Figura 4.27.	Representação esquemática de um estado multi-Q. _____	76
Figura 4.28.	Varreduras nas direções H, K e L do espaço recíproco para a posição (0,2 δ ,2) para a comprovação do estado single-Q. _____	77
Figura 4.29.	Varreduras nas direções H, K e L do espaço recíproco para a posição (2 δ ,0,2) para a comprovação do estado single-Q. _____	77
Figura 4.30.	Varreduras nas direções H, K e L do espaço recíproco para a posição (-2 δ ,0,2) para a comprovação do estado single-Q. _____	78
Figura 4.31.	Varreduras nas direções H, K e L do espaço recíproco para a posição (0,-2 δ ,2) para a comprovação do estado single-Q. _____	79
Figura 4.32.	Deteccção de pico relacionado a CDW (0,0,2Q), nas três direções H, K e L. _____	79
Figura 4.33.	Deteccção de pico relacionado a CDW (0,0,4-2Q), nas três direções H, K e L. _____	80
Figura 4.34.	Representação do estado single-Q para o Cr puro. _____	81
Figura 4.35.	Varreduras na direção L para supostos picos em torno da reflexão (0,0,1), mostrando existir reflexões somente em (0,0,Q). _____	82
Figura 4.36.	Representação do estado single-Q para a SDW. _____	82
Figura 5.1.	Gráfico do Fator de Estrutura Atômico para o Cromo. _____	85
Figura 5.2.	Representação do difratograma de acordo com o modelo proposto por Hill. _____	87
Figura 5.3.	Esquemas dos picos da CDW e do pico nuclear segundo modelo proposto por Tsunoda. _____	88
Figura 5.4.	Esquema dos picos da SDW e seus harmônicos e do pico 200 para o	

	modelo proposto por Iida et al. _____	90
Figura 5.5.	Esquema dos picos da SDW, da CDW e seus harmônicos, os efeitos da onda de deformação e o pico nuclear, segundo o modelo proposto. _____	92
Figura 6.1.	Gráfico do valor do vetor Q (onde a é o parâmetro de rede do cromo) versus temperatura para as amostras de Cr, Cr 0,2% V e Cr 0,18% Re. _____	96
Figura 6.2.	Gráfico da Intensidade Integrada versus temperatura para CDW da amostra de Cr 0,2% V. _____	97
Figura 6.3.	Gráfico da Intensidade Integrada versus temperatura para SDW da amostra de Cr 0,2% V. _____	97
Figura 6.4.	Comparação entre picos da CDW para Cr puro. _____	98
Figura 6.5.	Comparação entre picos da CDW para Cr 0,2% V. _____	99
Figura 6.6.	Comparação entre picos da CDW para Cr 0,18% Re. _____	99
Figura 6.7.	Gráfico que apresenta a razão das intensidades integradas das CDW para diversas ligas. _____	100
Figura 6.8.	Gráfico preliminar para a razão de intensidade integrada entre o quadrado da SDW e a CDW. _____	105
Figura 6.9.	Gráficos da SDW (0,0,Q), e da CDW (0,0,2Q) utilizados para obter a fig. 6.8. _____	105
Figura 6.10.	Gráfico de uma varredura em L do pico magnético da SDW (0,0,2-Q) com análise de polarização σ - σ (polarização linear do feixe incidente perpendicular (σ) ao plano de difração- polarização linear do feixe incidente perpendicular (σ) ao plano de difração). _____	107
Figura 6.11.	Gráfico de uma varredura em L do pico magnético da SDW (0,0,2-Q) com análise de polarização σ - π (polarização linear do feixe incidente perpendicular (σ) ao plano de difração- polarização linear do feixe incidente paralelo (π) ao plano de difração). _____	108
Figura 6.12.	Gráfico de uma varredura em L do pico magnético da SDW (0,0,Q) com análise de polarização σ - σ (polarização linear do feixe incidente perpendicular (σ) ao plano de difração- polarização linear do feixe incidente perpendicular (σ) ao plano de difração). _____	108

Figura 6.13. varredura em L do pico magnético da SDW (0,0,Q) com análise de polarização σ - π (polarização linear do feixe incidente perpendicular (σ) ao plano de difração- polarização linear do feixe incidente paralelo (π) ao plano de difração)._____

110

Capítulo I

Breve Histórico

Descoberto em 1797 por Vauquelin, o cromo (do grego, “chroma”, que significa cor), um metal de transição cujo símbolo é Cr, tem apresentado interessante comportamento magnético, sendo evidenciado em diversas propriedades físicas.

Em 1932, Bridgman [BRIDGMAN, 1932] foi o primeiro a observar uma transição de fase a 311K no comportamento da resistividade do cromo em função da temperatura. Quatro anos depois Néel [NÉEL, 1936] propôs pela primeira vez que este comportamento anômalo, que também poderia ser observado em outras medidas macroscópicas, como coeficiente de expansão térmica e susceptibilidade magnética, como mostrado na figura 1.1, seria o indicio de uma natureza antiferromagnética.

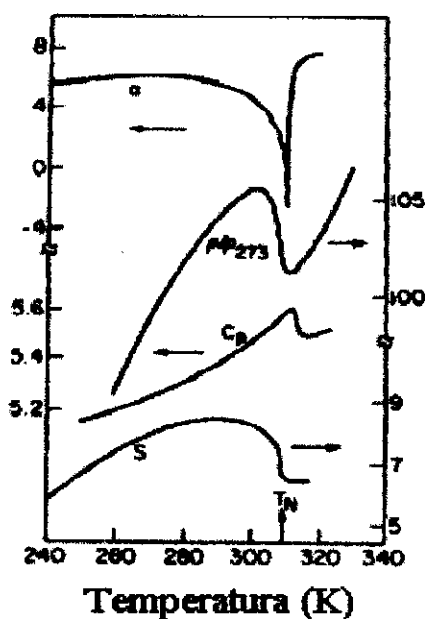


Fig 1.1. Propriedades físicas próximas a transição de Néel à temperatura de $T_N=311K$ para o cromo. Neste gráfico são apresentados a expansividade térmica linear, α que está em unidades ($10^{-6} K^{-1}$); a resistividade ρ é relativa a seu valor a temperatura de 273K; o calor específico C_p que está em unidades ($cal mol^{-1} K^{-1}$); a potência termoelétrica S que está em unidades ($10^{-6} VK^{-1}$) [FAWCETT, 1988].

Podemos dizer que a fase moderna dos estudos de magnetismo começou com a utilização da difração de nêutrons para explorar estruturas magnéticas e em particular no desenvolvimento para o entendimento das ondas de densidade de spin (SDW) em amostras de cromo. Para o caso do cromo, a primeira evidência microscópica, utilizando esta ferramenta,

foi obtida por Shull e Wilkinson [SHULL, 1953] em 1953. Este trabalho consistiu de uma sistemática procura por antiferromagnetos por meio de difração de nêutrons em amostras de pó, no grupo V: metais vanádio (V) e nióbio (Nb); no grupo VI: metais cromo (Cr), molibdênio (Mo) e tungstênio (W); e no grupo VII: α -manganês. Reflexões antiferromagnéticas foram achadas no α -Mn e no Cr. Neste trabalho, detectou-se também picos nas posições nucleares (110), (200) e (211) e picos secundários devido a contribuições do comprimento de onda de segunda ordem, como apresentado na figura 1.2. Entretanto, a intensidade do pico na posição (100) apareceu cerca de cinco vezes mais intenso do que se esperaria se fosse simplesmente uma contribuição do segundo harmônico da reflexão (200). Este resultado foi interpretado como evidência da presença de uma reflexão da rede antiferromagnética do cromo. Foi verificado que esta reflexão apresentava um comportamento diferenciado em relação às outras reflexões, especialmente com relação a sua sensibilidade à variação de temperatura. A intensidade do pico chegava a zero quando próximo a temperatura de 475K, sendo considerado equivocadamente como a temperatura de Néel.

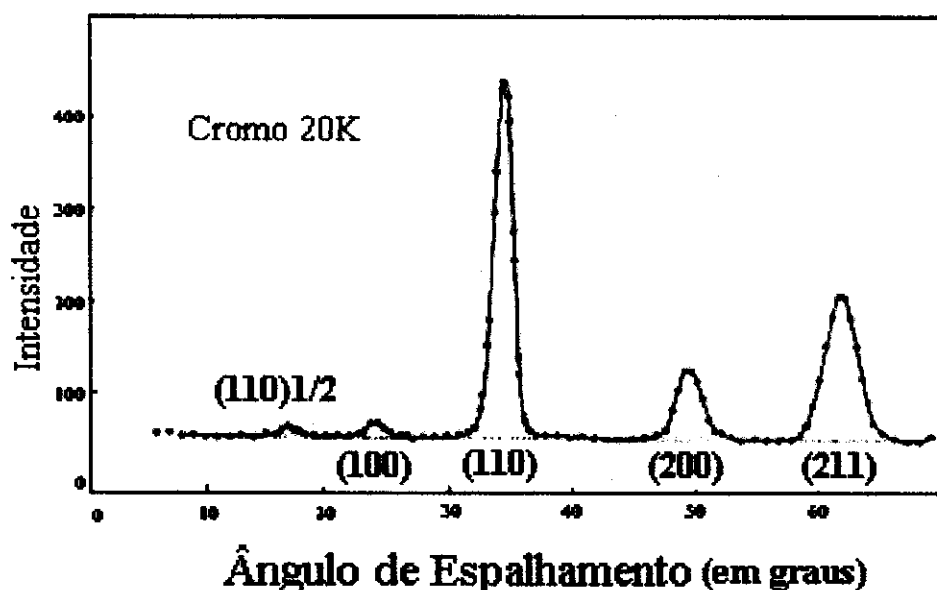


Fig.1.2. Espectro de Difração de nêutrons de cromo em pó onde percebe-se a existência de um pico magnético na posição (100) [SHULL, 1953].

Esta persistência do antiferromagnetismo comensurável a temperatura consideravelmente mais alta que a temperatura de Néel (aproximadamente 311K) para o cromo foi por algum tempo uma fonte de confusão no estudo de espalhamento de nêutrons neste material. Em 1961, Bacon [BACON, 1961] constatou que tanto num policristal, como num monocristal, existia uma evidente transição de Néel à temperatura de aproximadamente 311K, observando que os picos moviam-se da fase incomensurável para a comensurável persistindo até a temperatura de 473K numa amostra policristalina. A experiência foi realizada no reator Harwell DIDO, usando nêutrons de comprimento de onda de 1,04 angstroms. Todo o seu estudo voltou-se ao comportamento da reflexão (100), com relação à variação de temperatura. Na faixa entre 153K à 313K, observou-se um desdobramento da reflexão (100) fornecendo duas reflexões que a temperatura ambiente, 302K, foram indexadas como (24/25,0,0) e (26/25,0,0), como mostra a figura 1.3.

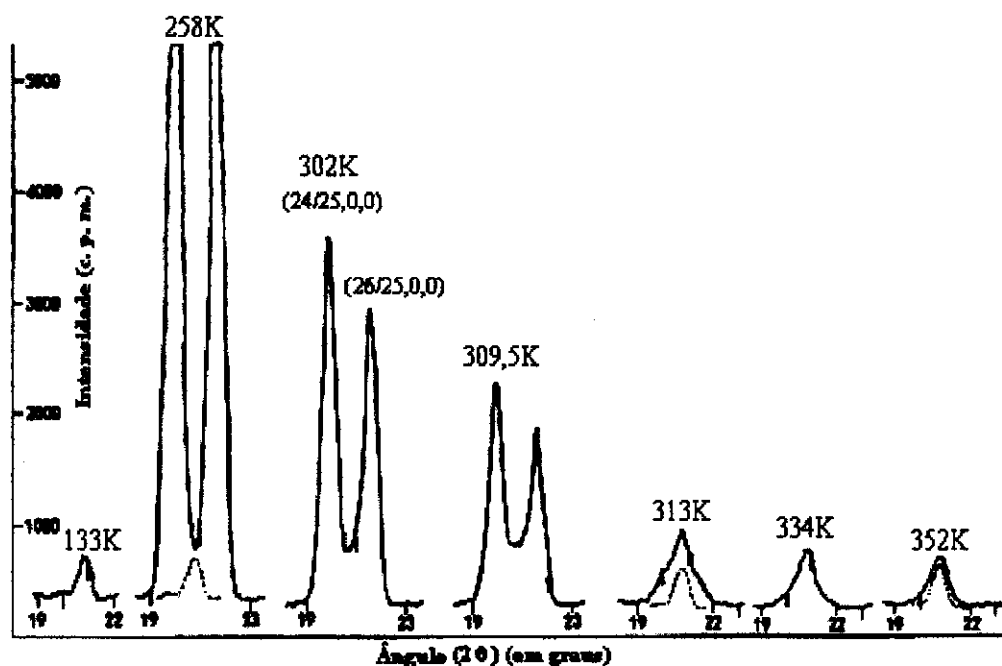


Fig. 1.3. Formas dos picos da reflexão (100) a várias temperaturas para um monocristal de cromo, com o contador e o porta amostra movendo-se acoplados (θ - 2θ) depois do alinhamento na reflexão nuclear (200).

[BACON, 1960]

Em 1969, Bacon e Cowlam [BACON, 1969] estudaram o comportamento de estruturas magnéticas para diversas amostras de cromo tensionadas e no estado de "annealed" em função das temperaturas. O objetivo desse estudo foi o de esclarecer a relação entre o antiferromagnetismo comensurável e as deformações internas na amostra. Para os diagramas

de fase magnética, tanto para amostras tensionadas quanto para as que foram submetidas ao processo de "annealing", observou-se que a fase antiferromagnética comensurável, cuja sigla usada AF_0 , estaria relacionada a deformações na rede do cromo. A análise foi realizada nas fases antiferromagnética incomensurável com onda de densidade de spin transversa cuja sigla é AF_1 e antiferromagnética incomensurável com onda de densidade de spin longitudinal cuja sigla é AF_2 e na já citada AF_0 , como apresentado na figura 1.4.

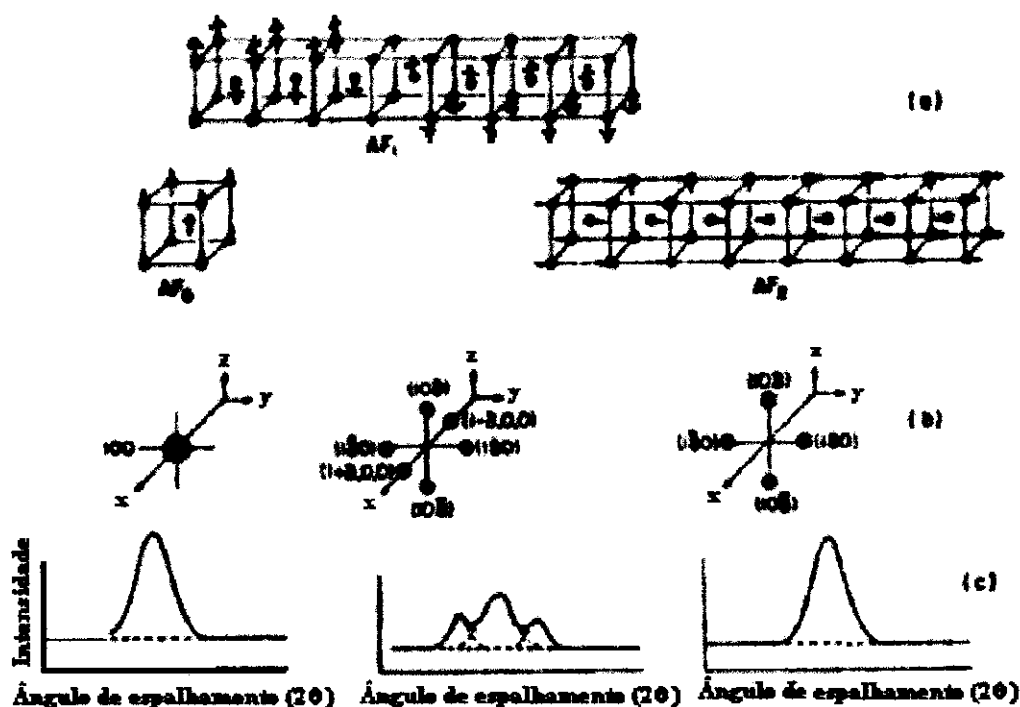


Fig.1. 4. O diagrama a) representa as estruturas magnéticas que ocorrem no cromo. A densidade resultante no espaço recíproco na vizinhança do ponto 100 é mostrado na figura b) para cada estrutura. As curvas em c) mostram, para cada caso a forma do pico que ocorrem no espectro de difração de nêutrons, para uma amostra policristalina. [BACON, 1968]

Em 1959, Corliss *et al.* [CORLISS, 1959] já havia observado um desdobramento na reflexão da superestrutura antiferromagnética numa amostra monocristalina de cromo, crescida pelo método de "strain-anneal" (tratamento térmico sob tensão), como apresentado na figura 1.5. A explicação fornecida para este fenômeno foi de que a estrutura era um domínio em antifase com uma alteração de 180° de spins localizados a cada 14 células unitárias.

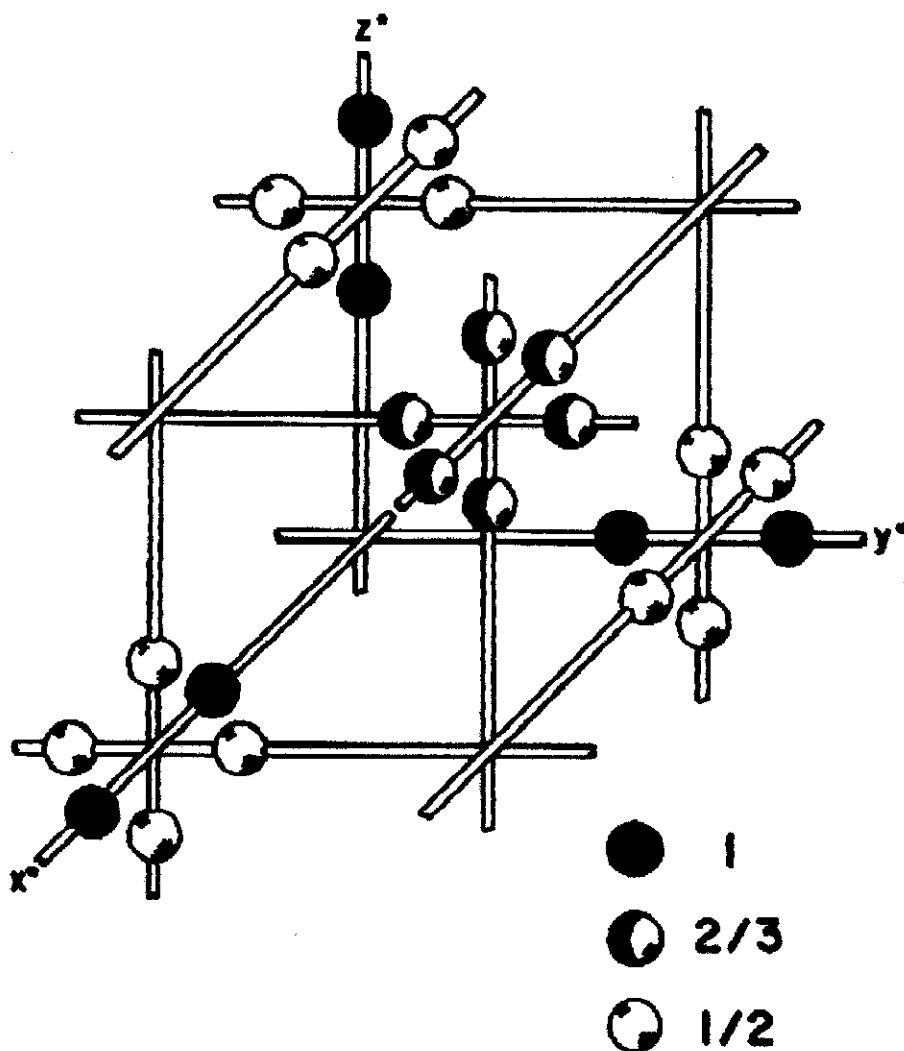


Fig. 1.5. Distribuição de Intensidades ao redor das reflexões (100) e (111). As intensidades relativas são mostradas no diagrama. [CORLISS, 1959]

Entretanto, em 1962, através de observações de um dos satélites correspondente ao terceiro harmônico, Shirane e Takei [SHIRANE, 1962] invalidaram a configuração de Corliss mostrando que este pico não deveria ter intensidade 10% menor que a do pico fundamental, como prevê o modelo de Corliss, e sim 1% do mesmo.

Uma nova fase magnética para o cromo foi detectada pela primeira vez por Bykov [BYKOV, 1959] em 1959. Ele observou o desaparecimento desse mesmo satélite à temperatura de 160K e concluiu erroneamente que o material passava de uma fase antiferromagnética para outra paramagnética. Hastings [HASTINGS, 1960] observou a

mudança em intensidade nos pares de satélites ao longo de cada eixo da estrutura cúbica do cromo, e concluiu que à temperatura de 110K ocorria uma transição de fase da onda de densidade de spin (SDW) que passaria a ser polarizada transversalmente com a direção de spin perpendicular ao vetor de onda Q , para outra polarizada longitudinalmente com a direção de spin paralela a Q . Esta transição, denominada de transição de spin flip, ocorre a temperatura de aproximadamente 123K. Ela evidenciou que a estrutura magnética corresponde a uma modulação senoidal da amplitude de espalhamento magnético para todas as temperaturas ao invés da representação alternativa de uma estrutura polarizada transversalmente em espiral a temperaturas acima da temperatura de transição de spin-flip com uma modulação senoidal de spins polarizados longitudinalmente abaixo da temperatura de transição de spin-flip. Shirane e Takei mediram a mudança na intensidade dos satélites acima e abaixo da temperatura de spin flip e concluíram que o modelo de espiral deveria proporcionar um aumento na amplitude de um fator de $(2)^{1/2}$ quando a temperatura fosse diminuída através da temperatura de Néel, um efeito muito improvável. Em 1965, Brown *et al.* [BROWN, 1965] usaram um difratômetro de feixe polarizado para mostrar que na fase de alta temperatura o modelo de espiral poderia ser descartado e que a polarização de spin na mesma fase, acima da temperatura de spin flip, se encontra nos planos $\{100\}$.

Ainda em 1962, Shirane e Takei mostraram que o comprimento de onda da modulação da onda de densidade de spin (SDW) muda continuamente com a temperatura. Ela varia de aproximadamente 21 células unitárias à temperatura de 78K para 28 células unitárias próximo à temperatura de Néel (311K), confirmando portanto as observações de Bacon (1961). A natureza contínua da mudança no comprimento de onda da modulação senoidal com a temperatura, assim como com a pressão, evidencia que a estrutura magnética do cromo na fase antiferromagnética corresponde a uma onda de densidade de spin estática contínua ao invés de uma modulação de spins localizados.

Em 1960, Overhauser e Arrott [OVERHAUSER, 1960] propuseram pela primeira vez que os spins localizados poderiam estar orientados por suas interações com uma onda de densidade de spin (SDW) no gás de elétrons de condução, como no caso de alguns metais de terras raras. Suas análises foram baseadas nos resultados obtidos por Corliss, Hastings e Weiss a respeito das reflexões da superestrutura magnética utilizando difração de nêutrons em uma

amostra monocristalina de cromo. A princípio propuseram três interpretações para este fenômeno:

- O cromo teria basicamente uma estrutura antiferromagnética do tipo de Néel, mas com domínios em antifase periódicos
- Os spins localizados se encontrariam nos planos (100) e em especial com um período fixo na direção perpendicular ao plano
- Os spins localizados estariam orientados por suas interações com uma SDW estática no gás de elétrons de condução.

Overhauser [OVERHAUSER, 1962] identificou o cromo na fase antiferromagnética como sendo uma manifestação de uma SDW estática. No mesmo ano, Lomer [LOMER, 1962] propôs que a amplitude da SDW está relacionada com características geométricas peculiares da superfície de Fermi do cromo, que permitem o acoplamento ("nesting") entre planos de elétrons e buracos que possuem formas similares. Estes estão conectados por um vetor de acoplamento ("nesting") direcionado ao longo do eixo da estrutura cúbica, que é constante e igual em magnitude ao vetor de onda da onda de densidade de spin no cromo. Overhauser mostrou que a transição de fase do estado da onda de densidade de spin (SDW) antiferromagnético para o estado paramagnético para o modelo de "nesting" apresentava uma entropia muito menor do que o valor da ordem de 0,7 cal/deg esperado para um modelo de spins ordenados. A ausência de momentos locais também foi demonstrado pela inexistência de espalhamento de nêutrons na fase paramagnética acima da temperatura de Néel. Sua aparente ausência indicou previamente que um mecanismo de elétrons coletivos seria a causa do fenômeno. O valor obtido por Overhauser para a entropia integrada foi da ordem de 0,0044cal/deg e chegou-se a conclusão que as únicas fontes de entropia são os fônons e o gás de elétrons. Segundo o que se observou, a entropia associada com a transição antiferromagnética é somente de 4% da entropia total de Sommerfeld à temperatura crítica.

Em 1960, Overhauser e Arrott propuseram a experiência de resfriamento com campo aplicado ("field-cooling"), isto é, esfriamento de amostras de cromo através da temperatura de Néel sob um campo magnético grande direcionado ao longo do eixo da estrutura cúbica, com a finalidade de se distinguir qual dos três modelos propostos anteriormente, explicariam o antiferromagnetismo no cromo. Os primeiros resultados, obtidos em 1962 por Shirane e Takei não foram conclusivos devido ao campo magnético utilizado (1T). Segundo Bastow e Street

[BASTOW, 1966], as propriedades físicas seriam modificadas pelo resfriamento com campo aplicado quando este ultrapassasse o valor limite de 1,5T.

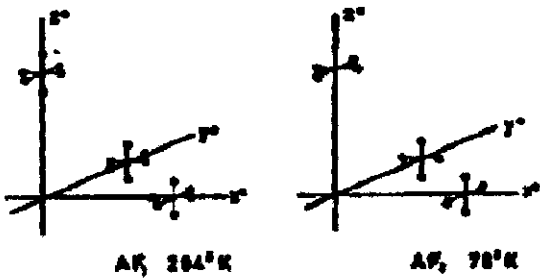


Fig.1.6. Gráficos do espaço recíproco da difração de nêutrons do cromo nas fases AF₁ e AF₂. [BASTOW, 1959].

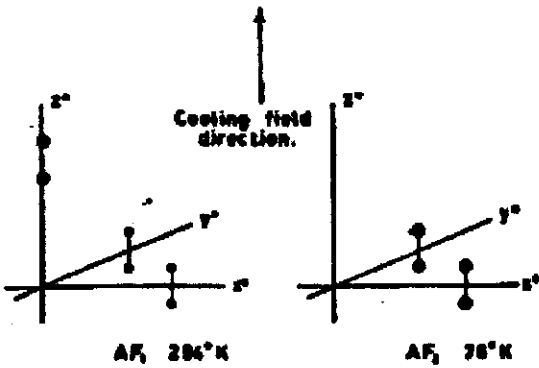


Fig. 1.7. Gráfico do espaço recíproco da difração de nêutrons do cromo resfriado com campo nas fases fases AF₁ e AF₂. [BASTOW, 1959].

Em 1964, Montalvo e Marcus [MONTALVO, 1964] demonstraram pela primeira vez, utilizando um campo magnético de 3T que o resfriamento com campo aplicado leva a um estado que apresenta uma simetria tetragonal. Eles supuseram que tal estado seria um domínio antiferromagnético simples possuindo seu vetor de onda Q direcionado ao longo da direção do campo aplicado. Em 1965, Arrott *et al.* [ARROTT, 1965], confirmaram esta suposição por difração de nêutrons. Em 1966, Graebner e Marcus [GRAEBNER, 1966], mostraram que o

estado aparentemente cúbico do cromo no estado antiferromagnético produzido pelo esfriamento através da temperatura de Néel na ausência de um campo magnético é um polidomínio, onde o domínio é considerado como contendo somente uma onda de magnetização, ao invés de um estado de triplo-Q, onde três ondas de magnetização coexistem no cristal com vetores de propagação orientados ao longo das direções $\langle 100 \rangle$ e com amplitudes relativas que dependem da direção e da intensidade do campo magnético aplicado durante o esfriamento. Eles acharam que uma amostra esfriada sem estar na presença de campo magnético, exibia oscilações de-Haas-van Alphen (o efeito de de-Haas-van Alphen é a oscilação do momento magnético de um metal como uma função da intensidade de campo magnético estático [KITTEL, 1953]). Esta técnica é utilizada para a determinação da superfície de Fermi a temperaturas de hélio líquido, resultando da superposição de espectros produzidos pelos estados Q_x , Q_y e Q_z , cada um possuindo simetria tetragonal com relação aos diferentes eixos da estrutura cúbica. O espectro de-Haas-van Alphen de uma amostra esfriada com campo magnético aplicado apresentava simetria tetragonal com relação à direção deste campo. Watts, em 1964, [WATTS, 1964] já havia observado os efeitos do resfriamento com campo aplicado em medidas de de-Haas-van Alphen no cromo. Ele também obteve espectros de de-Haas-van Alphen com simetria tetragonal em torno do eixo ao qual o campo era aplicado, identificada como a direção do vetor de onda Q da onda de densidade de spin (SDW). Munday, Pepper e Street [MUNDAY, 1971] investigaram o resfriamento com campo aplicado em medidas de elasticidade e inelasticidade em amostras policristalinas de cromo e medidas de susceptibilidade magnética em amostras poli- e monocristalinas. Trego e Mackintosh [TREGO, 1978] observaram que a variação anômala em função da temperatura na resistividade do cromo próximo a transição de Néel era extremamente afetada pelo resfriamento com campo aplicado. As modificações das propriedades físicas do cromo que eram induzidas pelo resfriamento com campo podiam ser inteiramente removidas pelo aquecimento da amostra a uma temperatura acima da temperatura de Néel e esfriando para baixo desta sem a aplicação de campo magnético. Marcus e Arko [MARCUS, 1969] perceberam que as propriedades magnéticas do cromo poderiam também ser modificadas pelo “stress-cooling” (resfriamento com tensão) no qual a amostra era esfriada através da temperatura de Néel sob a ação de uma tensão de uns poucos kg mm^{-2} .

Em 1966, Bastow e Street investigaram a relação do "field-cooling" com a anisotropia da susceptibilidade magnética no estado da onda de densidade de spin transversa. A anisotropia da susceptibilidade no cromo no estado de "single-Q" (este conceito será explicado no capítulo V) é consistente com a regra geral para o antiferromagneto, onde a susceptibilidade paralela é menor do que a susceptibilidade perpendicular. O sinal da anisotropia que inverte à transição de spin-flip, explica porque um campo magnético aplicado paralelo ao vetor de onda Q abaixa a temperatura de spin-flip.

Em 1969, a tetragonalidade da estrutura magnética do cromo no estado single-Q foi observada independentemente pela primeira vez por Lee e Asgar [LEE, 1969] e por Steinitz [STEINITZ, 1969]. A razão de tetragonalidade abaixo da temperatura de Néel é $c/a > 1$, o que explica porque uma tensão compressiva uniaxial aplicada ao longo de um dos eixos da estrutura cúbica durante o field cooling através da temperatura de Néel favorece o aparecimento de um estado possuindo domínios com vetores de onda ao longo dos outros dois eixos da estrutura cúbica, enquanto que para uma tensão de extensão ocorre o aparecimento de um estado de single-Q com o vetor de onda Q ao longo do eixo de tensão. Lee e Asgar confirmaram através de observações na faixa de temperatura entre 123K e 311K, a existência de uma estrutura ortorrombica associada com a presença de uma onda de densidade de spin (SDW) polarizada transversalmente.

Muitos comportamentos físicos próximos a temperatura de Néel, sugerem que esta transição é de primeira ordem. A primeira evidência de que esta transição é de primeira ordem foi reportada por Arrott *et al.* [ARROTT, 1965] em 1965, que observou em um monocristal de alta qualidade de cromo uma abrupta queda na intensidade dos picos satélites ao redor do nó (001) da rede recíproca utilizando a técnica de difração de nêutrons dentro de uma fração de um grau quando a temperatura é elevada através da temperatura de Néel.

Capítulo II

Ondas de Densidade de Spin e de Carga e Ondas de Deformação no Cromo.

O magnetismo do cromo.

Como é apresentado em muitos artigos, o cromo é denominado um antiferromagneto itinerante. A explicação para este comportamento provem do fato de o cromo possuir ondas de densidade de spin e de carga que aparecem devido a algumas propriedades de acoplamento ("nesting") de suas superfícies de Fermi. Comparado a outros elementos que possuem superfícies de Fermi similares, como é o caso do molibdênio (Mo) e do tungstênio (W) e que não apresentam comportamento antiferromagnético, pode-se dizer que o carácter 3d do cromo (que possui configuração eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$) é de fundamental importância para seu comportamento magnético. Na figura 2.1 apresentamos as superfícies de Fermi do cromo, do molibdênio e do tungstênio.

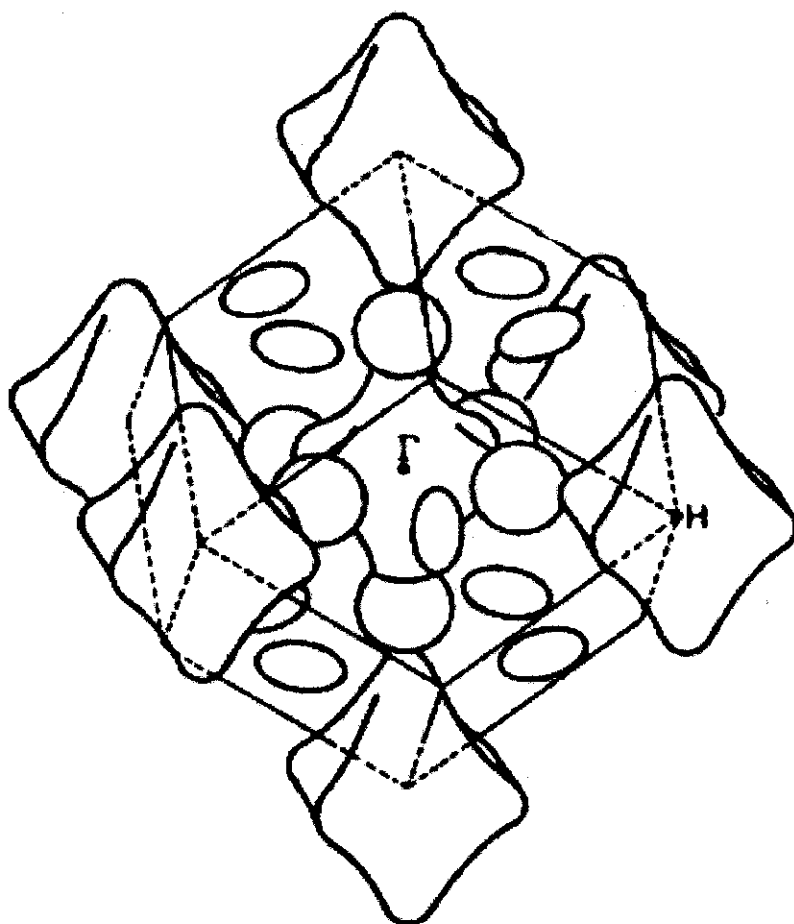


Fig. 2.1. Superfícies de Fermi para o Cr, Mo e o W [FAWCETT, 1988]

Na figura 2.2 mostramos as superfícies de Fermi do cromo para elétrons e buracos.

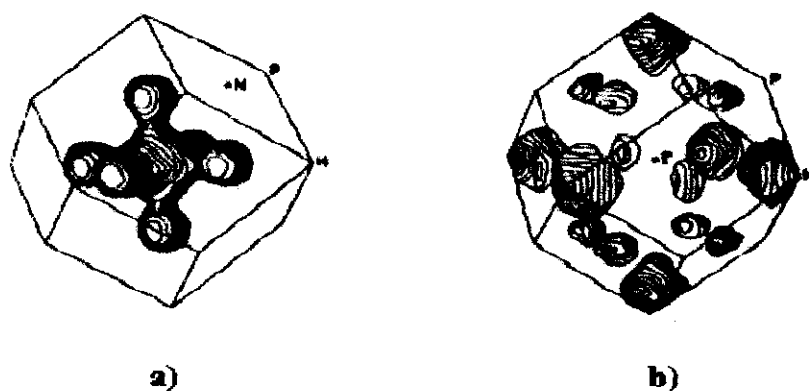


Fig. 2.2. Superfícies de Fermi para o cromo: a) para o elétron b) para os buracos que aparecem ao redor dos pontos N e H. [FAWCETT, 1988]

Além do cromo, outros dois metais de caráter 3d possuem esta característica antiferromagnética (fora os metais de terras raras e os actinídeos no qual os elétrons localizados f são responsáveis pelo seu comportamento magnético): o α -manganês (α -Mn) e o γ -ferro (γ -Fe). Os primeiros trabalhos teóricos sobre o antiferromagnetismo em metais de transição que levaram em conta o caracter 3d foram realizados por Zhao *et. al.* [ZHAO, 1988] em 1988.

O grande interesse no estudo do antiferromagnetismo do cromo reside no fato de ele ser considerado um antiferromagneto de onda de densidade de spin (SDW) por excelência, sendo este fenômeno derivado de uma SDW itinerante. Com o advento de técnicas de medidas microscópicas como é o caso de difração de nêutrons e raios-X e com o desenvolvimento de fontes de luz síncrotron cada vez mais potentes, a análise da estrutura magnética do cromo (relacionada as ondas de densidade) tem fornecido informações interessantes a respeito do estranho comportamento deste material.

O estudo da formação de ondas de densidade de spin (SDW) em modelos idealizados da estrutura eletrônica de metais permite o entendimento do antiferromagnetismo no cromo. Em primeiro lugar, Overhauser [OVERHAUSER, 1962] mostrou que o vetor de onda da

SDW, Q , conecta as superfícies de Fermi (de elétrons e buracos) e que a estabilidade da onda de densidade de spin aumenta se a superfície de Fermi possuir a chamada propriedade de "nesting" (acoplamento), isto é, superfícies de elétrons e buracos podem ser superpostas por uma translação através do vetor de "nesting", Q . A figura 2.3 mostra as superfícies de Fermi em duas dimensões, onde se observa o vetor da onda de densidade de spin, Q , que liga as superfícies dos elétrons e dos buracos. Na figura 2.4 são mostrados os vetores de "nesting" entre as superfícies dos elétrons e dos buracos (respectivamente \tilde{Q}_+ e \tilde{Q}_-).

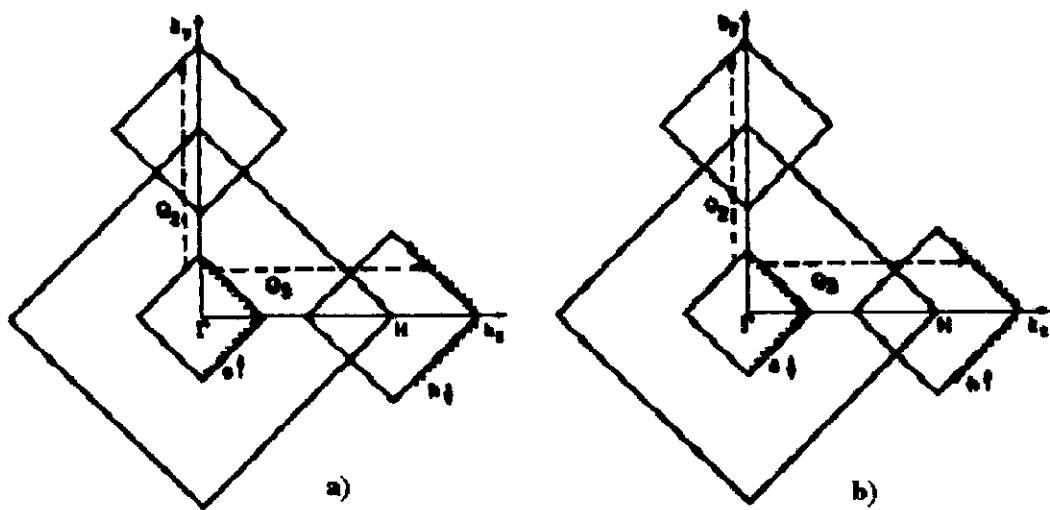


Fig. 2.3. Superfícies de Fermi para um modelo esquemático de duas dimensões de Cr. A primeira zona de Brillouin está duplicada com o objetivo de permitir que ambos os spin up (\uparrow) e spin down (\downarrow) para elétrons (e) e buracos (h) sejam mostrados separadamente. Onde em a) temos $e\uparrow$ e $h\downarrow$ e em b) $e\downarrow$ e $h\uparrow$. Aqui a superfície dos elétrons está centrada no centro da zona de Brillouin, e a superfície dos buracos está centrada no vértice H da zona de Brillouin. [FAWCETT, 1988]

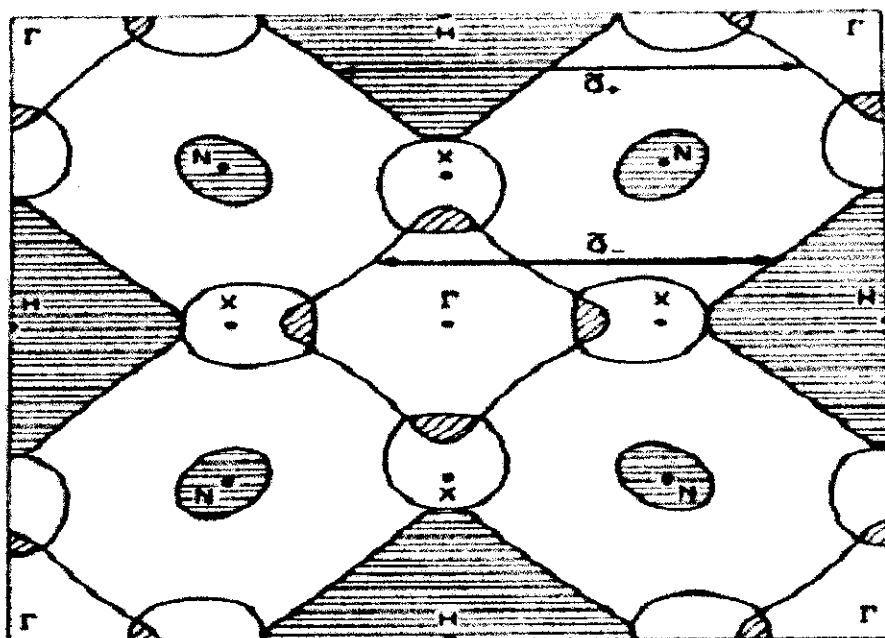


Fig. 2.4. Seção transversal da superfície de Fermi: plano (100). Típicos vetores de "nesting", $\tilde{Q}_{\pm} = (0,0,1 \pm \tilde{\delta})$ entre as superfícies dos elétrons e dos buracos são mostrados. [FAWCETT, 1988].

O magnetismo existente no cromo e seu caráter itinerante, podem ser observados através de medidas de susceptibilidade magnética e calor específico. A susceptibilidade magnética do cromo é pequena e não obedece a lei de Curie-Weiss acima da temperatura de Néel, sendo interpretado como a ausência de momentos localizados. Outra indicação para esta ausência, é a anomalia observada em medidas de calor específico observada à temperatura de Néel, mostrando uma mudança na entropia de somente 0,0044cal/grau. No caso de um sistema de momentos localizados, esta entropia deveria ser de aproximadamente 0,7cal/grau, à temperatura de transição antiferromagnética (temperatura de Néel). Overhauser, em 1962, ao observar estes resultados propôs que este comportamento poderia ser explicado com base no mecanismo da onda de densidade de spin. Ele demonstrou que a onda de densidade de spin polarizada linearmente possui uma energia mais baixa que a onda de densidade de spin helicoidal. Este resultado é significativo pois, do ponto de vista do modelo de Heisenberg isotrópico, um sistema de spins localizados possui um estado fundamental helicoidal. Assim, Overhauser relacionou a onda de densidade de spin polarizada linearmente com as anomalias observadas nas medidas realizadas no cromo e com o caráter itinerante de seu magnetismo. Uma evidência direta da ausência de momentos locais é fornecida por experimentos de

difração de nêutrons que apresentam a ausência de espalhamento na fase paramagnética acima da temperatura de Néel.

Em 1976, Fenton, [FENTON, 1976] ao examinar teoricamente a estabilidade de um estado de multi-Q, onde as ondas de densidade de carga estacionárias estariam se propagando ao longo dos três eixos da estrutura cúbica, em relação a um estado de single-Q, onde esta onda se propaga somente ao longo de um dos eixos da estrutura cúbica, concluiu que este último estado é mais favorável para uma superfície de Fermi como a do cromo, devido ao sistema estar no estado de uma onda de densidade de spin polarizada linearmente (com mais baixa energia).

Como observado no decorrer desta explicação, a estrutura magnética do cromo metálico ordena-se antiferromagneticamente abaixo da temperatura de Néel que é de 311K, com uma modulação senoidal de longo período da onda de densidade de spin. Este estado de onda de densidade de spin (SDW) possui o vetor de onda Q ao longo da direção $\langle 100 \rangle$ e é polarizado transversalmente. Abaixo da temperatura de spin-flip de 122K a onda de densidade de spin se polariza longitudinalmente. O valor do momento para a máxima amplitude do pico magnético (relacionado a SDW) é de $0,59\mu_B$ por átomo a baixa temperatura (ver detalhes no apêndice B).

Com relação a diagramas de fase magnética, Bacon e Cowlam, em 1968 [BACON, 1968], fizeram um extensivo trabalho com amostras de cromo fazendo comparações entre amostras monocristalinas, de pó e amostra de cromo com 0,5% de rênio (Re). Estes diagramas são mostrados na figura 2.5.

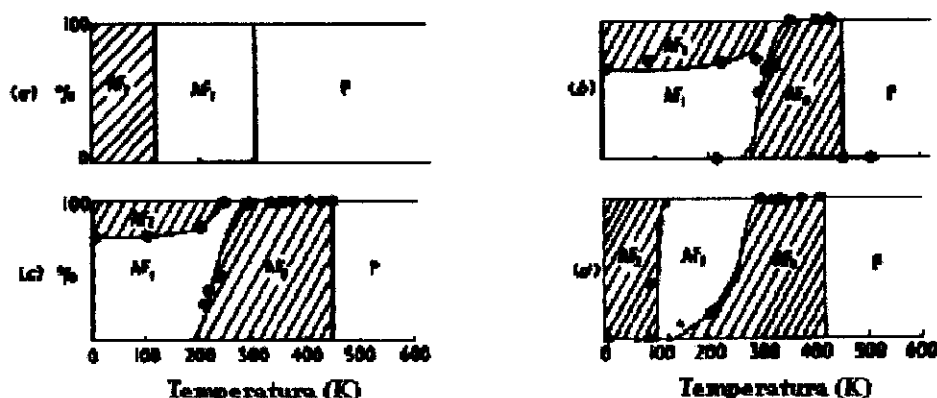


Fig. 2.5. Diagramas de fase magnética deduzidas para: a) um monocristal ideal de cromo, b) pó moído, c) pó fino de cromo e d) uma liga de Cr 0,5% Re indicando a extensão das estruturas magnéticas AF₂ (fase antiferromagnética com onda de densidade de spin polarizada longitudinalmente), AF₁ (fase antiferromagnética com onda de densidade de spin polarizada transversalmente), AF₀ (fase antiferromagnética com onda de densidade de spin comensurável com a rede) e P (fase paramagnética). [BACON, 1968].

Mostraremos neste trabalho como a origem do magnetismo no cromo associado às ondas de densidade de spin e de carga e as ondas de deformação é ainda um assunto de discussão na literatura. O emprego das técnicas de difração (de nêutrons e raios-X) tem contribuído para elucidação deste problema. O estudo e a utilização destas técnicas será o enfoque do nosso trabalho. No capítulo seguinte, será feito uma retrospectiva dos resultados obtidos com o cromo com a utilização de técnicas de nêutrons e de raios-X. A seguir mostraremos como a presença de ondas de densidade de spin (sensíveis aos nêutrons e a raios-X de fontes síncrotron) e ondas de densidade de carga e ondas de deformação podem ser estudadas por meio da análise de espectros de difração.

Explicação do aparecimento de picos satélites no difratograma de raios-X

Consideremos uma estrutura periódica cristalina como representado na figura 2.6, e consideremos o espalhamento de uma onda eletromagnética (raios-X), ou um feixe de nêutrons pela estrutura periódica.

Sem a influência de ondas de densidade

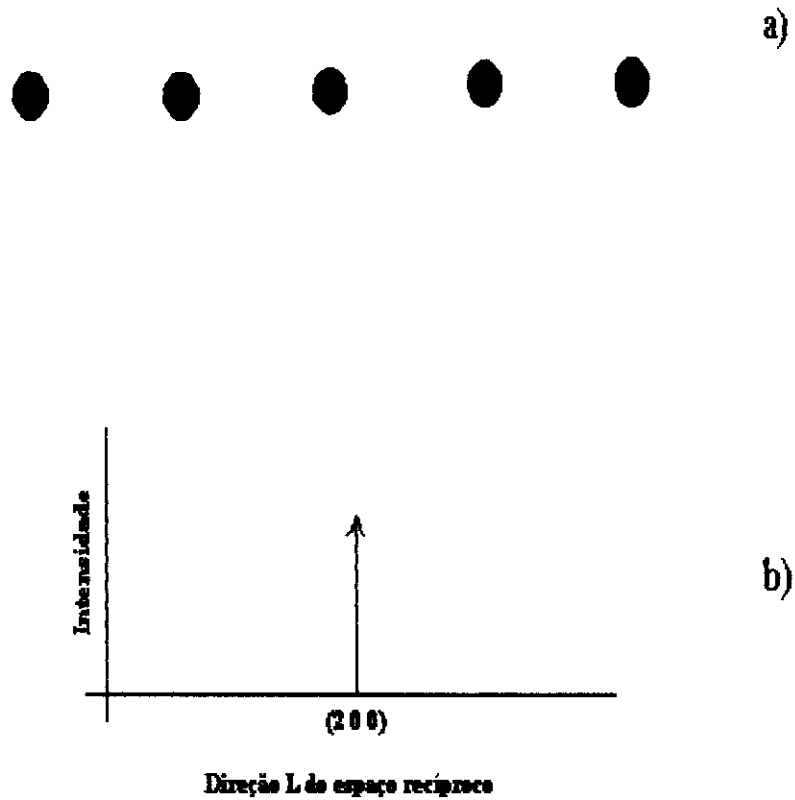


Fig. 2.6. Cristal Hipotético. a) Representação de uma estrutura sem a influência de ondas de densidade e b) representação esquemática dos picos de difração que se esperaria para estrutura representada em a).

Como observado na figura, o espectro de difração apresentará um único pico referente à periodicidade de estrutura do cristal. Observe que estamos considerando a reflexão 200 do cromo e representando uma varredura no espaço recíproco.

Se acrescentarmos uma onda de densidade de carga comensurável com a rede (ou seja, uma onda que possui a mesma periodicidade da rede), como pode ser visto na figura 2.7, observa-se que o espectro de difração continua apresentando um pico referente a estrutura do cristal sobreposta a um pico proveniente da onda de densidade de carga. Os gráficos que aparecerem estão mostrando as ondas de densidade sem a influência da periodicidade da rede.

Numa visão mais realista, as ondas de densidade devem ser ainda moduladas pela periodicidade da rede, como será mostrado através de cálculos em capítulos posteriores. Portanto estes gráficos são apenas representações onde compara-se a periodicidade da rede com a onda de densidade. No gráfico 2.8 apresentamos a onda de densidade de carga comensurável modulada pela rede.

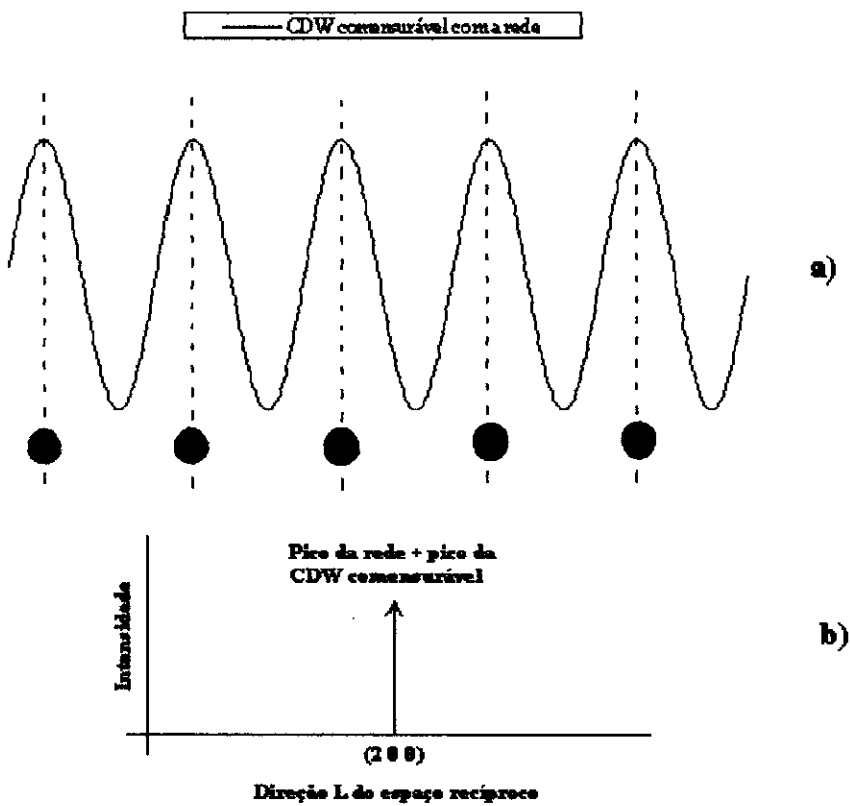


Fig 2.7. Cristal hipotético. a) Representação da rede do cristal mais uma onda de densidade de carga (CDW) comensurável e b) Representação esquemática dos picos de difração onde é apresentado o pico da rede com a contribuição da CDW. Observe que ambos os picos aparecem na mesma posição no espaço recíproco.

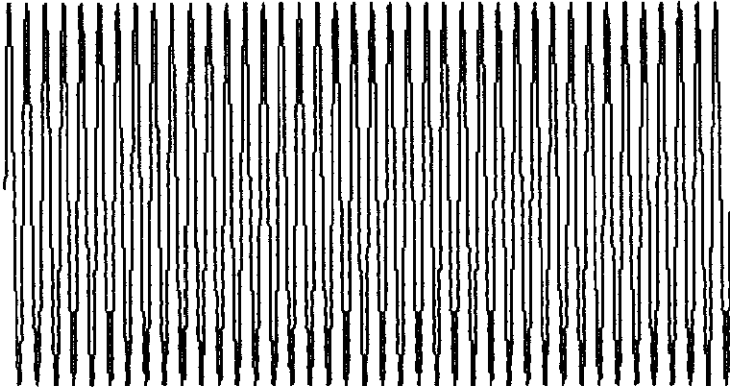


Fig. 2.8. Onda de densidade de carga comensurável modulada pela rede do cristal.

Considere agora a influência de uma onda de densidade de spin , como mostrado na figura 2.9.Como pode ser observado, seu vetor de onda é o dobro do vetor de onda da CDW. Isto acarreta no aparecimento de um pico na posição (100). A onda modulada é apresentada na figura 2.10.

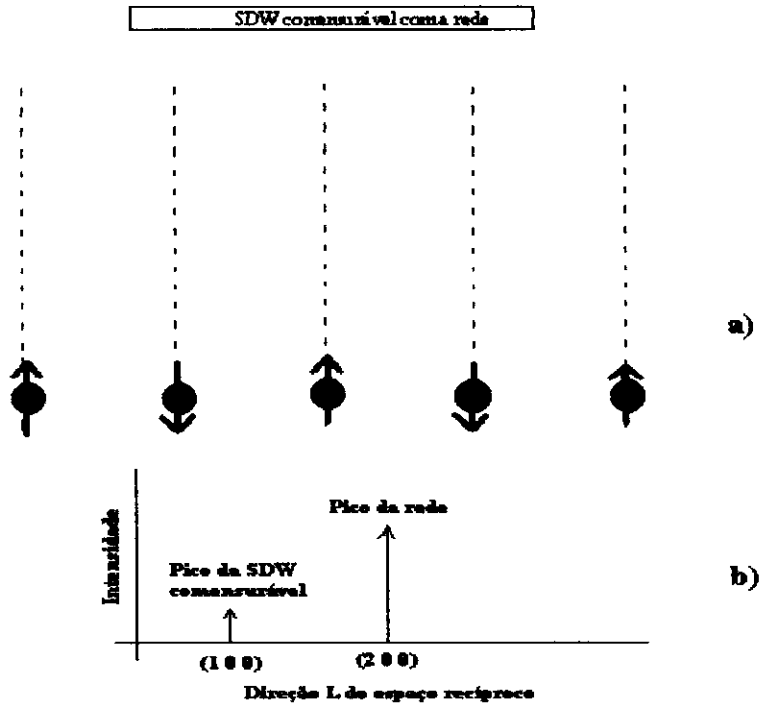


Fig. 2.9. Cristal hipotético. a) Representação da rede do cristal mais uma onda de densidade de spin (SDW) comensurável e b) Representação esquemática dos picos de difração (de raios-X ou de nêutrons) onde é apresentado os picos da rede e da SDW comensurável.

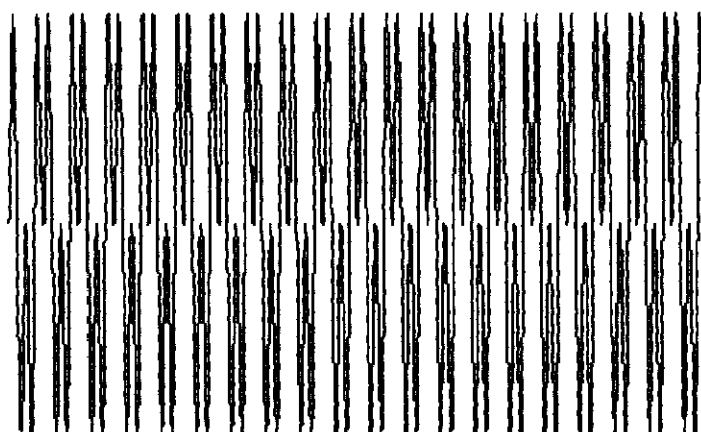


Fig. 2.10. Onda de densidade de spin comensurável modulada pela rede do cristal.

O resultado da influência de uma onda de densidade de carga incomensurável com a rede é mostrado na figura 2.11. Observe que os picos da onda de densidade de carga não coincidem com as posições atômicas da rede cristalina do material hipotético. Assim, quando a onda de densidade de carga for modulada pela periodicidade da rede, a curva de difração apresentará dois picos satélites ao redor do pico de reflexão da rede como mostrado na figura 2.11 b).

A letra Q na figura 2.11b) representa o vetor de onda da SDW. Portanto, como se observa, o vetor de onda da CDW é o dobro do vetor de onda da SDW que será apresentado na sequência. A figura 2.12 apresenta a onda modulada pela rede.

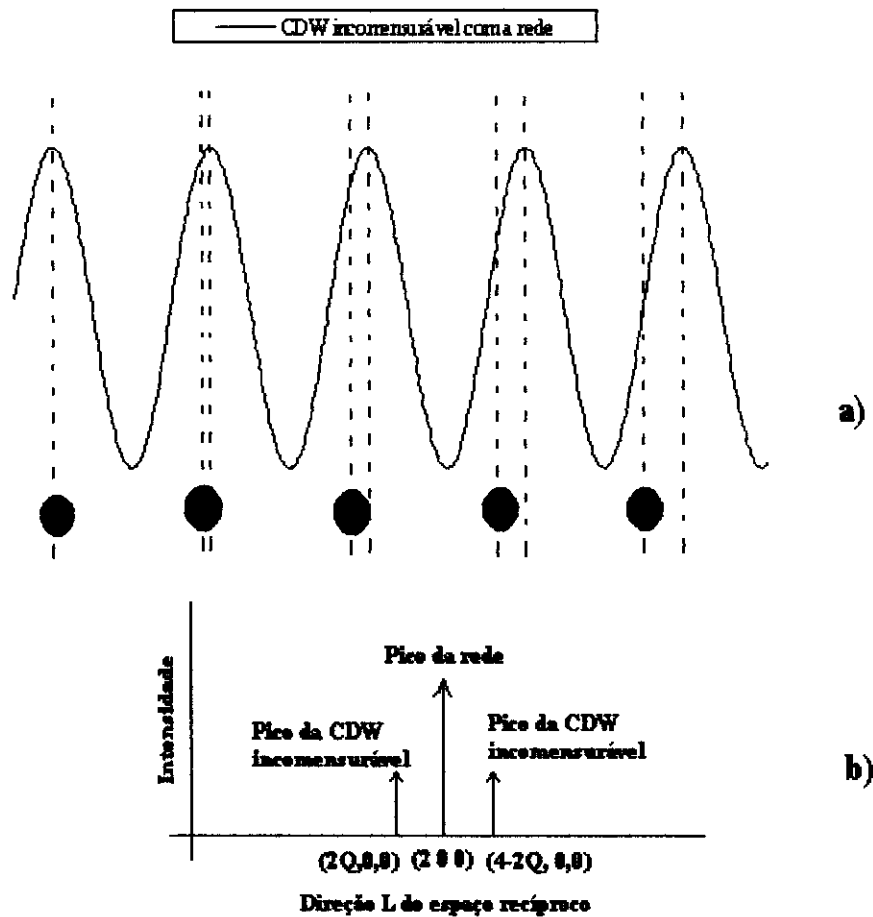


Fig 2.11. Cristal hipotético. a) Representação da rede do cristal mais uma onda de densidade de carga (CDW) incommensurável com a rede e b) Representação esquemática dos picos de difração onde aparecem os picos da rede e os picos referentes a CDW incommensurável.

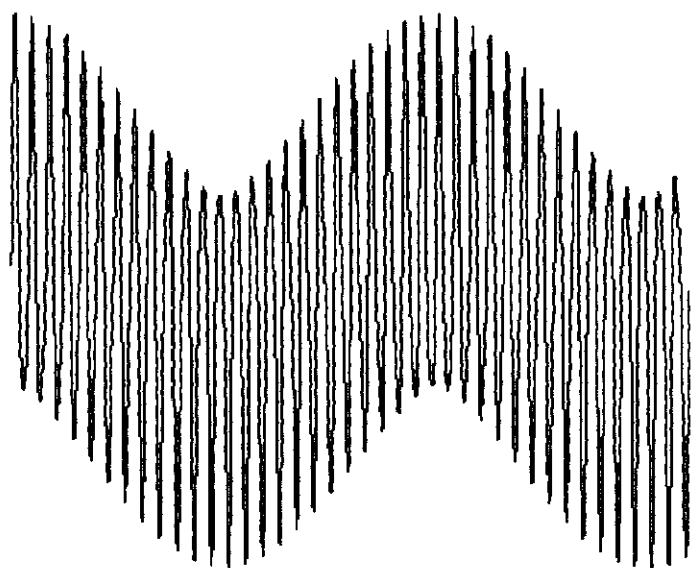


Fig. 2.12. Onda de densidade de carga incomensurável modulada pela rede do cristal.

O caso de uma onda de densidade de spin incomensurável é mostrado na figura 2.13. Os picos na curva de difração aparecem em volta da reflexão (100). O gráfico da onda de densidade de spin modulada pela rede é apresentado na figura 2.14.

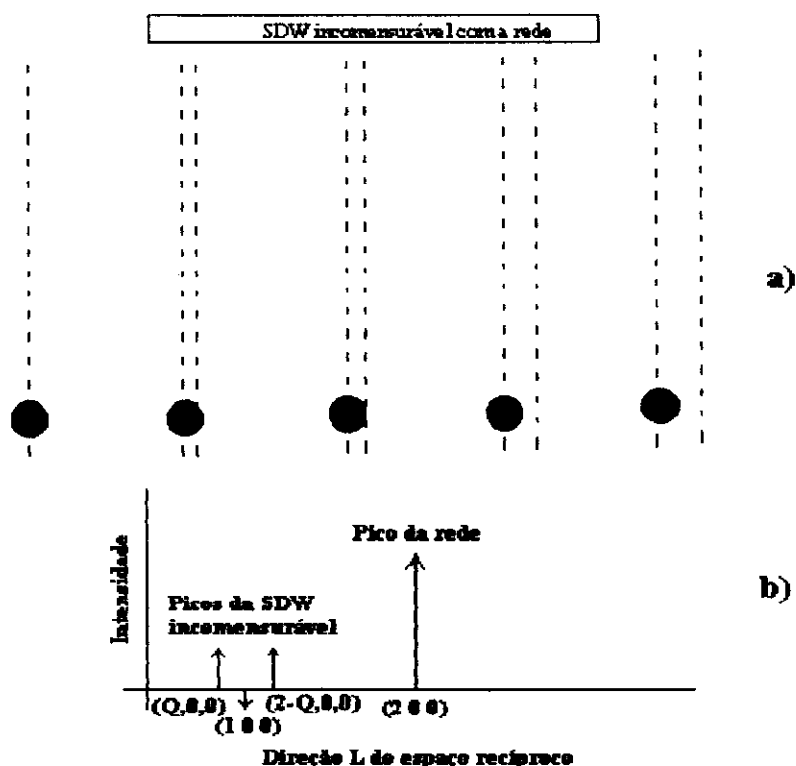


Fig. 2.13. Cristal hipotético. a) Representação da rede do cristal mais uma onda de densidade de spin (SDW) incommensurável e b) Representação esquemática dos picos de difração onde é apresentado o pico da rede e os picos relacionados a SDW incommensurável.

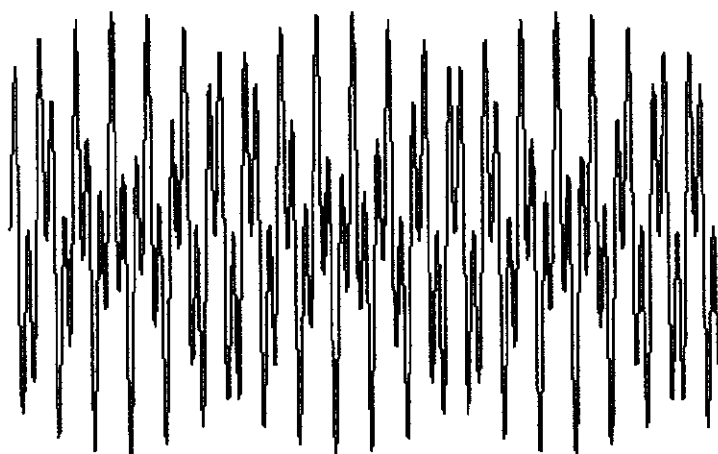


Fig. 2.14. Onda de densidade de spin incommensurável modulada pela rede.

Além das ondas de densidade, encontra-se no cromo as ondas de deformação que são deformações da rede moduladas em fase. Na figura 2.15 apresentamos uma representação do cristal com uma onda de deformação em comparação com um cristal sem deformação. Observe que os picos responsáveis pela onda de deformação aparecem na mesma posição que o das ondas de densidade de carga (CDW). Como foi apresentado no início deste trabalho, o objetivo é poder separar as contribuições da CDW e das ondas de deformação. Uma explicação complementar pode ser observada no apêndice B, onde compara-se o espectro de raios-X obtidos destas amostras com análise de espectros de sinais de circuitos transmissores de sinais AM, FM e PM. O que se percebe nas curvas de difração é a existência de uma assimetria entre os picos satélites nas posições $(2Q,0,0)$ e $(4-2Q,0,0)$, ou em outras palavras, uma diferença em intensidades entre os picos satélites, o que é um indício da coexistência entre ambas as ondas. Nos capítulos seguintes será discutido, com a utilização de modelos matemáticos, a possibilidade de se obter informações a respeito destas ondas pela simples análise das intensidades integradas destes picos satélites. Observe também na figura 2.15, o aparecimento de mais picos, nas posições $(-2+4Q, 0, 0)$ e $(6-4Q, 0, 0)$, originados pelas ondas de deformação. No capítulo V, será proposto a possibilidade da onda de densidade de carga também contribuir à intensidade destes picos (denominados de segundos harmônicos da CDW). Isto conduziria à hipótese da onda de densidade de carga não possuir a forma senoidal, mas levemente quadrada ou triangular, dependendo da razão entre as intensidades integradas dos picos citados.

Rede sem deformação



Rede com onda de deformação

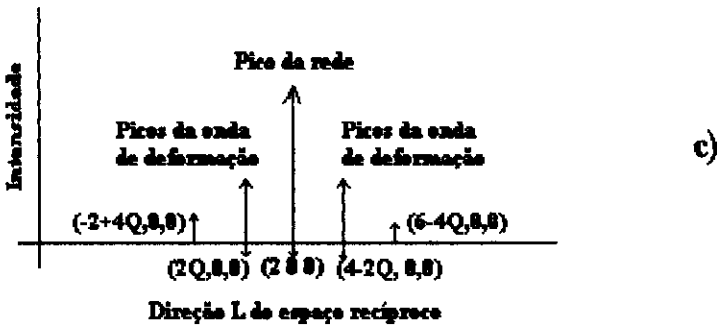


Fig. 2.15. Cristal hipotético. a) Representação da rede do cristal sem deformação, b) com deformação e c) Representação esquemática dos picos de difração onde é apresentado o pico da rede e os picos relacionados à onda de deformação.

Capítulo III

Retrospectiva dos resultados experimentais do Cr

Neste capítulo analisaremos a evolução da interpretação das ondas de densidade de spin e de carga no cromo até o presente trabalho, onde será apresentada uma retrospectiva de resultados obtidos pelas técnicas de difração de nêutrons e raios-X. Segundo Thorne [THORNE, 1996], a onda de densidade de carga (CDW) é uma modulação da densidade de elétrons de condução num metal e uma modulação da posição dos átomos da rede. A primeira evidência da coexistência de ondas de densidade de densidade de carga (CDW) e ondas de deformação foi obtida por Tsunoda *et al.* [TSUNODA, 1993], utilizando técnicas de difração de raios-X em um equipamento de raios-X convencional. Eles observaram que a onda de densidade de carga no cromo vinha acompanhada de uma onda de deformação (distorção da rede), o que podia ser observado na assimetria na intensidade dos picos relacionados às ondas de densidade de carga (CDW), como observado na figura 3.1.

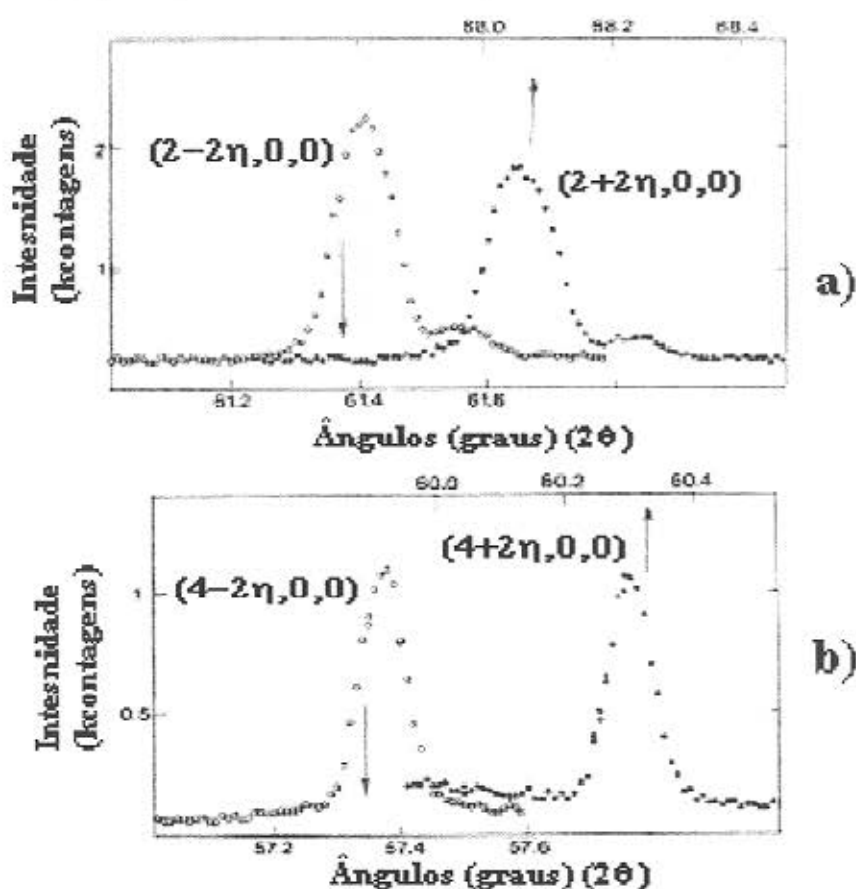


Fig. 3.1. Difratogramas de varreduras 0-20 dos picos da CDW que aparecem ao redor da reflexão 200 onde podem ser observadas as assimetrias entre as intensidades dos picos. No caso a) utilizou-se radiação $K\alpha_1$ do Cu sendo realizado a 150K, e no b) utilizou-se radiação $K\alpha_1$ do Mo sendo realizado a 150K. [TSUNODA, 1993]

Um modelo para a origem da onda de densidade de carga (CDW) é a modulação da rede longitudinal periódica (como a condensação do modo de fônon acústico longitudinal). Existem duas teorias a respeito do aparecimento de ondas de deformação (strain waves, SW): primeiro, o modelo de "exchange striction" proposto por Teraoka e Kanamori [TERAOKA, 1977], onde a SW é interpretada como sendo produzida pela onda de densidade de spin incomensurável com a rede; segundo, o modelo de duas bandas acopladas ("nesting"), desenvolvido por Nakajima e Kurihara [NAKAJIMA, 1975], por Kotani [KOTANI, 1975] e por Hirai [HIRAI, 1992], onde a onda de densidade de carga (CDW) também possui um importante papel na transição de fase magnética e seria ela a responsável pelo aparecimento da onda de deformação.

Iniciamos a retrospectiva por descrever estes resultados pois foi através deste artigo que houve o desenvolvimento do trabalho apresentado aqui.

Em artigos anteriores, onde utilizou-se técnicas de difração de raios-X, existe uma certa confusão com relação às ondas de densidade de carga e às componentes harmônicas das ondas de densidade de spin. Isto ocorreu devido às primeiras análises destas ondas serem realizadas por técnicas de difração de nêutrons, onde os picos das componentes de segunda harmônica da onda de densidade de spin (SDW) aparecerem na mesma posição (2Q) dos picos relacionados às ondas de densidade de carga (CDW) vistas por difração de raios-X.

Por isso, procuraremos relatar cada um dos resultados obtidos na literatura de modo a preservar a notação de cada autor. No término deste capítulo faremos as devidas observações com relação às diferenças que cada técnicas apresenta, mostrando os equívocos nas notações existentes na literatura.

Os primeiros resultados.

A onda de deformação, SW, associada a onda de densidade de spin, SDW, foi observada pela primeira vez por Tsunoda *et al.* [TSUNODA, 1974], em 1974 usando difração de raios-X (onde observaram o que chamaram de segundo harmônico da onda de densidade de spin cujo período é metade da SDW, como foi mostrado no capítulo II). Na figura 3.2 são apresentadas várias varreduras a temperaturas diferentes. (Observe que a escala de temperatura esta normalizada pela temperatura de Néel do cromo).

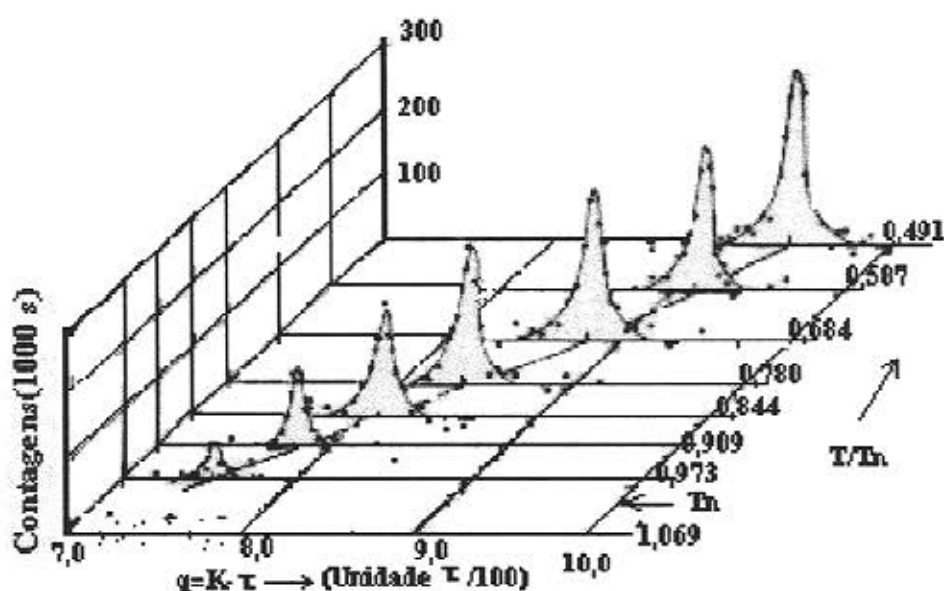


Fig. 3.2. Dependência de temperatura do pico satélite (2,2Q,0). [TSUNODA, 1974]

Young e Sokoloff [YOUNG, 1974], no mesmo ano, apresentaram que uma onda de densidade de carga, CDW, deveria acompanhar o comportamento da onda de densidade de spin, SDW, incomensurável com a rede, através de interações elétron-fônon, e esta deveria gerar a onda de deformação, isto é, uma distorção da rede. Notou-se que a onda de deformação, SW, correspondia aos deslocamentos atômicos e que poderiam ser observados tanto pelas técnicas de difração de nêutrons, quanto por difração de raios-X, considerando que a onda de densidade de carga, CDW, fornecia o aparecimento de uma intensidade em difração de nêutrons extremamente pequena. A onda de deformação também pode ser vista pelo método de difração de elétrons, como fizeram Prekul e Sudareva [PREKUL, 1978] em 1978.

Os picos de Bragg correspondendo ao espalhamento elástico pelas ondas de deformação e pela onda de densidade de carga, CDW, são vistos como satélites harmônicos ímpares dos picos de Bragg nucleares (iônicos). Se supusermos seu período correspondendo àquele da onda de densidade de spin, SDW, e adotarmos a convenção usual de que o vetor de onda Q da onda de densidade de spin, SDW, está direcionado ao longo do eixo z , os picos de Bragg, devido a onda de deformação e a onda de densidade de carga, CDW, possuindo como vetor de onda $2pQ$, ocorrerão em posições no espaço recíproco.

$$(h, k, l \pm 2p\delta)a^* \text{ com } h+k+l=2n$$

onde n é um inteiro, $2p$ é um harmônico par (p inteiro). Por outro lado, os picos de Bragg devido a onda de densidade de spin, SDW, e seus harmônicos ímpares serão vistos como satélites de pontos do espaço recíproco que possuem fator de estrutura zero para uma rede de Bravais cúbica de corpo centrado, ocorrendo nas posições

$$(h, k, l \pm (2p\delta + 1))a^* \text{ com } h+k+l=2n+1$$

onde n é inteiro e $2p+1$ é um número harmônico ímpar.

Medidas de difração de nêutrons realizados por Pynn *et al.* [PYNN, 1976], em 1976, num monocristal grande de cromo, esfriado na presença de um campo magnético de 12T para obter uma amostra com 90% no estado de single-Q, favoreceu a comparação a ser realizada entre a onda de deformação de vetor de onda $2Q$ possuindo amplitude A_2 e a fundamental da onda de densidade de spin, SDW, e a sua terceira harmônica de amplitudes S_1 e S_3 respectivamente.

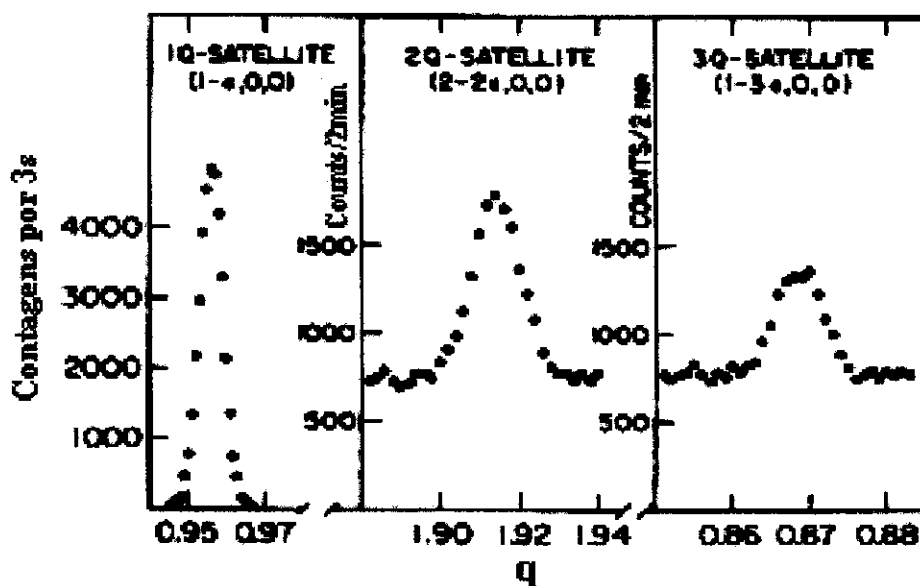


Fig. 3.3. Perfis típicos dos picos 1Q, 2Q e 3Q medidos ao longo da direção $(q,0,0)$ a uma temperatura de 220K.
[PYNN, 1973]

As dimensões de A_2 são dadas em comprimento, enquanto que S_1 e S_3 são medidas em magnetons de Bohr (μ_B) e foi analisado neste trabalho somente a relação entre a amplitude A_2 e o espaçamento de rede (A_2/a), e a razão S_3/S_1 .

O trabalho desenvolvido com difração de nêutrons estabeleceu que o período da onda de deformação (e a terceira harmônica da onda de densidade de spin, SDW) está relacionado de fato harmonicamente com a fundamental da onda de densidade de spin, dentro da precisão

experimental. A direção de deslocamento A_2 , previamente observada por Eagen e Werner [EAGEN, 1975], em 1975, estaria ao longo do eixo z , paralelo ao vetor de onda Q da onda de densidade de spin, SDW, pelo fato de que, enquanto os satélites das ondas de deformação foram observadas próximos às reflexões $(0\ 0\ 1)$, $(0\ 0\ 2)$ e $(0\ 2\ 2)$, nada foi detectado próximo a reflexão $(0\ 2\ 0)$. Portanto com $2\delta = 0,1$ o vetor de espalhamento $(0, 2 \pm 2\delta, 0)$ é quase perpendicular ao deslocamento $(0, 0, A_2)$, fornecendo uma intensidade muito pequena. Este trabalho mostrou também que a transição de spin-flip a temperatura (T_{SF}) de 123K não tinha efeito observável na amplitude de onda de deformação relativo à SDW. O acompanhamento dos satélites de terceiro harmônico para a SDW quando variava-se a temperatura através da transição de spin-flip foi precisamente o mesmo que a da SDW fundamental. Isto mostrou que a polarização do terceira harmônico da SDW varia de uma fase transversal acima da temperatura de spin-flip (T_{SF}) para uma fase longitudinal abaixo desta temperatura.

Embora a princípio ambas a SDW fundamental e sua terceira harmônica possam ser vistas como satélites de quaisquer pontos no espaço recíproco, Pynn *et al.* (1976) observaram a S_3 somente ao redor dos pontos $(1\ 0\ 0)$. Eles atribuíram isto a S_3 possuir o mesmo fator de forma magnético que a onda de densidade de spin, SDW, isto é, o mesmo fator de forma esférico. Por isso sabendo-se que a S_3 é 10^{-3} vezes menor que a S_1 , torna-se difícil observar S_3 para valores de $(h^2+k^2+l^2)$ maiores, isto é, para valores de $1/d$ maiores.

As amplitudes relativas S_3/S_1 e A_2/a sendo muito pequenas, justificam o uso da teoria de Landau para a consideração de sua variação relativa quando a amplitude S_1 da onda de densidade de spin, SDW, varia com a temperatura (ou concentração de elementos dopantes). Portanto, escrevemos a energia livre como:

$$F = F_0 + \alpha_1 S_1^2 + \alpha_2 A_2^2 + \alpha_3 S_3^2 + \alpha_{12} S_1^2 A_2 + \alpha_{13} S_1^3 S_3 + \alpha_{123} S_1 A_2 S_3 + \dots$$

onde são desconsiderados os harmônicos de ordens maiores. Enquanto a magnitude dos coeficientes α dependem do modelo particular escolhido para descrever o sistema, a equação da energia livre mostra que, quando F é minimizado com relação às diversas amplitudes de onda, a amplitude para o harmônico p é proporcional a S_1^p , a potência p da amplitude da onda de densidade de spin, SDW, S_1 .

Pynn *et al.* mediram as intensidades das ondas de deformação e a terceira harmônica da onda de densidade de spin, SDW, na faixa de temperatura entre a transição de Néel e a

temperatura de 80K, e seus resultados mostraram que a proporcionalidade entre A_2^2 e S_2^4 , resultou numa razão $\frac{A_2(T)}{S_1^2(T)}$ constante.

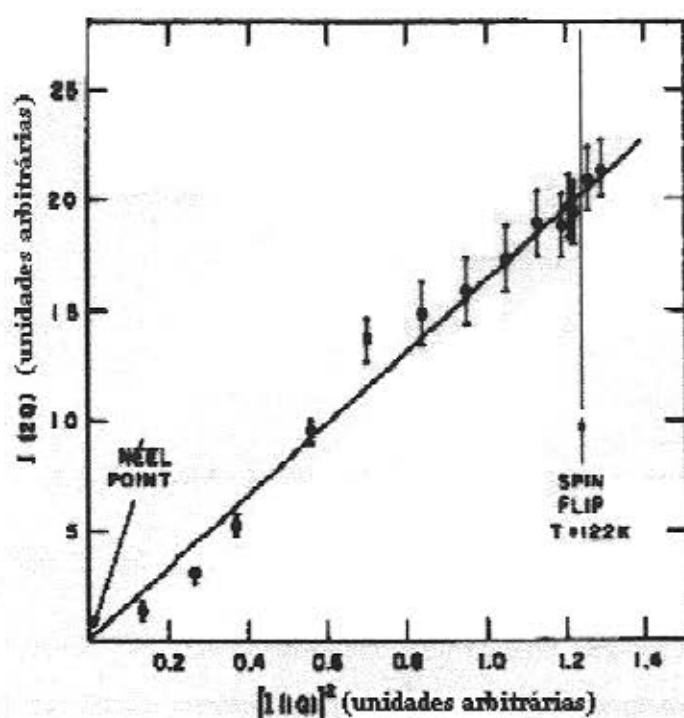


Fig. 3.4. Intensidade integrada de um pico 2Q em função do quadrado da intensidade de um pico 1Q para diversas temperaturas. [PYNN., 1973]

Para o caso da relação $\frac{S_2(T)}{S_1^3(T)}$, para temperaturas acima de 200K, esta razão se

mantinha constante. Para temperaturas mais baixas, a inclinação da curva $S_3(T)$ versus $S_1^3(T)$ aproximava-se de zero, como pode ser observado na figura 3.5

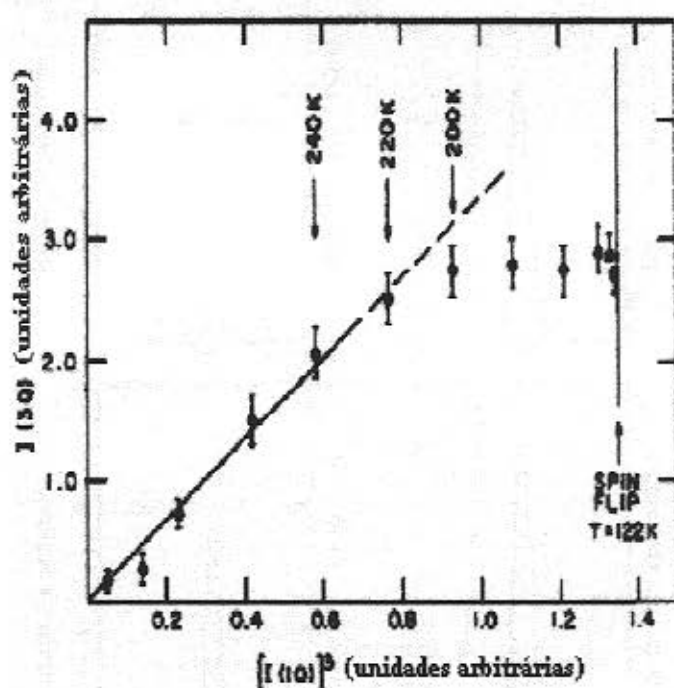


Fig. 3.5. Intensidade integrada do pico 3Q em função do cubo da intensidade integrada do pico da 1Q. [PYNN, 1973]

Por outro lado, Iida, Tsunoda e Nakai [TSUNODA, 1981] acharam que a razão de intensidade $\frac{S_3(e_A)}{S_1^3(e_A)}$ não se mostrava constante para concentrações de impurezas como o manganês (Mn) e o vanádio (V), que corresponde num modelo de banda rígida a variação da razão elétron átomo e_A . Eles mostraram que enquanto S_1 , a temperatura zero decrescia somente de 35% entre estas concentrações, S_3 diminuía muito mais rapidamente, indo a zero no Cr 0,7% V, concluindo assim que a razão $\frac{S_3(e_A)}{S_1^3(e_A)}$ também decrescia rapidamente.

Tsunoda *et al.* [TSUNODA, 1975], Iida, Kohno, Tsunoda e Kunitomi [IIDA, 1981a] e Iida, Tsunoda e Nakai [IIDA, 1981b] realizaram cuidadosamente medidas das intensidades relativas dos vários satélites de difração de nêutrons em vez de determinarem as fases da onda de deformação e da terceira harmônica da onda de densidade de spin, relativa à SDW fundamental. Suas medidas também mostraram um método indireto para medida das amplitudes relativas A_2/a e S_3/S_1 . Os resultados destas medidas realizados para o Cr e ligas de Cr-V e Cr-Mn são mostrados nas figuras 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9.

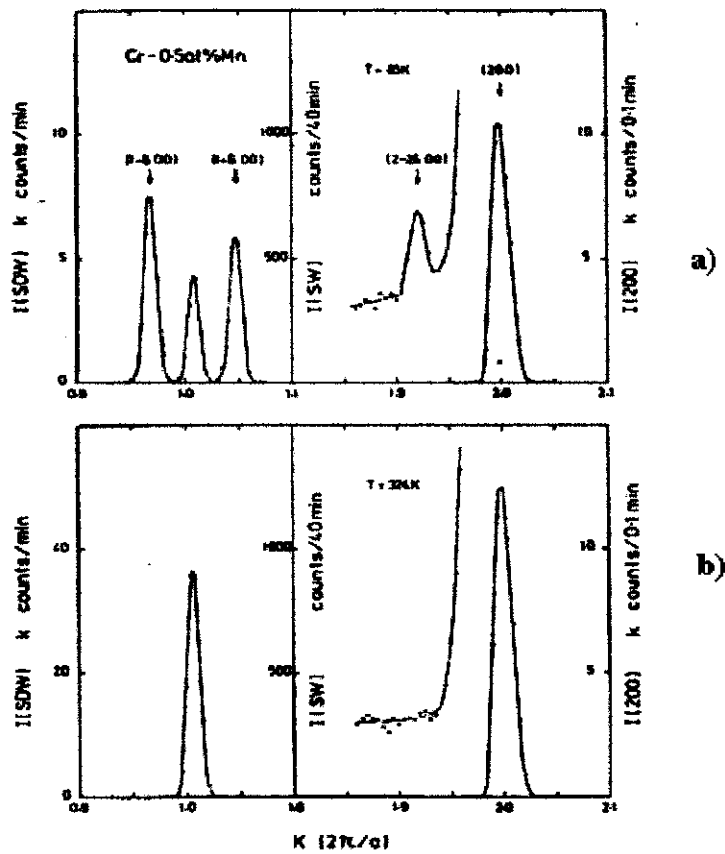


Fig. 3.6. Perfis de linha da SDW, das ondas de deformação e das reflexões de Bragg (200) do Cr 0,5% Mn. O pico de onda de deformação é achado na posição esperada das posições satélites da SDW no gráfico a) e não aparece no estado comensurável no gráfico b). A escala para as reflexões da SDW é mostrado no eixo vertical da esquerda, do pico de Bragg é mostrado à direita e o da onda de deformação no centro. [IIDA, 1981a]

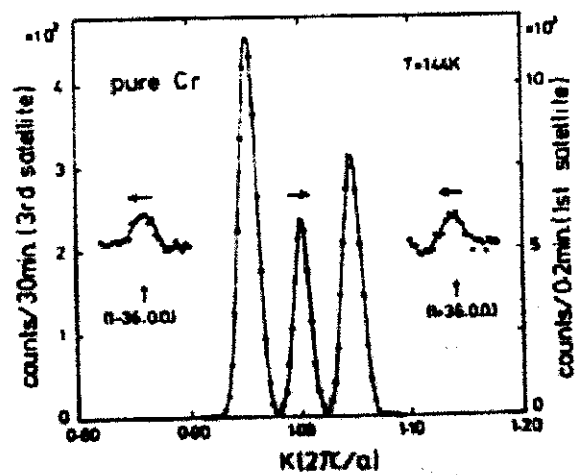


Fig. 3.7.Perfis de linha das reflexões principais e de terceira harmônica do Cr puro a 144K. As escalas para as reflexões satélites principais e de terceira harmônica são mostrados nos eixos verticais da direita e da esquerda respectivamente. [IIDA, 1981a]

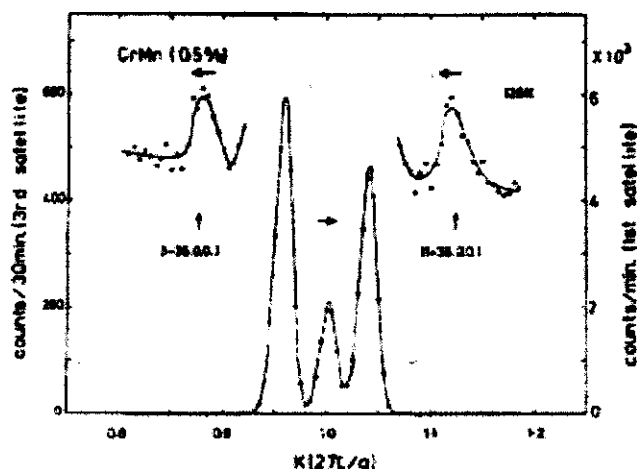


Fig. 3.8. Perfis de linha das reflexões satélites principais e de terceira harmônica da SDW do Cr 0,5% Mn a 126K. As escalas para as reflexões satélites principais e de terceira harmônica são mostradas nos eixos verticais da direita e da esquerda respectivamente. [IIDA, 1981a]

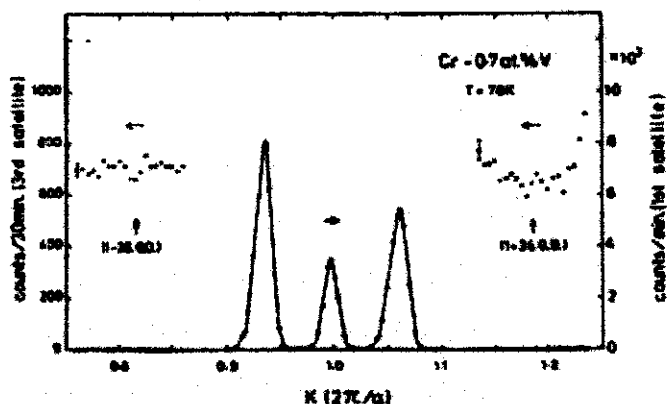


Fig. 3.9. Perfis de linha das reflexões satélites principais e de terceira harmônica da SDW do Cr 0,7% V a 78K. As escalas para as reflexões satélites principais e de terceira harmônica são mostradas nos eixos verticais da direita e da esquerda respectivamente. [IIDA, 1981a]

Observando as figuras 3.7, 3.8 e 3.9 percebemos que em difração de nêutrons o comportamento dos picos relacionados às componentes de terceira harmônica da onda de densidade de spin (SDW) varia com relação ao tipo de impureza acrescida à rede do cromo. Os picos aparecem mais intensos para amostras de cromo com impurezas de manganês, e quase desaparecem para amostras cujas impurezas são de vanádio. Observe que em todas as amostras analisadas por Iida *et al.* coexistem estados comensuráveis (relacionados aos picos 100) e estados incomensuráveis (picos desdobrados ao lado do pico 100). Observe ainda a

diferença existente entre as intensidades dos picos da onda de densidade de spin no estado incomensurável o que indica a existência de ondas de deformação. Esta coexistência destas duas ondas de densidade de spin e ondas de deformação é confirmada teoricamente com o desenvolvimento de dois modelos que explicam o aparecimento dos picos desdobrados em torno da posição 100 com diferenças entre suas intensidades. Os modelos são apresentados com mais detalhes no capítulo V. Como será observado, apesar dos modelos serem fisicamente diferentes, ambos conseguem explicar os dados experimentais obtidos.

Se compararmos os resultados obtidos através da técnica de difração de nêutrons por Iida *et al.* com os trabalhos de Eagen e Werner [EAGEN, 1975] e Pynn *et al.* [PYNN, 1976], também realizados com a mesma técnica, observamos que estes últimos não consideram as ondas de deformação. O mesmo pode ser observado quando comparamos os trabalhos de Tsunoda *et al.* [MORI, 1993] obtidos com equipamentos convencionais de raios-X e o desenvolvido por Hill *et al.* [HILL, 1991] obtidos com luz síncrotron, onde este último também não leva em conta a existência de ondas de deformação.

A forma de onda da SDW também foi bastante discutida. Para uma razão de S_3/S_1 positiva, a forma de onda será triangular, o que significa que os antinós da S_3 e da S_1 possuem o mesmo sinal onde coincidem. Para o caso onde esta razão é negativa, a forma de onda será retangular, onde S_3 e S_1 possuem sinais opostos nos antinós. Isto pode ser observado na figura 3.10.

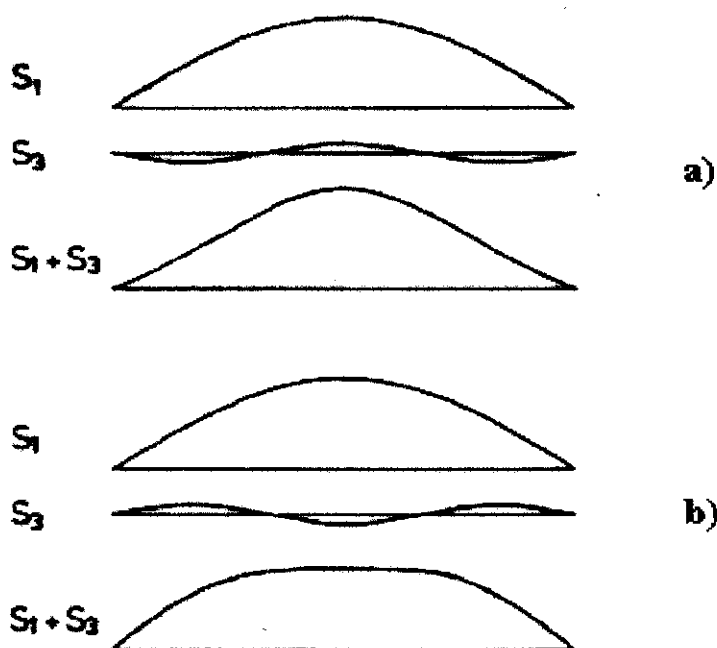


Fig. 3.10. A relação de fase entre a SDW principal (S_1) e a sua terceira harmônica (S_3). O sinal relativo de S_3 e S_1 na forma triangular a) é oposta a relação de fase da forma retangular b). [IIDA, 1981b]

Perceba que nesta análise assumiu-se que os nós da S_1 coincidem com aqueles da S_3 e também com o da onda de deformação A_2 (e da onda de densidade de carga, CDW). Isto é, S_3 e A_2 estão também em fase ou fora de fase 180 graus com S_1 . Para a determinação da forma de onda utilizou-se dois modelos para o arranjo dos spins: o modelo de spin rígido, no qual a onda de spin produz a deformação mas não é afetada por ela; e o modelo de spin deformável no qual a onda de spin é afetada pela onda de deformação. Os resultados experimentais concordavam com ambos os modelos.

O valor da amplitude da onda de densidade de carga, CDW, tem gerado muitas discussões. Os valores obtidos por difração de raios-X por Tsunoda *et al.* diferem dos resultados obtidos pela técnica de difração de nêutrons por Eagen e Werner (1975) e Pynn *et al.* (1976). Os métodos empregados por estes últimos para a obtenção da amplitude da onda de deformação foi o método direto, que consiste em, extrair dos resultados experimentais o valor procurado e desta maneira apresentam-se claramente mais precisos quando comparado ao método utilizado por Tsunoda, onde, compara-se os resultados experimentais com resultados teóricos, fazendo-se desta maneira estimativas a respeito desta amplitude.

Os primeiros resultados obtidos para a CDW e SDW utilizando luz síncrotron foram obtidos por Hill *et al.* [HILL, 1994] são mostrados nas figuras 3.11 e 3.12. Nestas figuras são

apresentados difratogramas de intensidade dados em contagens por segundo (counts/s) em função de unidades do espaço recíproco (reciprocal lattice units, r.l.u.), na direção H. Como se observa, foram detectadas os picos relacionados a CDW e seus segundos harmônicos (figura 3.11) e picos relacionados a parte magnética, a SDW (figura 3.12). Na explicação para o aparecimento destes picos satélites, os autores não levaram em conta o efeito de ondas de deformação e consenquentemente não se analisou a assimetria entre os picos satélites (entre as CDW 2Q e 4-2Q). Todos os modelos utilizados na literatura serão explicados no capítulo V.

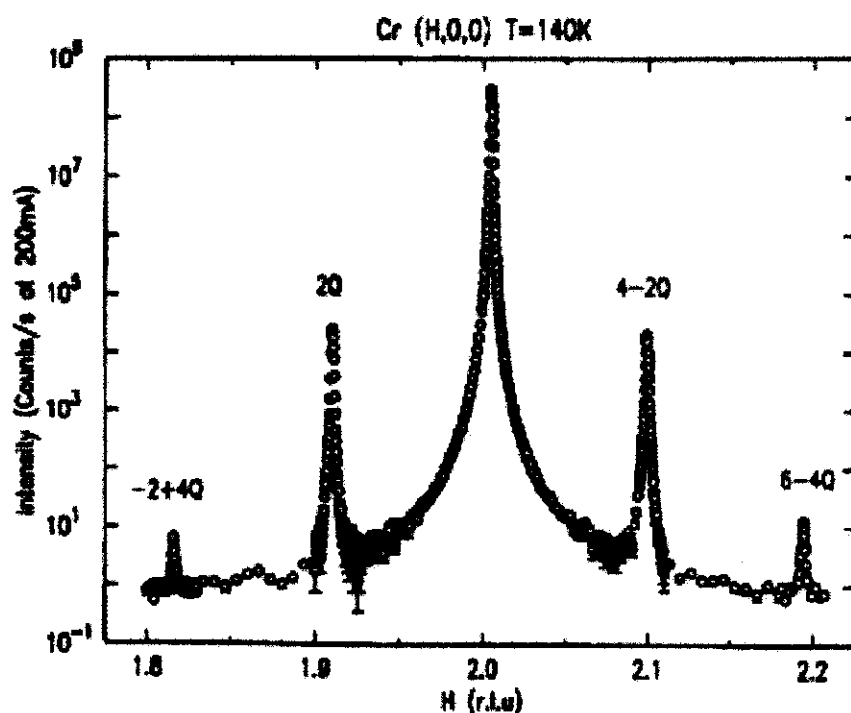


Fig. 3.11. Uma varredura na vizinhança do pico de Bragg (200). [HILL, 1994]

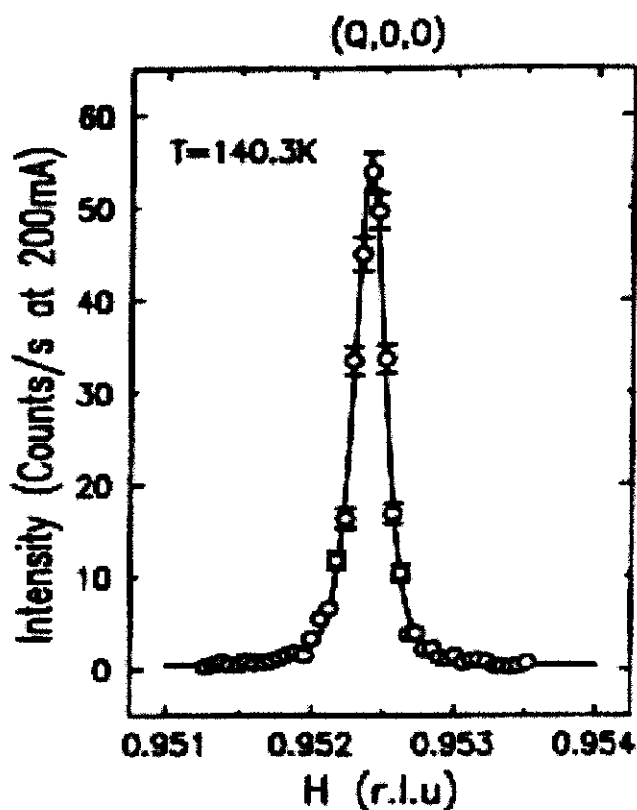


Fig. 3.12. Varredura através do pico da SDW. As condições de medida foram: Energia de 5,91keV e temperatura de 140,3K. [HILL, 1994]

Comparando-se as diversas técnicas apresentadas, mostraremos, utilizando a representação do espaço recíproco, o que se observa em cada técnica de difração. Na figura 3.13 observamos picos no espaço recíproco devido às ondas de deformação. Em todas as técnicas estes picos são observados. Esta figura corresponderia à difração produzida por um cristal de cromo que possuísse somente efeitos de ondas de deformação.

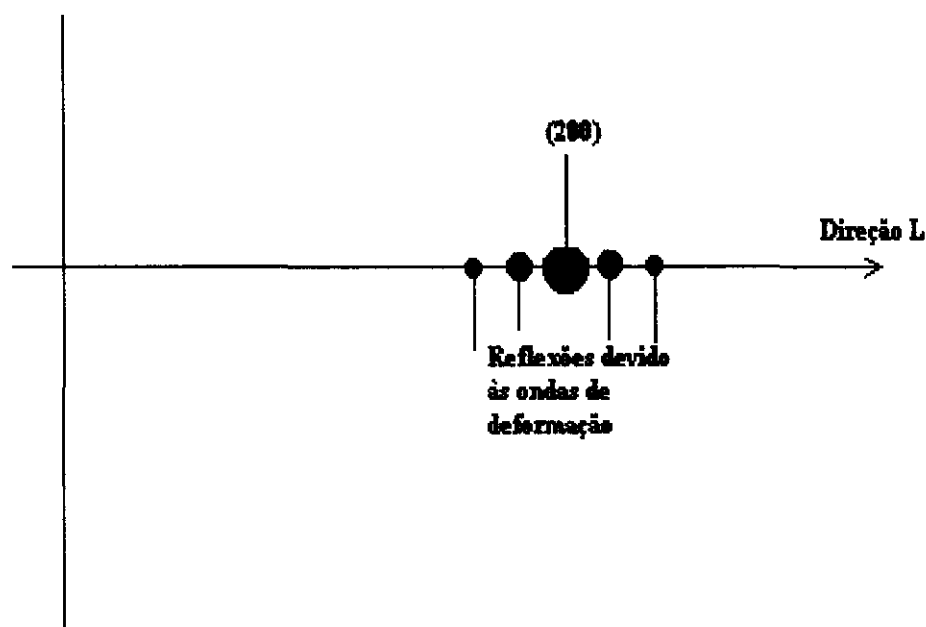


Fig. 3.13. Representação do espaço recíproco dos picos de difração gerados pelas ondas de deformação e que são observados por todas as técnicas de difração.

Além dos picos de deformação, a técnica de difração de nêutrons observa a estrutura nuclear (o pico de Bragg, 200) e a estrutura magnética (SDW). Observe na representação da figura 3.14, que os picos relacionados a SDW principal são maiores do que seus segundos e terceiros harmônicos.

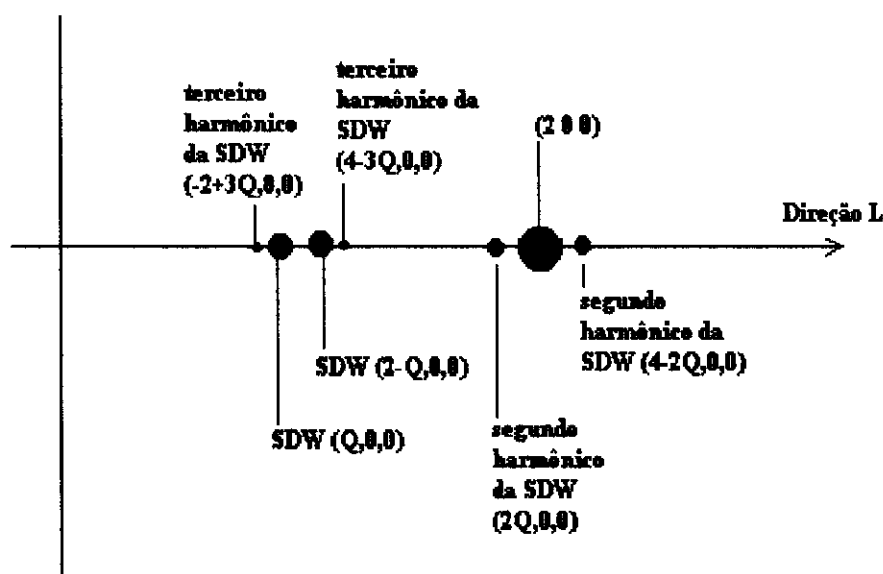


Fig. 3.14. Representação do espaço recíproco dos picos de difração de nêutrons gerados pela estrutura nuclear e pela estrutura magnética (SDW).

Na técnica de difração de raios-X observa-se a estrutura cristalina (pico de Bragg 200) e a estrutura formada pelas ondas de densidade de carga (CDW) com o aparecimento dos picos principais e segundos harmônicos, figura 3.15. A técnica de difração de nêutrons não detecta a CDW.

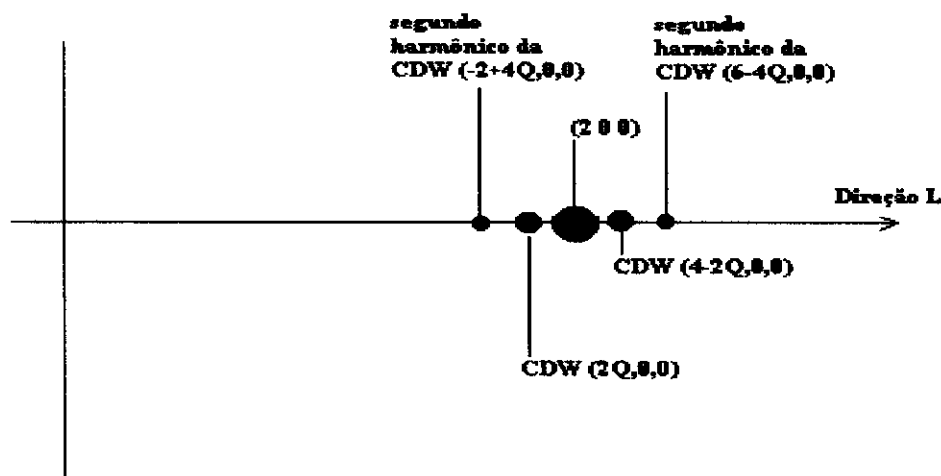


Fig. 3.15. Representação do espaço recíproco dos picos de difração de raios-X gerados pela estrutura cristalina (pico de Bragg 200) e pelas ondas de densidade de carga (CDW).

Com o advento de luz síncrotron surge uma outra técnica, a difração magnética de raios-X. Com o conhecimento de que os raios-X também interagem com a parte magnética, pode-se utilizar a técnica de difração de raios-X para o estudo de estruturas magnéticas. Por isso, consegue-se detectar picos relacionados a estrutura magnética do cromo (SDW). Em comparação com a difração de nêutrons, sua sensibilidade é ainda muito menor, não sendo possível detectar picos relacionados aos harmônicos da SDW. Na representação da figura 3.16, consideramos apenas a difração magnética de raios-X.

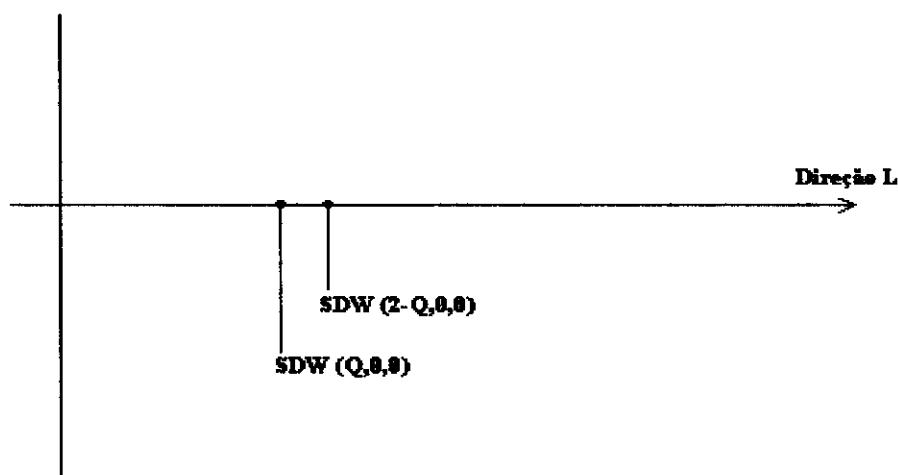


Fig. 3.16. Representação do espaço recíproco dos picos de difração magnética de raios-X gerado pelas ondas de densidade de spin (SDW).

Capítulo IV

Resultados

Neste capítulo serão mostrados os resultados experimentais obtidos em monocristais de cromo puro (Cr), cromo 0,2% vanádio (Cr 0,2% V) e no cromo 0,18% rênio (Cr 0,18% Re), utilizando radiação síncrotron.

As medidas referentes ao Cr e ao Cr 0,2% V foram obtidas no ESRF , (European Synchrotron Radiation Facility) e as referentes ao Cr 0,18% Re, obtidas no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron).

Estas medidas foram realizadas por uma equipe de pesquisadores brasileiros (C. Giles, P. C. de Camargo, A . J. A . de Oliveira e F. Yokaichiya) em colaboração com C. Vettier no ESRF e na linha de difração de raios-X no LNLS, com a ajuda de M. K. K. Franco e E. Kakuno.

Descrição do Equipamento

As medidas no ESRF foram realizadas na linha de luz ID20 dedicada à técnica de difração magnética de raios-X sob responsabilidade de C. Vettier. A descrição desta linha de luz já se encontra na literatura, porém os elementos ópticos essenciais que a caracterizam são:

- Fendas primárias para a seleção da divergência do feixe
- Monocromadores de duplo cristal (Si 111)
- Atenuadores de alumínio
- Detector para monitoração do feixe direto
- Difrátometro de 13 círculos utilizado na geometria de 4 círculos ($\omega, \chi, \phi, 2\theta$) com cristal analisador antes do detector.
- Detectores de cintilação: 1) detecção direta, onde o detector é posicionado diretamente após a amostra; 2) o detector monitorando o feixe espalhado com folha de Kapton; e 3) detector após um cristal analisador (cristal de germânio ou de grafite pirolítico)
- Possibilidade de configuração para a análise de polarização.

Utilizou-se um criostato displax (um criostato de circuito fechado 10K-350K). As energias utilizadas foram de 5,8keV e 13,08keV. A maioria das medidas foram realizadas a temperatura de 140K. Na medidas observa-se uma grande diferença de intensidade entre a difração de Bragg nuclear, e aquela da CDW e da SDW ($1: 10^{-4}:10^{-6}$ respectivamente). Por

isso em algumas medidas houve a necessidade de se incluir atenuadores devido a sensibilidade dos detectores. Além disso, variadas configurações no arranjo do detector, como utilização de folhas de Kapton, cristal analisador e lâminas de alumínio foram utilizadas para que se evitasse a danificação dos equipamentos que poderia ser causada pela grande intensidade do feixe difratado.

O equipamento utilizado na linha de luz de difração de raios-X no LNLS foi um difratômetro de 2 círculos. A configuração utilizada consistiu de:

- Fendas Primárias
- Monocromador de duplo cristal (Si 111)
- Câmara de Ionização para monitoração do feixe direto
- Porta amostra (com uma única possibilidade de movimento)
- Detector de Cintilação.

Devido às restritas possibilidades de movimento que se podia ter na amostra, o alinhamento foi realizado utilizando duas reflexões: 400 e 200 e mais um dispositivo que permitia mais um movimento na amostra, realizado manualmente. Nestas medidas não se teve controle térmico. Na manipulação dos dados do LNLS, não se realizou a normalização de monitores. Devido a pouca intensidade, comparada com o ESRF não se pode medir os segundos harmônicos da CDW nem os picos relacionados a SDW. A energia utilizada foi de 10keV.

Resultados

Preliminarmente, mostraremos varreduras no espaço recíproco, direção (0 0 L) das amostras de Cr, Cr 0,2% V e Cr 0,18% Re. O que deve-se observar nestas medidas são as reflexões dos planos (0 0 2), as ondas de densidade de spin (SDW), as ondas de densidade de carga (CDW) e a segunda harmônica da CDW (ou quarta harmônica da SDW), como ilustramos na figura 4.1. Na figura, Q é o vetor de onda da onda de densidade de spin, e vale

$$Q = 1 - \delta$$

onde δ é o parâmetro de incomensurabilidade.

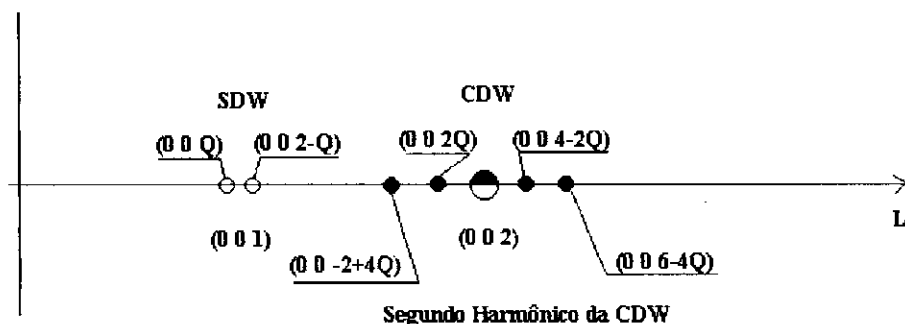


Fig. 4.1. Representação do espaço recíproco na direção L dos picos relacionados à reflexão $(0\ 0\ 2)$ a onda de densidade de spin (SDW), onda de densidade de carga (CDW) e sua segunda harmônica.

Para a realização das varreduras no espaço recíproco no ESRF, primeiramente precisou-se ter amostras bem orientadas (sendo que todas as amostras analisadas possuíam uma superfície orientada na direção $\langle 100 \rangle$). Em seguida, realizou-se a procura de reflexões de modo a estabelecer uma referência para que pudessem ser realizadas varreduras no espaço recíproco. As reflexões utilizadas para este alinhamento foram a (002) , (013) e a (004) . Na sequência, selecionou-se uma região do cristal que apresentasse melhor qualidade (sendo realizado rocking-curves para análise da mosaicidade das diversas regiões analisadas). Em seguida, com as referências estabelecidas, realizou-se a procura pelas reflexões das ondas de densidade de spin e de carga. Uma vez encontradas, um alinhamento mais refinado era realizado de modo a otimizar a intensidade da reflexão. Este alinhamento consistia de rocking-curves, varreduras θ - 2θ , varreduras em 2θ (otimizando a posição do detector), varreduras em φ e em χ . Finalmente, com todas estas condições estabelecidas, eram realizadas as varreduras no espaço recíproco.

A figura 4.2 apresenta uma varredura no espaço recíproco na direção $(0\ 0\ L)$, passando pelas reflexões das SDW, pelos segundo harmônicos da CDW, pela CDW e pela reflexão $(0\ 0\ 2)$, realizada à energia de 5,8keV, temperatura de 140K para o Cr, realizado no ESRF. Observe uma diferença de intensidade entre os picos referentes a SDW, a CDW e aos segundo harmônicos, que serão discutidos mais adiante.

A figura 4.3 apresenta a mesma varredura (direção $(0\ 0\ L)$) abrangendo uma faixa maior, para energia de 13,04keV e temperatura de 140K para o Cr 0,2% V, realizado no ESRF. Observe que não se consegue observar os picos relacionados a SDW devido ao aparecimento de duas bandas extremamente largas, denominados de “ridges” cuja origem

provém de efeitos de refletividade da superfície do material. A diferença de intensidade dos picos satélites de CDW pode ser observada.

A figura 4.4 apresenta a mesma varredura, sobre a mesma amostra (Cr 0,2% V), utilizando-se uma energia de 5,8keV (abaixo da borda de absorção do Cr) e temperatura de 140K, realizado no ESRF. Observe uma diminuição de “ridges” (ou bandas difusas) e o aparecimento dos picos da SDW.

A figura 4.5 apresenta a varredura na direção (0 0 L) para amostra de Cr 0,18% Re, a uma energia de 10keV e uma temperatura de 298K aproximadamente, realizado no LNLS. Não são observados os picos procedentes da SDW nem os segundo harmônicos, como já explicado. Observe que para esta amostra, a diferença de intensidade entre os satélites da CDW são bem acentuados.

O eixo das varreduras em L de todos os gráficos apresentados neste capítulo é dado em unidades do espaço recíproco (r.l.u., reciprocal lattice units).

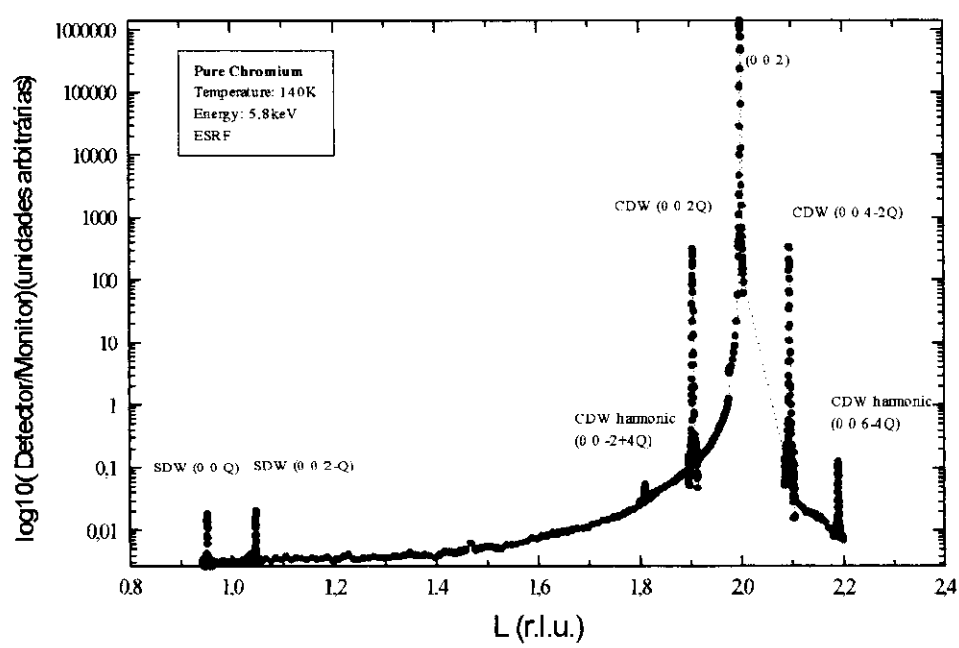


Fig. 4.2.: Gráfico da varredura em (0 0 L) no Cr para energia de 5,80keV a 140K

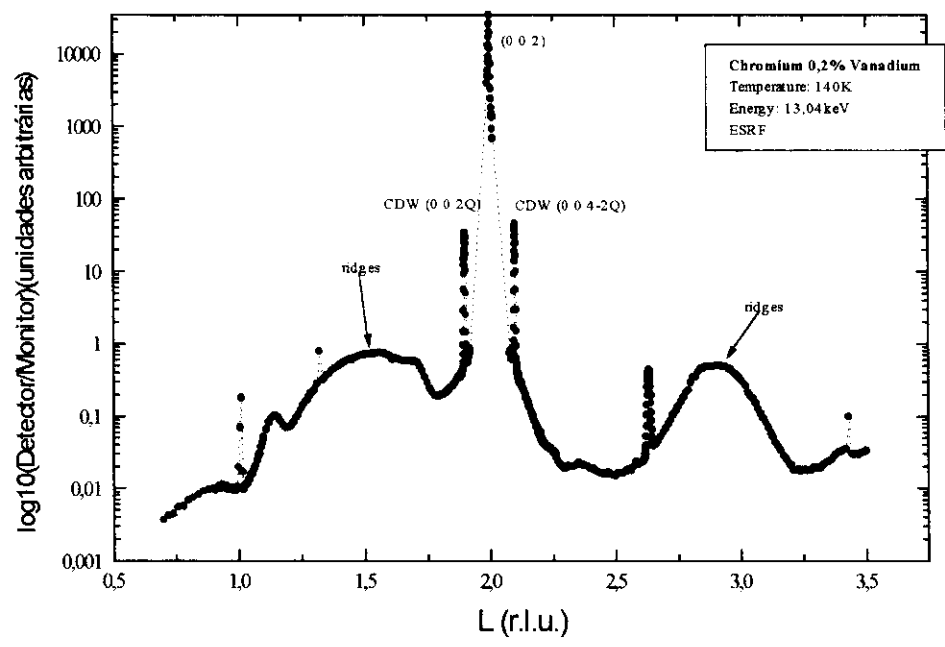


Fig. 4.3. Varredura em L de uma amostra de Cr 0,2% V, a energia de 13,04keV e temperatura de 140K.
Observe o aparecimento de “ridges” (bandas difusas).

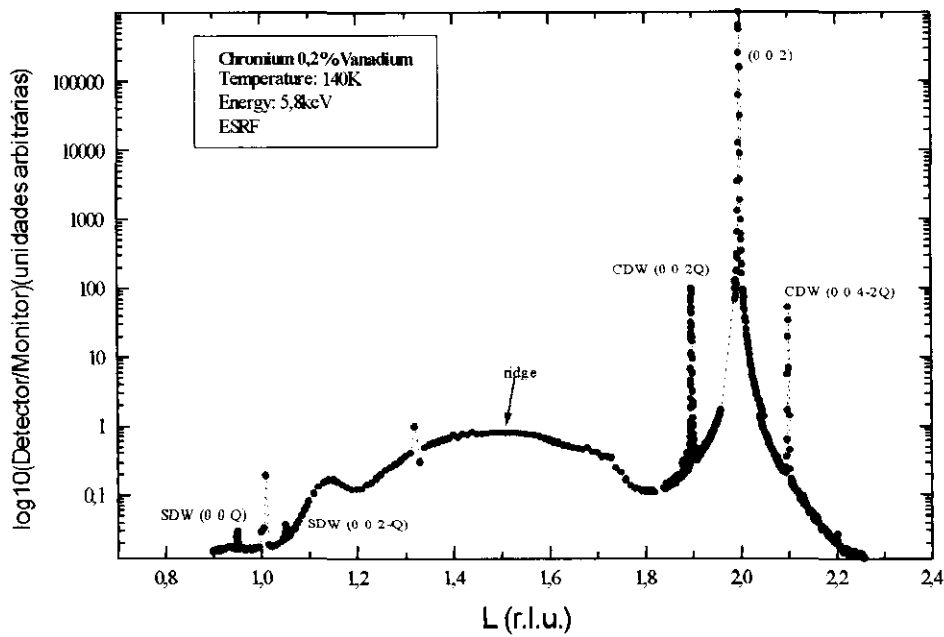


Fig. 4.4. Varredura em L , a energia de 5,8keV e temperatura de 140K em Cr 0,2% V. Observe a diminuição de “ridges” (bandas difusas) e o aparecimento das SDW.

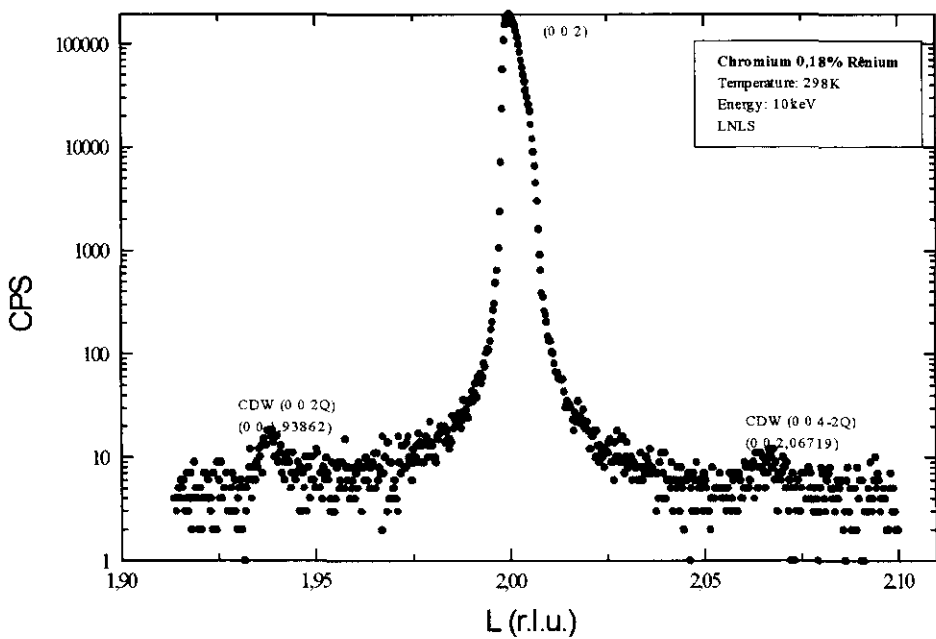


Fig. 4.5. Varredura em L , energia de 10keV e temperatura de 298K para Cr 0,18% Re.

A caracterização destes picos satélites pode ser feita por meio de varreduras no espaço recíproco ao longo das direções H, K e L. Varreduras nos picos relativos a CDW e a SDW serão apresentadas.

Na figura 4.6 apresenta-se as varreduras da CDW (0,0,2Q) ao longo das três direções utilizando-se energia de 13,04 keV à temperatura de 147K.

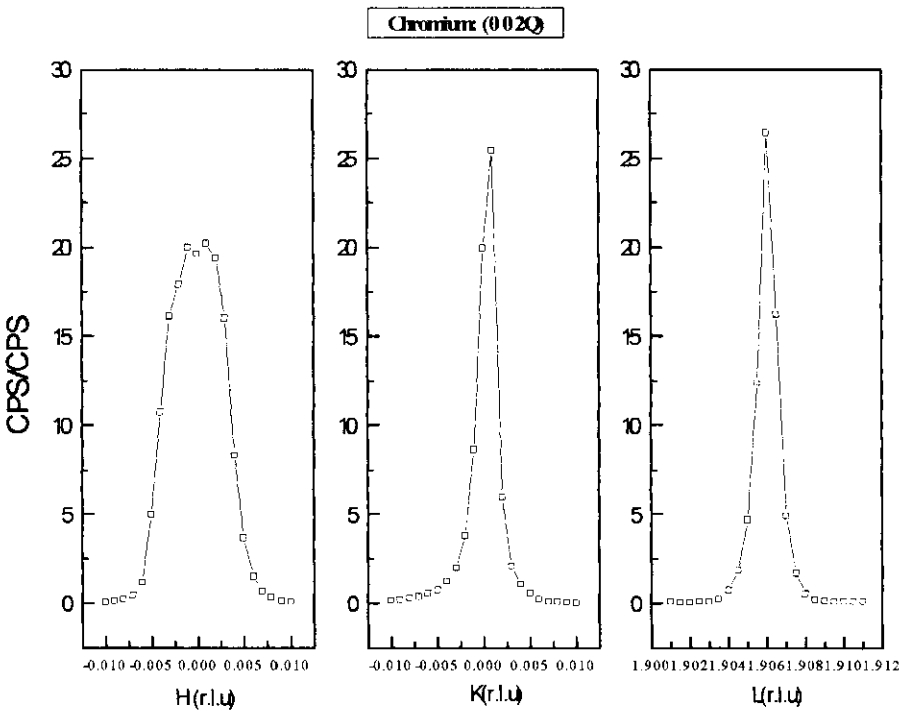


Fig. 4.6 Varreduras do pico da CDW (0,0,2Q) ao longo das três direções.

O resultado do ajuste destas curvas por gaussianas ou lorentzianas quadradas que melhor se ajustam aos resultados experimentais é mostrado na tabela 4.1.

Varredura	Fitting	Área	Posição	Largura a meia altura	Erro da Área	Erro da largura a meia altura
H	Gaussiana	0,166642	-6,06028e-5	0,006021	0,0039376	1,6491e-4
K	Lorentziana quadrada	0,06791228	5,795516e-4	0,0015593	0,002713	8,9745e-5
L	Lorentziana quadrada	0,03464556	1,90616614	8,3497e-4	0,0016614	5,39336e-5

Tabela 4.1. Resultado dos ajustes das curvas para a CDW (0,0,2Q).

Na figura 4.7, realizaram-se as mesmas varreduras, nas mesmas condições anteriores, mas para a reflexão (0,0,4-2Q) CDW.

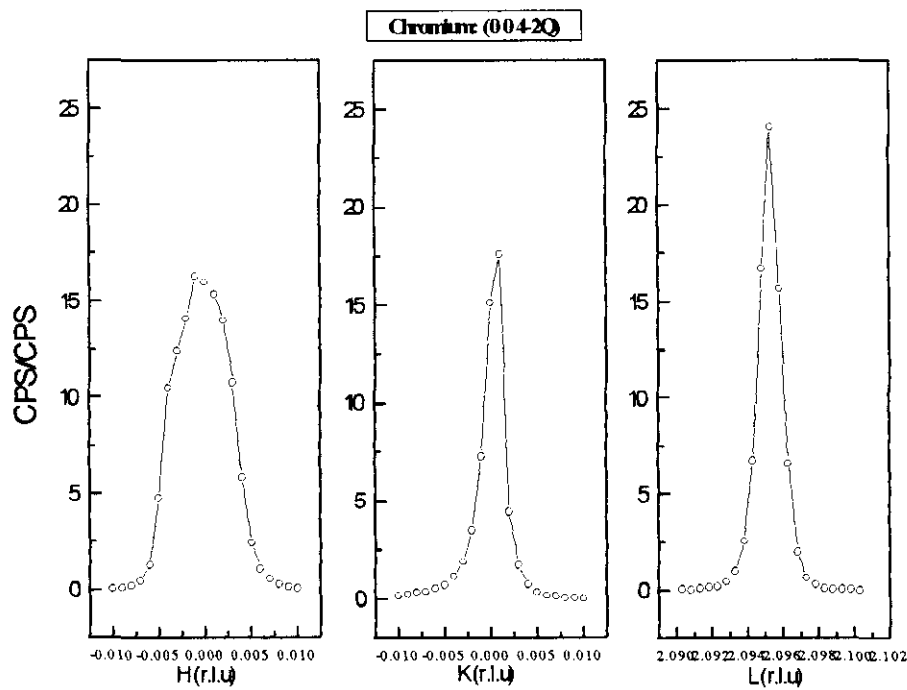


Fig. 4.7. Varreduras do pico da CDW (0,0,4-2Q) ao longo das três direções.

O resultado do ajuste destas curvas por gaussianas ou lorentzianas quadradas que melhor se ajustam aos resultados experimentais é mostrado na tabela 4.2.

Varredura	Fitting	Área	Posição	Largura a meia altura	Erro da Área	Erro da largura a meia altura
H	Gaussiana	0,129891	-3,13589e-4	0,006024	0,0038808	2,0862e-4
K	Lorentziana quadrada	0,05255391	4,975912e-4	0,0017591	0,0023274	1,07112e-4
L	Lorentziana quadrada	0,03889488	2,09522774	0,0010197	8,89245e-4	2,99052e-5

Tabela 4.2. Resultado dos ajustes das curvas para a CDW (0,0,4-2Q).

Na sequência apresentamos a comparação entre os picos $(0,0,2Q)$ e $(0,0,4-2Q)$. Em todas as direções é observada uma diferença entre as intensidades dos picos da CDW. Este fenômeno, que será melhor abordado no capítulo V, é um provável indicio da coexistência de ondas de densidade de carga (CDW) e ondas de deformação (SW).

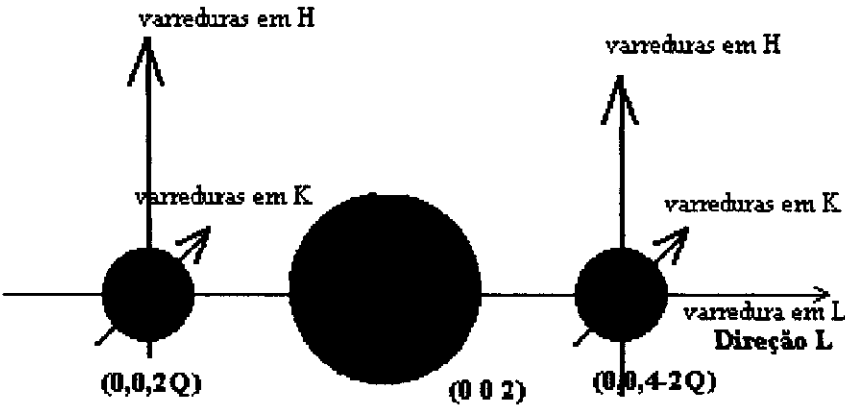


Fig. 4.8. Esquema de varreduras realizadas nos picos da CDW.

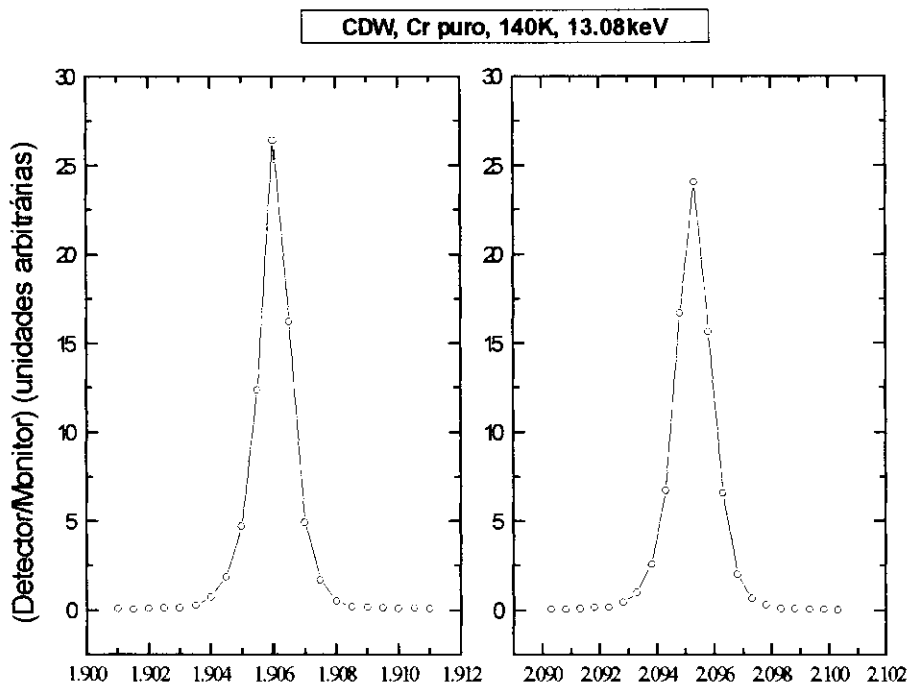


Fig. 4.9. Comparação dos picos da CDW: $(0,0,2Q)$ e $(0,0,4-2Q)$ ao longo da direção L.

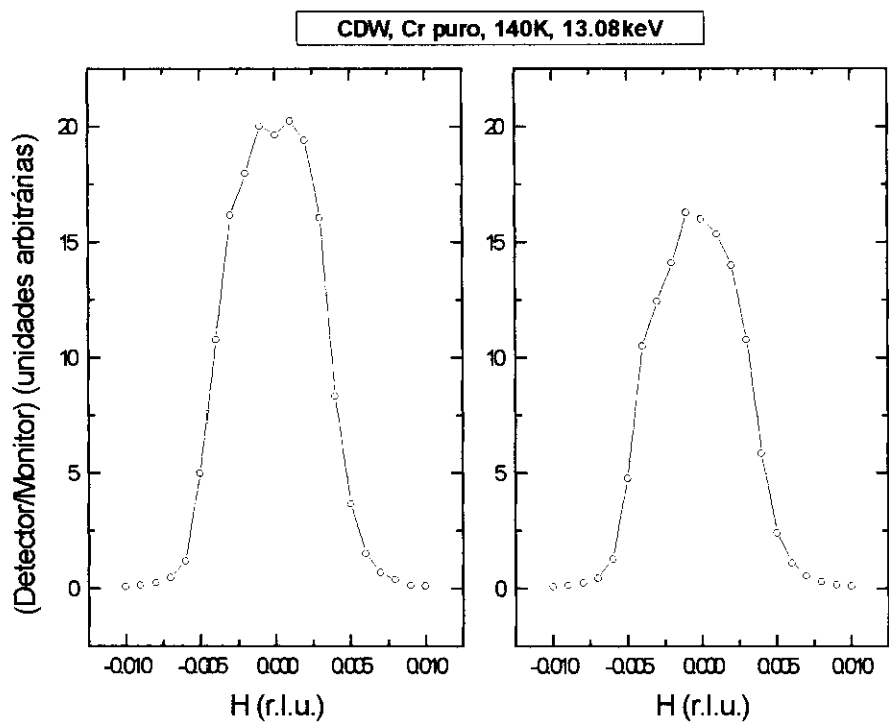


Fig. 4.10. Varreduras das CDW : (0,0,2Q) e (0,0,4-2Q) na direção H.

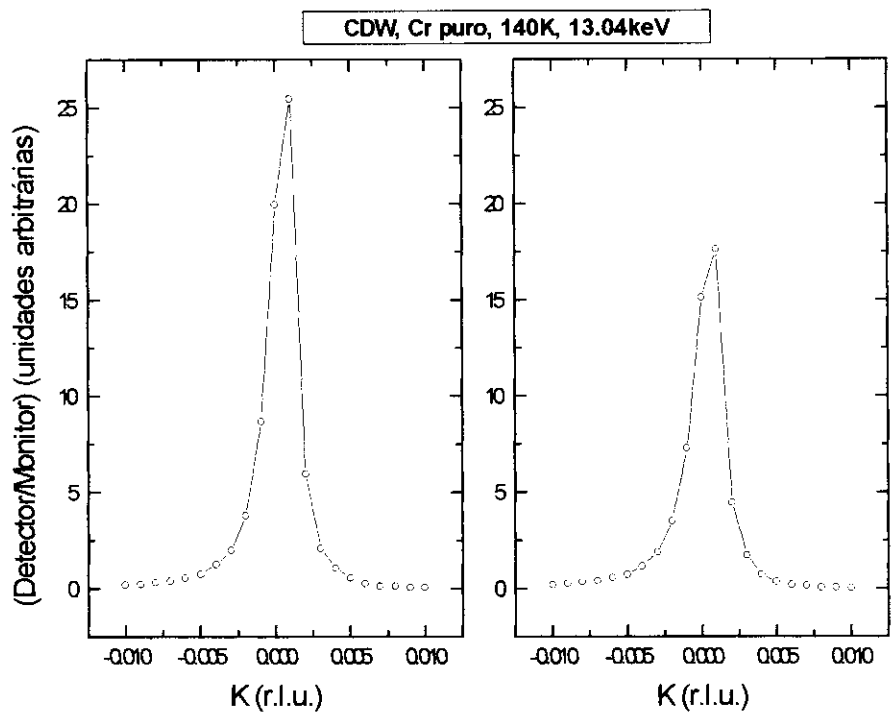


Fig. 4.11. Varreduras da CDW: (0,0,2Q) e (0,0,4-2Q) na direção K.

Na tabela abaixo mostramos uma comparação entre as relações entre as intensidades integradas de cada um dos picos da CDW, realizadas em cada uma das três varreduras apresentadas.

	Varredura em L	Varredura em H	Varredura em K
Melhor Fitting	Lorentziana Quadrada	Gaussiana	Lorentziana
Razão entre Intensidades	1,33	0,773	0,7776
Integradas $\left(\frac{I_{4-2Q}}{I_{2Q}}\right)$			

Tabela 4.3. Tabela comparativa entre as varreduras H, K e L, das razões entre intensidades integradas.

Apesar de graficamente, os picos da CDW apresentarem a mesma diferença em intensidade nas três varreduras, observou-se que a razão entre estas intensidades se mostrou diferente para a varredura em L.

Na figura 4.12. apresentamos as varreduras dos picos (0,0,Q) relacionados a SDW, à temperatura de 140K e energia de 5,8 keV.

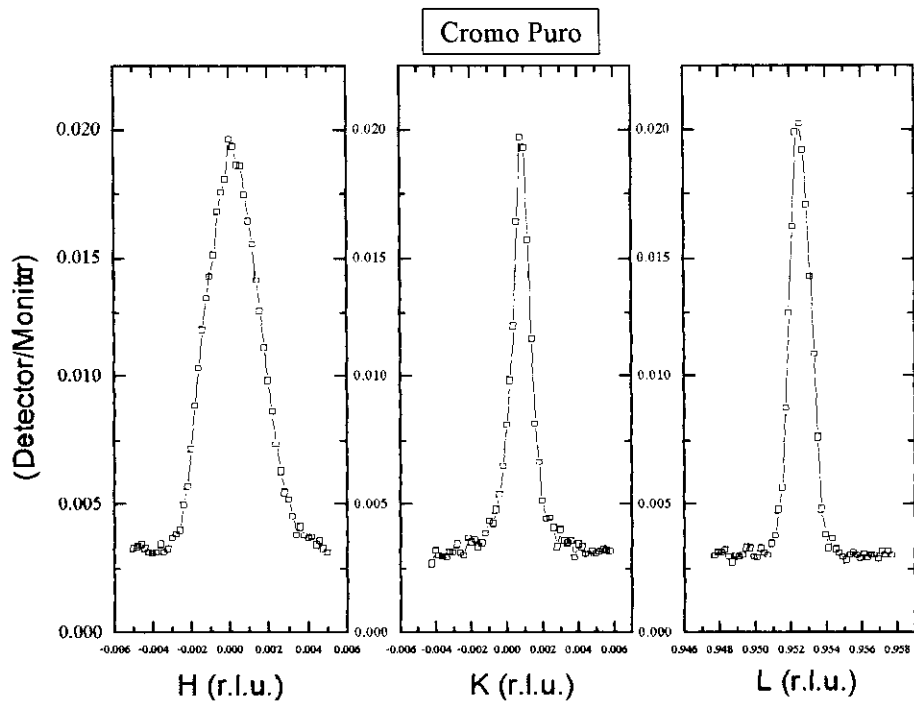


Fig. 4.12. Varreduras do pico da SDW (0,0,Q) ao longo das três direções.

O resultado do ajuste destas curvas por gaussianas ou lorentzianas quadradas que melhor se ajustam aos resultados experimentais é mostrado na tabela 4.4.

Varredura	Fitting	Área	Posição	Largura a meia altura	Erro da Área	Erro da largura a meia altura
H	Gaussiana	5,446e-5	1,94781e-4	0,0026876	8,0359e-7	3,3562e-5
K	Lorentziana quadrada	2,3818e-5	8,55048e-4	9,20411e-4	4,50553e-7	2,2562e-5
L	Lorentziana quadrada	3,39177e-5	0,95256	0,0011601	8,7056e-7	3,8586e-5

Tabela 4.4. Resultado dos ajustes das curvas para a SDW (0,0,Q).

O mesmo é observado na figura 4.13. realizados nos picos (0,0,2-Q).

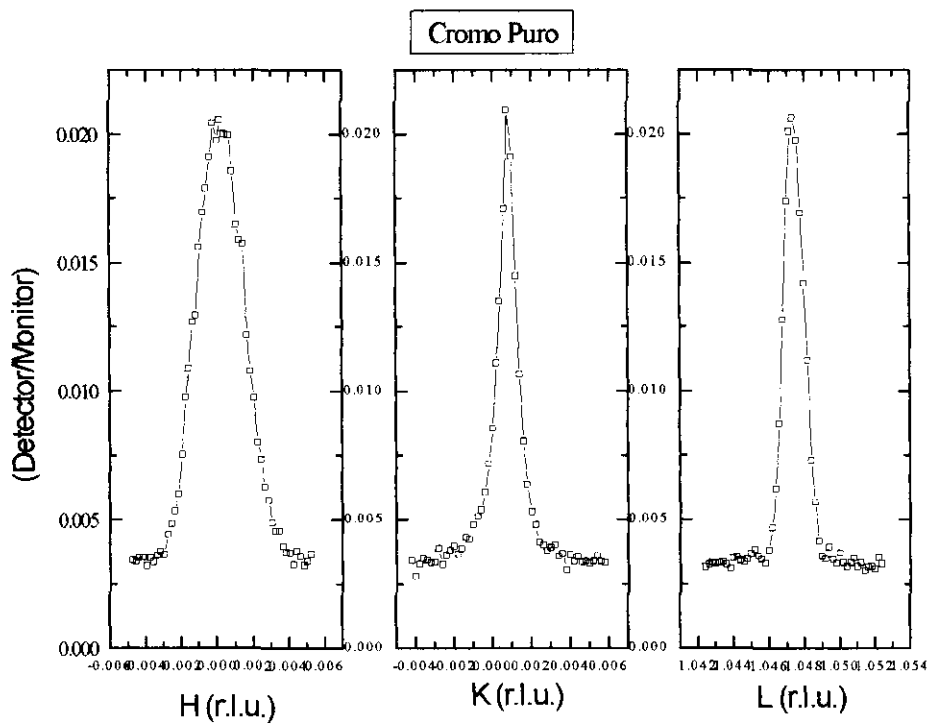


Fig. 4.13. Varreduras do pico da SDW (0,0,2-Q) ao longo das três direções.

O resultado do ajuste destas curvas por gaussianas ou lorentzianas quadradas que melhor se ajustam aos resultados experimentais é mostrado na tabela 4.5.

Varredura	Fitting	Área	Posição	Largura a meia altura	Erro da Área	Erro da largura a meia altura
H	Gaussiana	5,683e-5	2,04455e-4	0,0026194	9,131e-7	3,6009e-5
K	Lorentziana	2,8379e-5	8,25815e-4	0,0010264	5,5627e-7	2,4314e-5
L	Lorentziana quadrada	3,317e-5	1,0474	0,00116	8,8698e-7	4,01975e-5

Tabela 4.5. Resultado dos ajustes das curvas para a SDW (0,0,2-Q).

Apresentamos nos gráficos seguintes uma comparação entre os picos $(0,0,Q)$ e $(0,0,2-Q)$. Novamente, em todas as direções, é observada a diferença em intensidade entre os picos da SDW. Entretanto, o fenômeno observado é menos acentuado além de apresentar um comportamento contrário ao da CDW. Possivelmente esta diferença possa ser devido a energia. No caso anterior, a energia utilizada se encontrava acima da borda de absorção do Cr (energia $E=13,04\text{keV}$), e aqui, foi utilizado uma energia que se encontra abaixo da borda de absorção do mesmo ($5,8\text{keV}$). Para uma melhor confirmação deste fenômeno, seria interessante a realização de uma experiência com variação de energia

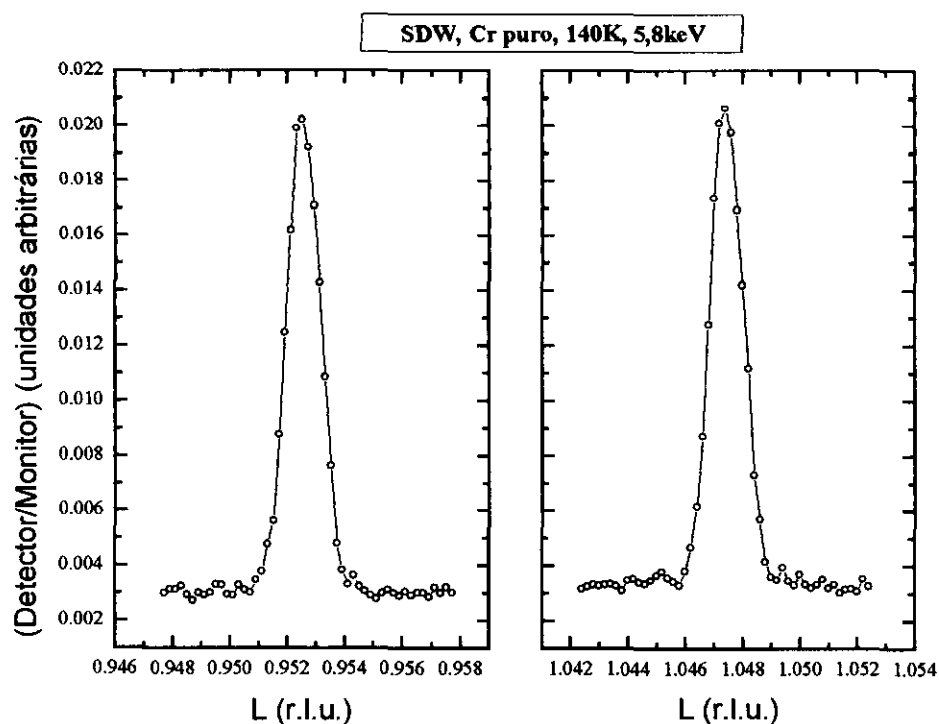


Fig. 4.14. Comparação dos picos da SDW: $(0,0,Q)$ e $(0,0,2-Q)$ ao longo da direção L.

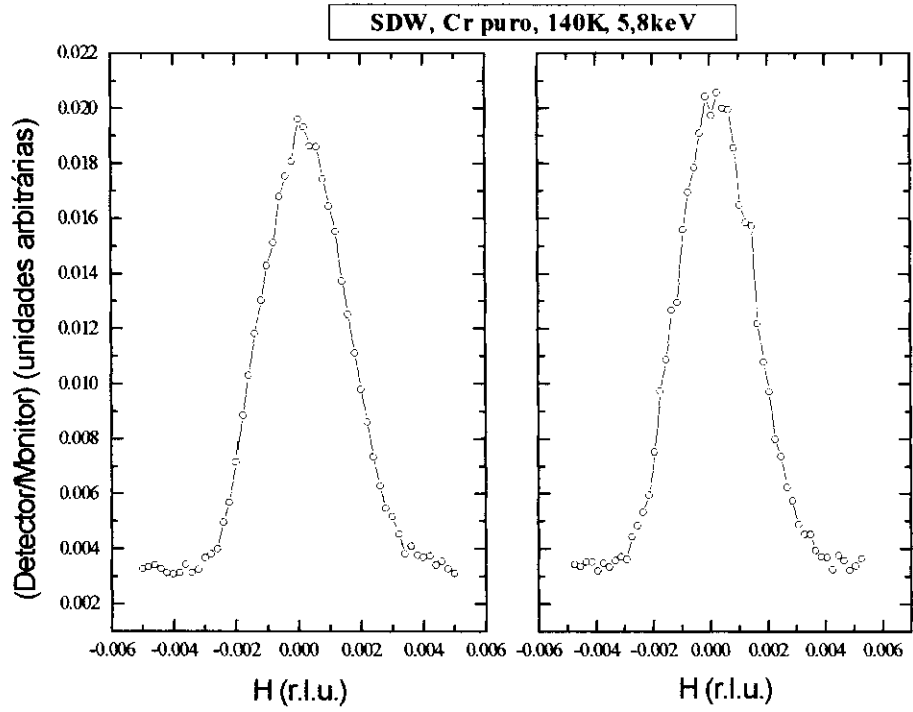


Fig. 4.15. Comparação das SDW: (0,0,Q) e (0,0,2-Q), na direção H.

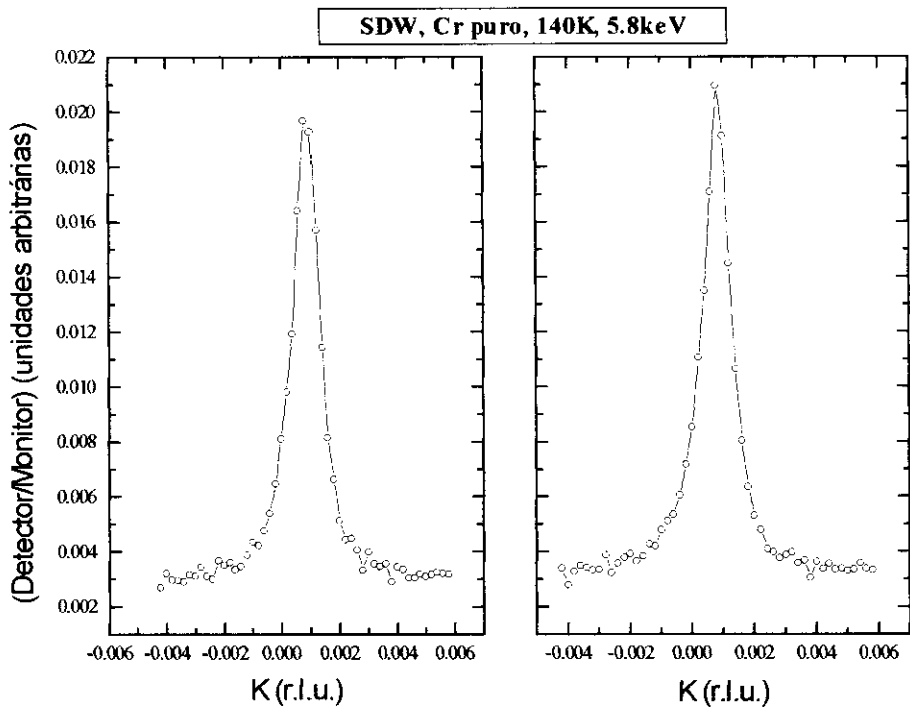


Fig. 4.16. Comparação das SDW (0,0,Q) e (0,0,2-Q) na direção K.

Na tabela abaixo mostramos uma comparação entre as relações entre as intensidades integradas de cada um dos picos da SDW, realizadas nas três varreduras.

	Varredura em L	Varredura em H	Varredura em K
Melhor Fitting	Lorentziana Quadrada	Gaussiana	Lorentziana
Razão entre Intensidades Integradas $\left(\frac{I_{2-Q}}{I_Q}\right)$	0,99	1,048	1,001

Tabela 4.6. Tabela comparativa entre as varreduras H, K e L, das razões entre intensidades integradas.

Como ocorreu na análise das razões dos picos da CDW, aqui observamos que na direção L, a razão entre intensidades integradas é diferente das demais varreduras. Entretanto, bem menos acentuada que no caso da CDW.

Para o Cr 0,2% V, procurou-se analisar as SDW, com energia de 13,04keV, que deveriam aparecer em torno da reflexão (0 ,0, 3), e como se observa na figura 4.17., não consegue-se observar um pico definido na direção L, podendo ser um efeito devido à superfície da amostra.

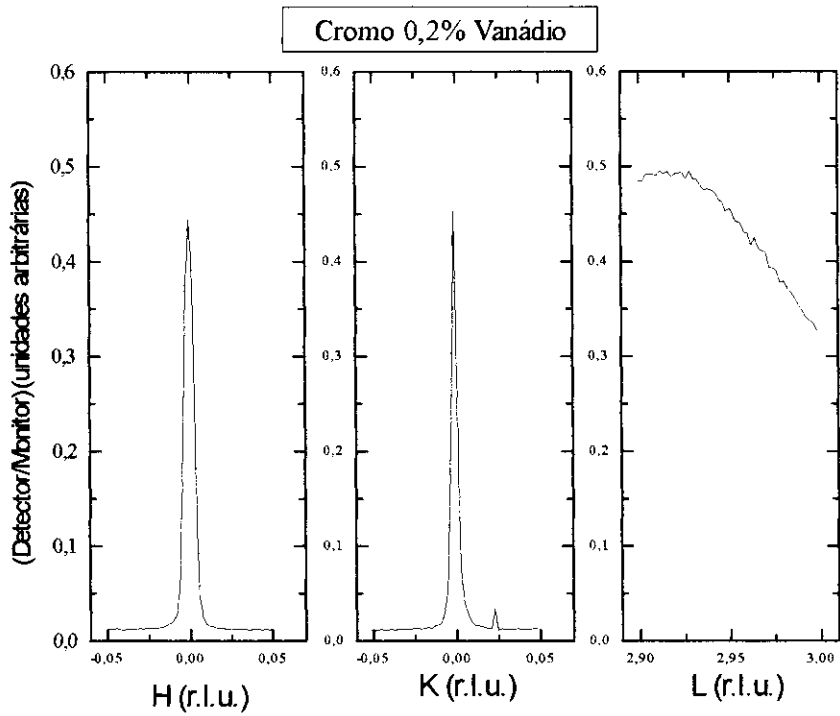


Fig. 4.17. Varreduras no espaço recíproco nas direções H, K e L a energia de 13,04keV, e temperatura de 140K, na direção (0, 0, 2+Q)

O resultado do ajuste destas curvas por gaussianas ou lorentzianas quadradas que melhor se ajustam aos resultados experimentais é mostrado na tabela 4.7.

Varredura	Fitting	Área	Posição	Largura a meia altura	Erro da Área	Erro da largura a meia altura
H	Lorentziana quadrada	0,00364133	-2,9328e-4	0,004902	8,7821e-5	1,5293e-4
K	Lorentziana quadrada	0,00207636	-0,00106138	0,0029771	2,1234e-5	3,586e-5
L	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Tabela 4.7. Resultado dos ajustes das curvas para as ridges (bandas difusas). Observe que na direção L não aparece pico.

O mesmo é observado na figura 4.18.

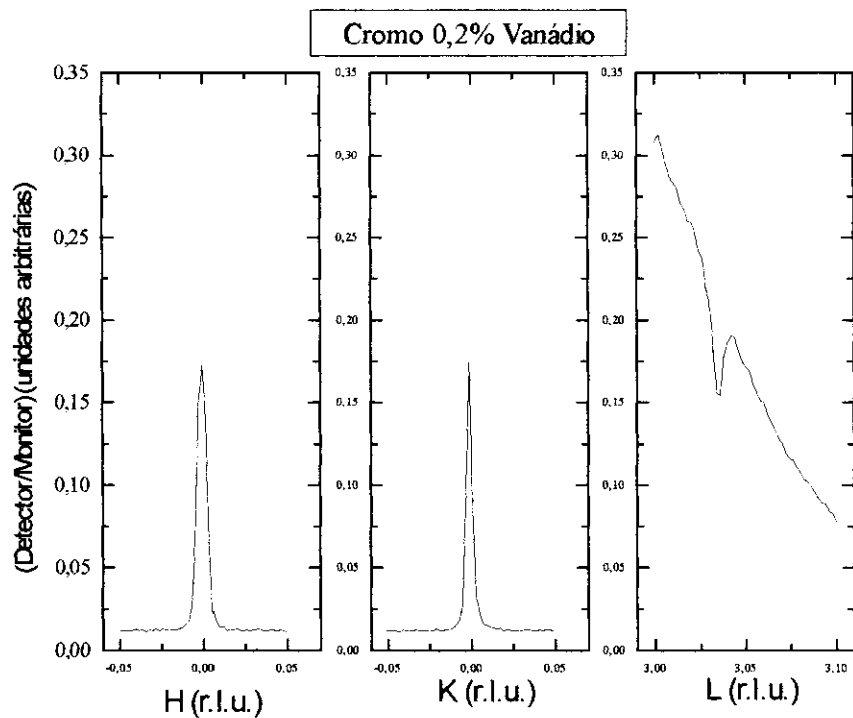


Fig. 4.18. Varredura em H, K e L para a reflexão (0, 0 ,4-Q)

O resultado do ajuste destas curvas por gaussianas ou lorentzianas quadradas que melhor se ajustam aos resultados experimentais é mostrado na tabela 4.8.

Varredura	Fitting	Área	Posição	Largura a meia altura	Erro da Área	Erro da largura a meia altura
H	Lorentziana quadrada	0,0013266	-5,04363e-4	0,0048429	2,7913e-5	1,3158e-4
K	Lorentziana quadrada	7,915e-4	-0,0013249	0,0030686	1,06012e-5	4,8362e-5
L	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Tabela 4.8. Resultado dos ajustes das curvas para ridges (bandas difusas).

Observe que na direção L não aparece pico.

Na sequência apresentamos a comparação entre os picos que surgem na região de ridges (bandas difusas) que aparecem na posição da SDW do Cr 0,2% V, nas posições $(0,0,2+Q)$ e $(0,0,4-Q)$, nas varreduras H e K. O aparecimento destas ridges (bandas difusas), que encobrem os picos magnéticos (SDW) pode ser devido a efeitos de superfície da amostra. Observe que nos picos na região onde aparecem ridges (bandas difusas), nas varreduras H e K, o efeito da diferença nas intensidades dos picos acontece.

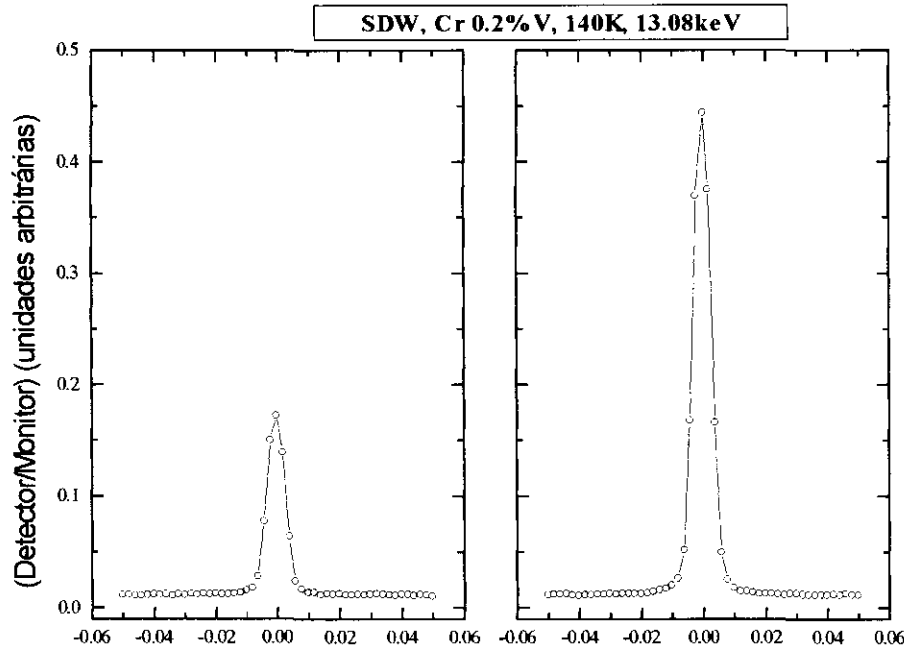


Fig. 4. 19. Comparação entre os picos que aparecem na região de ridges (bandas difusas) na posição das SDW $(0,0,2+Q)$ e $(0,0,4-Q)$ ao longo da direção H.

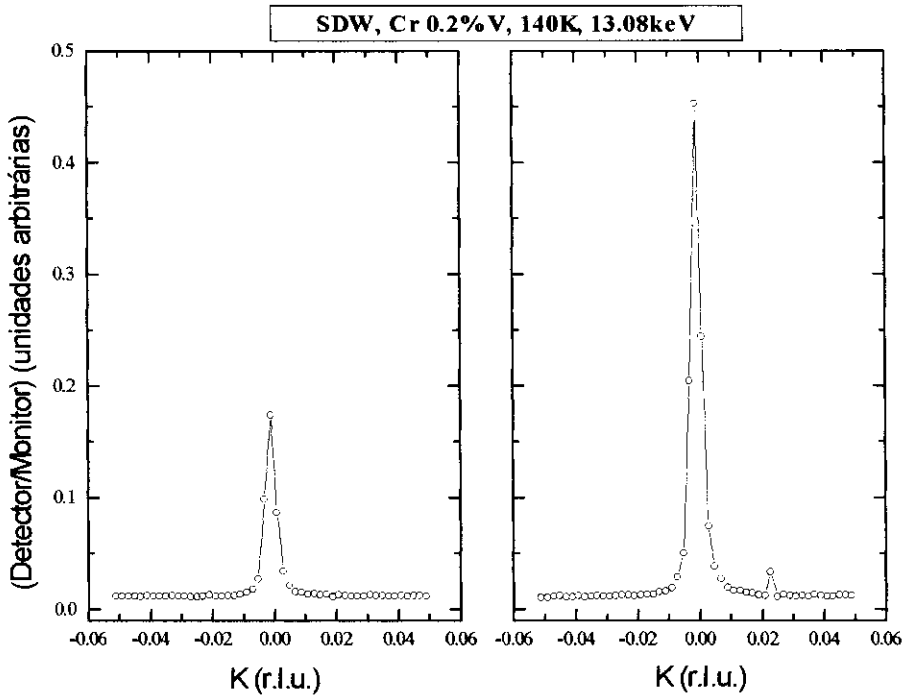


Fig. 4. 20. Comparação entre os picos que aparecem na região de ridges (bandas difusas) na posição das SDW $(0,0,2+Q)$ e $(0,0,4-Q)$ ao longo da direção K.

Nesta mesma amostra, a CDW (0,0,4-2Q) pode ser observada com clareza nas três direções, como mostra a figura 4.21.

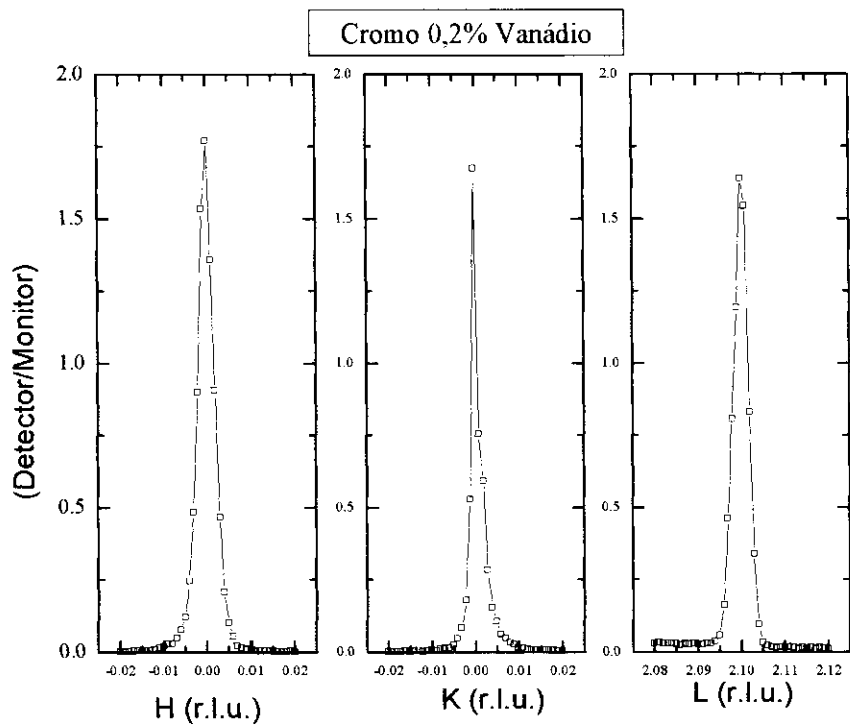


Fig. 4.21. Varreduras do pico da CDW (0,0,4-2Q) ao longo das três direções.

O resultado do ajuste destas curvas por gaussianas ou lorentzianas quadradas que melhor se ajustam aos resultados experimentais é mostrado na tabela 4.9.

Varredura	Fitting	Área	Posição	Largura a meia altura	Erro da Área	Erro da largura a meia altura
H	Lorentziana quadrada	0,00859647	-7,864e-5	0,0030771	6,71398e-5	3,11365e-5
K	Lorentziana quadrada	0,00393608	-1,0749998e-5	0,0015774	2,0773e-4	1,03446e-4
L	Lorentziana quadrada	0,00768498	2,100113008	0,0028652	2,0605e-4	8,1431e-5

Tabela 4.9. Resultado dos ajustes das curvas para as CDW (0,0,2Q).

Para a mesma amostra, a energia de 5,8keV, a SDW aparece bem definida nas três direções como pode se visto nas figuras 4.22. para a SDW, (0,0,Q).

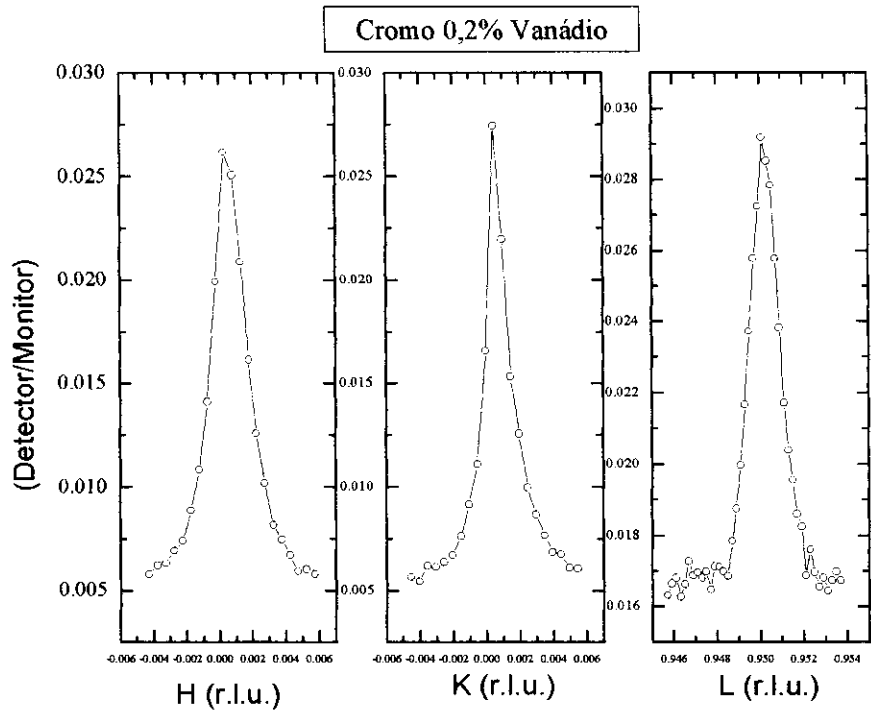


Fig. 4.22. Varreduras do pico da SDW (0,0,Q) ao longo das três direções.

O resultado do ajuste destas curvas por gaussianas ou lorentzianas quadradas que melhor se ajustam aos resultados experimentais é mostrado na tabela 4.10.

Varredura	Fitting	Área	Posição	Largura a meia altura	Erro da Área	Erro da largura a meia altura
H	Lorentziana	8,46713e-5	5,61492e-4	0,002444	3,0194e-6	8,5682e-5
K	Lorentziana	4,94926e-5	6,34087e-4	0,001468	3,31326e-6	1,0686e-4
L	Lorentziana	3,36333e-5	0,950226	0,0015675	3,5868e-6	6,2076e-5

Tabela 4.10. Resultado dos ajustes das curvas para as SDW (0,0,Q).

Apresentamos os gráficos das varreduras nas direções H, K e L para a SDW (0,0,2-Q).

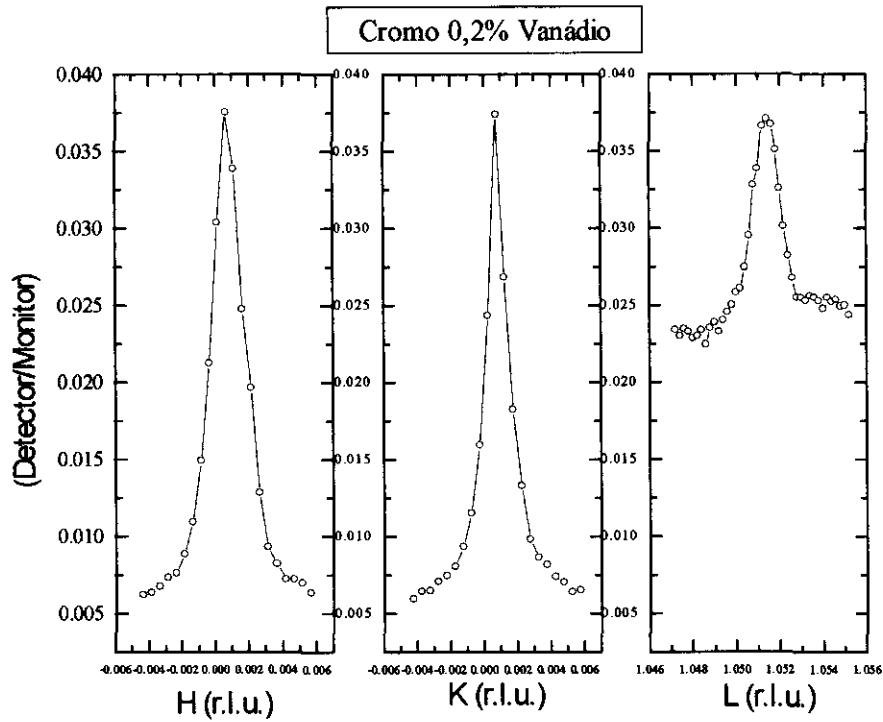


Fig. 4.23. Varredura dos picos da SDW (0,0,2-Q) ao longo das três direções.

O resultado do ajuste destas curvas por gaussianas ou lorentzianas quadradas que melhor se ajustam aos resultados experimentais é mostrado na tabela 4.11.

Varredura	Fitting	Área	Posição	Largura a meia altura	Erro da Área	Erro da largura a meia altura
H	Lorentziana	1,18612e-4	7,50297e-4	0,0022495	3,908e-6	7,49009e-5
K	Lorentziana	6,9536e-5	7,96036e-4	0,0014412	2,2383e-6	4,9512e-5
L	Lorentziana quadrada	2,21587e-5	1,0514328	0,0010532	2,64924e-7	2,8639e-5

Tabela 4.11. Resultado dos ajustes das curvas para as SDW (0,0,2-Q).

Na sequência apresentamos uma comparação entre os picos $(0,0,Q)$ e $(0,0,2+Q)$ para uma amostra de Cr 0,2% V a uma energia de 5,8keV. Observa-se, em todas as direções, uma diferença entre as intensidades integradas estes picos. Como será observado na tabela seguinte, os picos da varredura L não se apresentam muito diferentes, o que pode ser devido a problemas de background. Para as demais varreduras (H e K), este fenômeno de diferença entre picos da SDW, mostra-se bem mais acentuado que para as amostras de Cr puro. Isto pode ser explicado como sendo devido a efeitos de impurezas. Esta discussão é melhor abordada no capítulo VI.

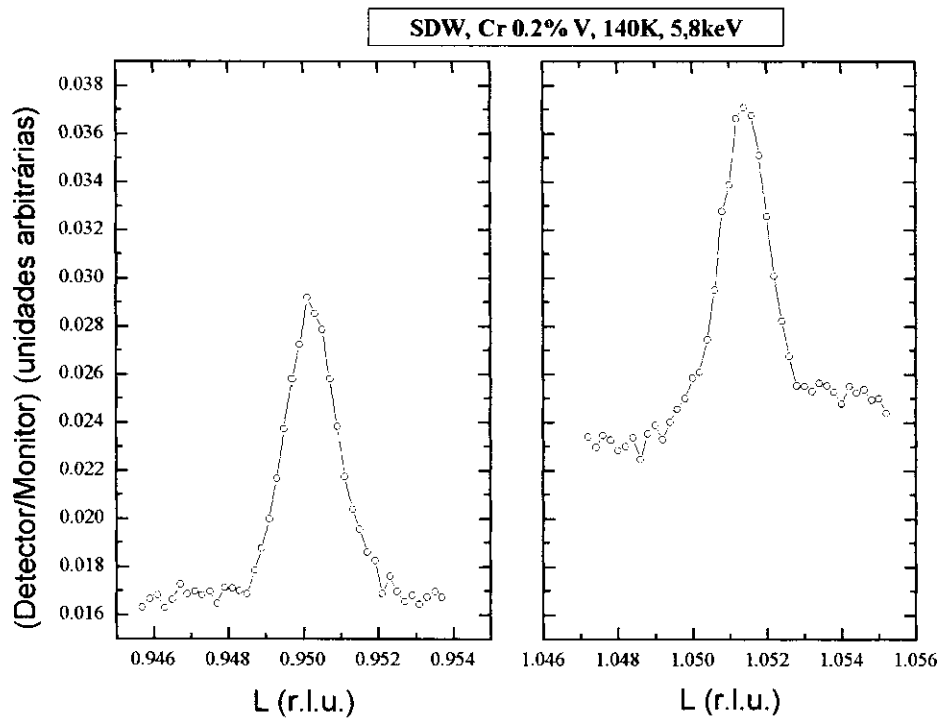


Fig. 4.24. Comparação entre os picos da SDW $(0,0,Q)$ e $(0,0,2-Q)$ na direção L.

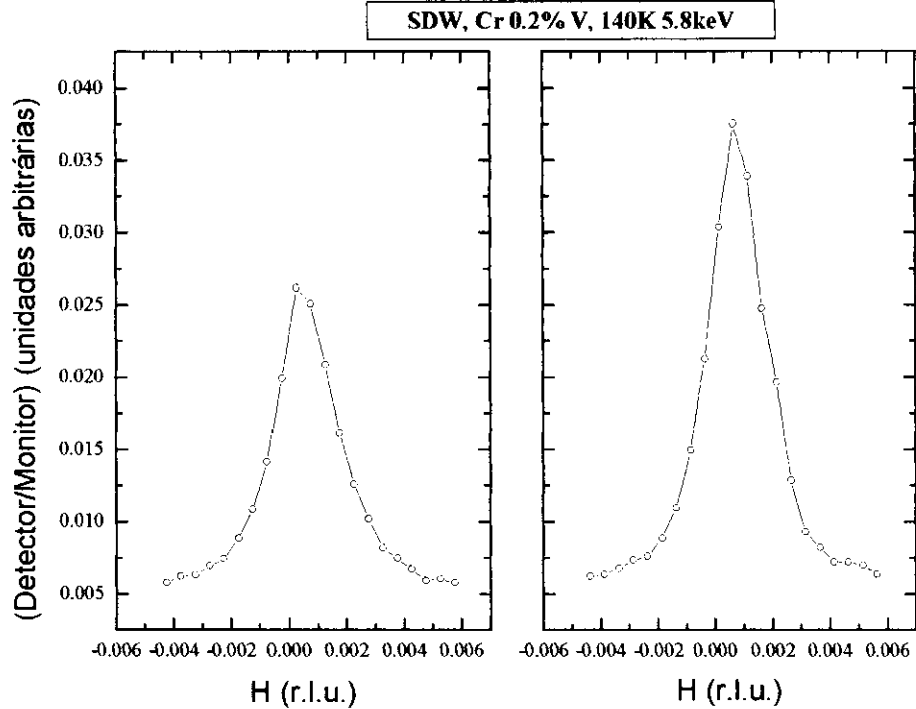


Fig. 4.25. Comparação entre os picos da SDW (0,0,Q) e (0,0,2-Q) na direção H.

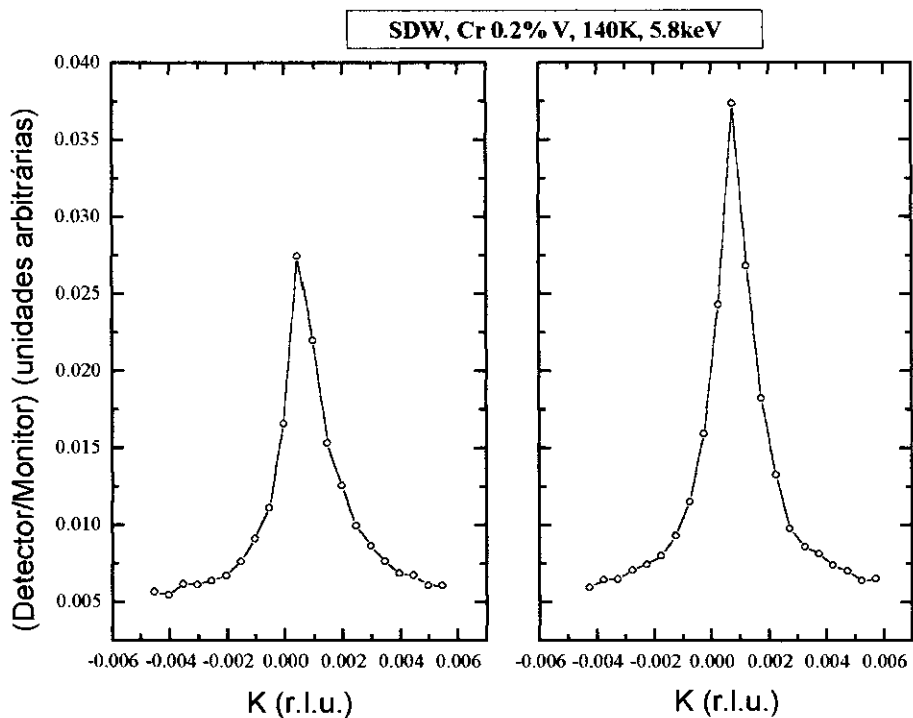


Fig. 4.26. Comparação entre os picos da SDW (0,0,Q) e (0,0,2-Q) na direção K.

Na tabela seguinte apresentamos uma comparação entre as relações das intensidades integradas de cada um dos picos da SDW, realizados nas três varreduras. Observe que na direção L a diferença entre os picos é quase inexistente, e nas demais direções esta diferença apareça acentuada. Isto pode ser devido ao intenso ruído que aparece no pico (0,0,2+Q), mascarando-o.

	Varredura em L	Varredura em H	Varredura em K
Melhor Fitting	Lorentziana Quadrada	Gaussiana	Lorentziana
Razão entre Intensidades	0,996	1,436	1,400
Integradas $\left(\frac{I_{2+Q}}{I_Q}\right)$			

Tabela. 4.12. Tabela comparativa entre as varreduras H,K e L das razões entre as intensidades integradas.

Comprovação do estado Single-Q

Na figura 4.27 mostramos um desenho esquemático de uma representação de um estado multi-Q. No entanto detectou-se que o cromo analisado estava no estado single-Q e portanto os satélites nos eixos H e K foram representados como bolas brancas, para mostrar que não se observou picos nestas direções.

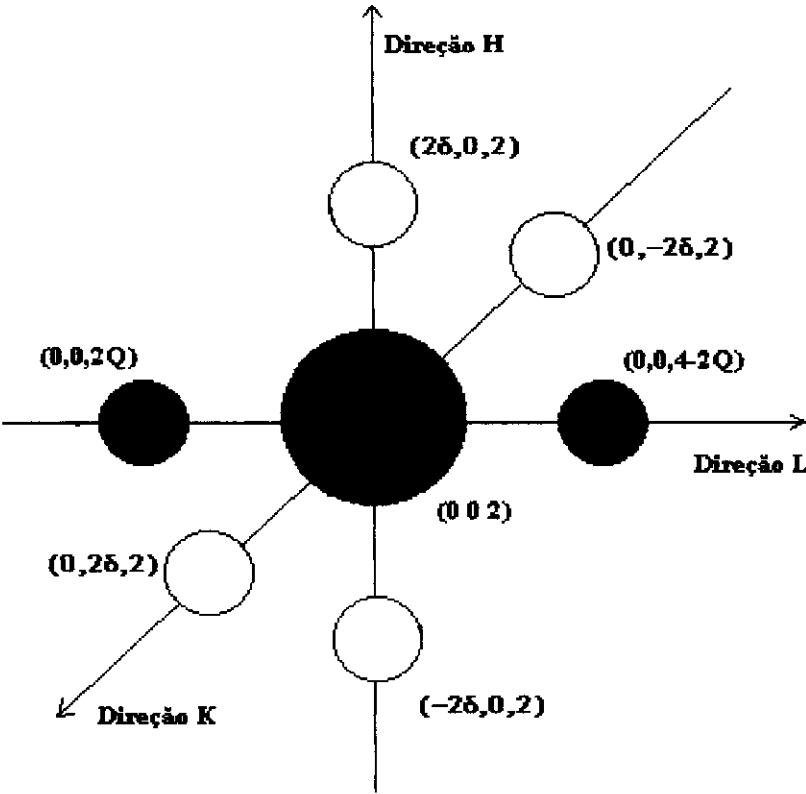


Fig. 4.27. Representação esquemática de um estado multi-Q.

Isto pode ser comprovado observando-se as varreduras nas direções H, K e L para os satélites indicados.

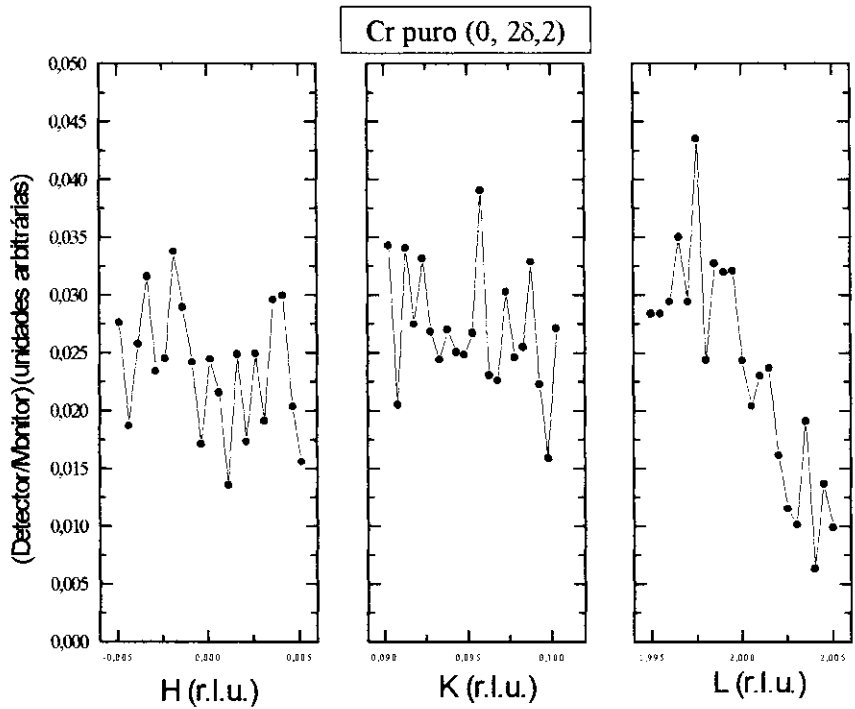


Fig. 4.28. Varreduras nas direções H, K e L do espaço recíproco para a posição (0,2 δ ,2) para a comprovação do estado single-Q.

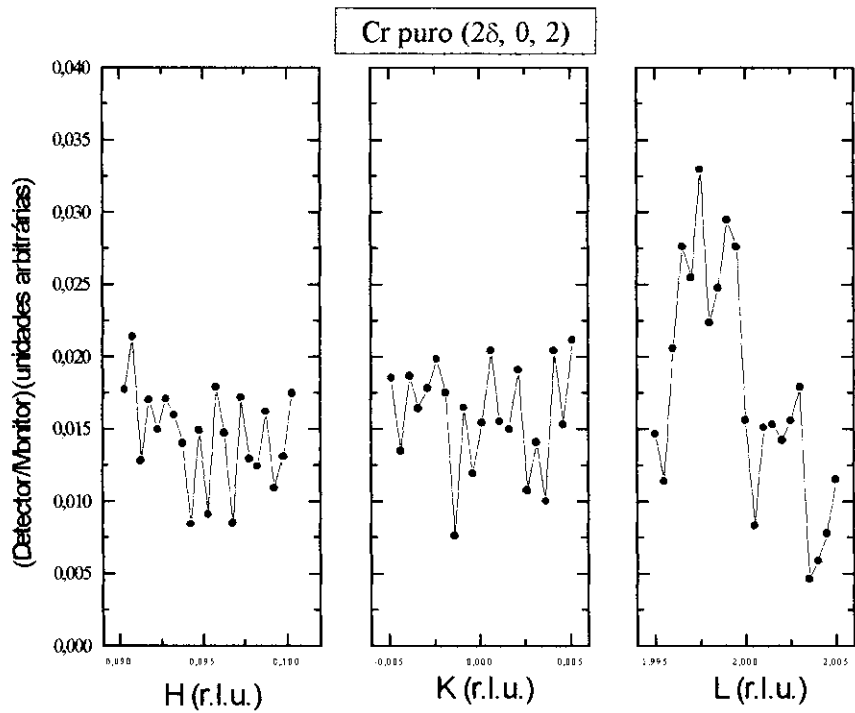


Fig. 4.29. Varreduras nas direções H, K e L do espaço recíproco para a posição (2 δ ,0,2) para a comprovação do estado single-Q.

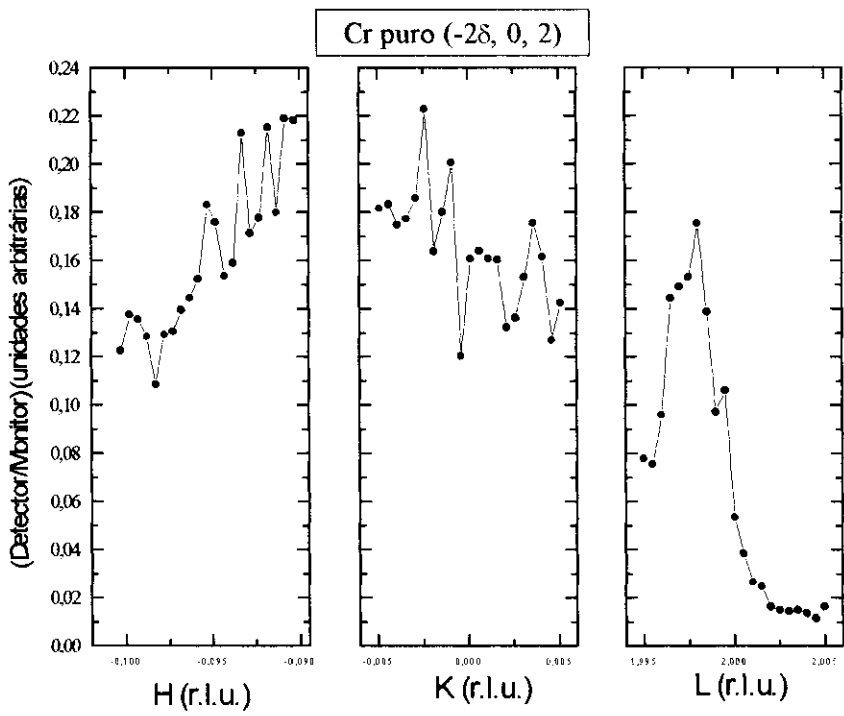


Fig. 4.30. Varreduras nas direções H, K e L do espaço recíproco para a posição $(-2\delta, 0, 2)$ para a comprovação do estado single-Q.

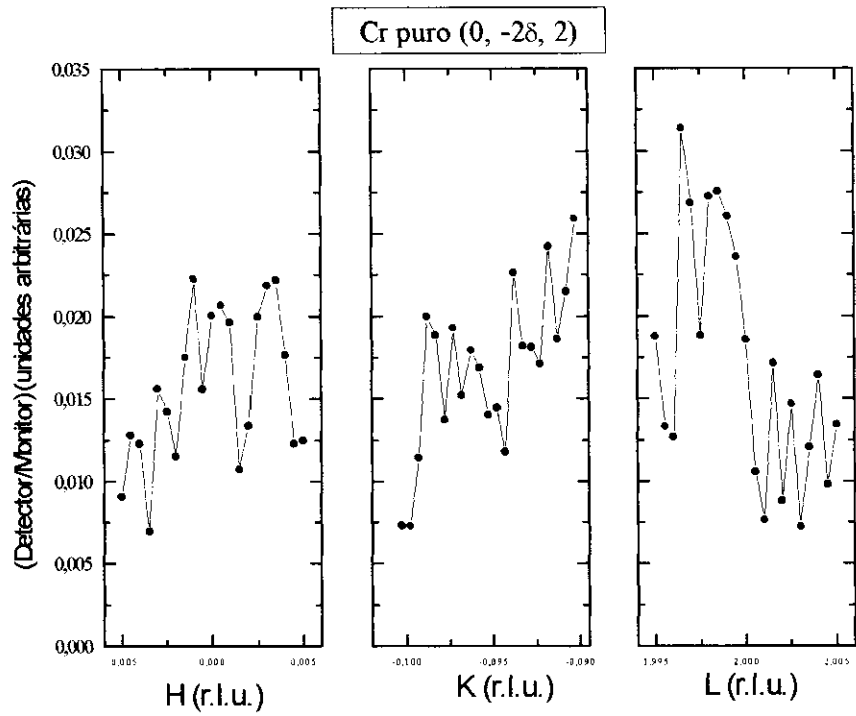


Fig. 4.31. Varreduras nas direções H, K e L do espaço recíproco para a posição (0,-2 δ ,2) para a comprovação do estado single-Q.

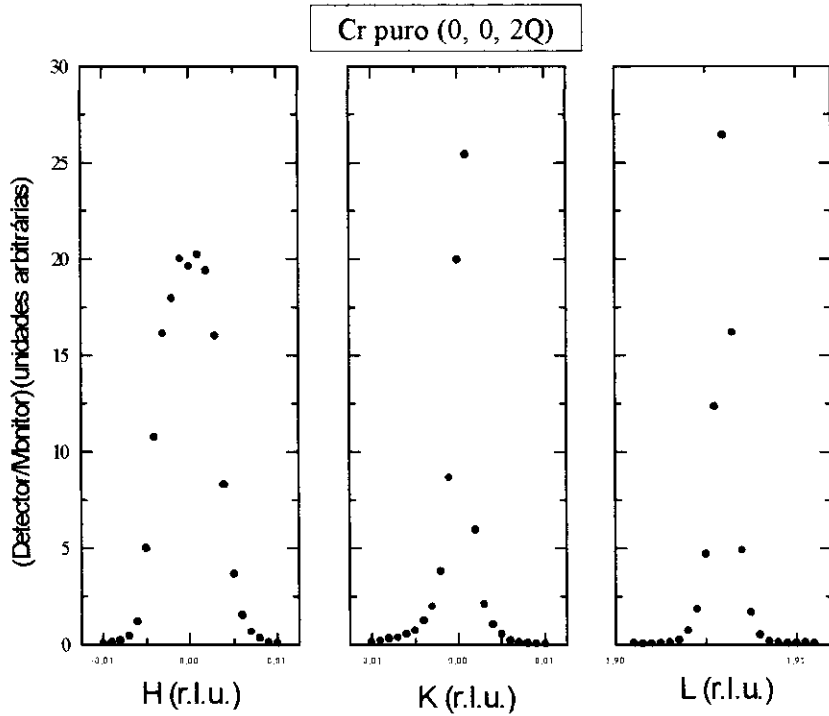


Fig. 4.32. Detecção de pico relacionado a CDW (0,0,2Q), nas três direções, H, K e L.

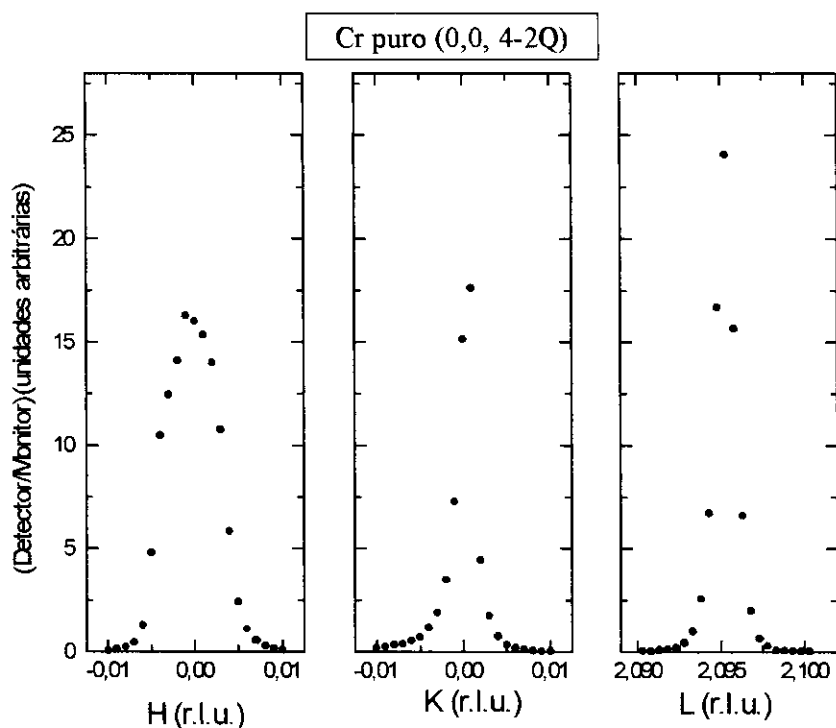


Fig. 4.33. Detecção dos picos da CDW (0,0,4-2Q) na três direções H, K e L.

Ao analisarmos os gráfico anteriores, concluímos que a amostra de Cr puro analisada se encontra no estado single-Q como mostra a figura 4.34., onde os riscos nas posições indicadas, mostram a inexistência de picos.

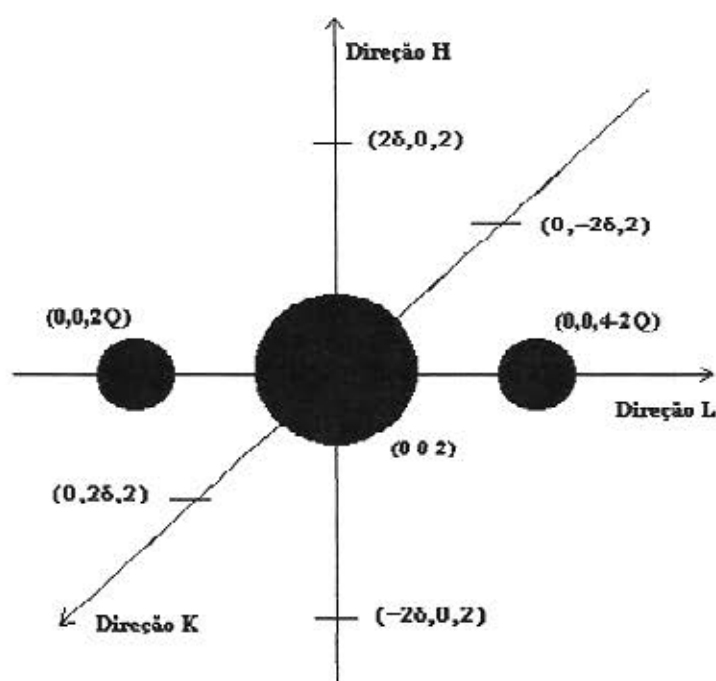


Fig. 4.34. Representação do estado single-Q para o Cr puro.

Este estado de single-Q também é observado para a SDW. A figura 4.35. mostra varreduras nas posições que, para um caso multi-Q, deveriam apresentar picos. No entanto observa-se pico somente na posição $(0, 0, Q)$, o que comprova o estado single-Q.

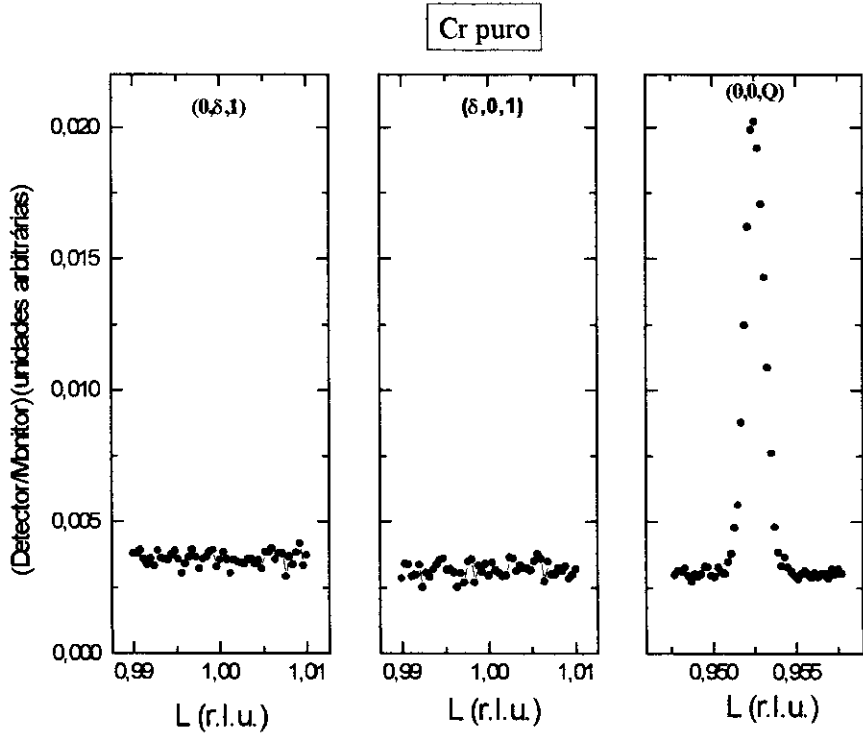


Fig. 4.35. Varreduras na direção L para supostos picos em torno da reflexão $(0,0,1)$, mostrando existir reflexões somente em $(0,0,Q)$.

Na figura 4.36., mostramos o estado single-Q visto em torno da reflexão $(0,0,1)$.

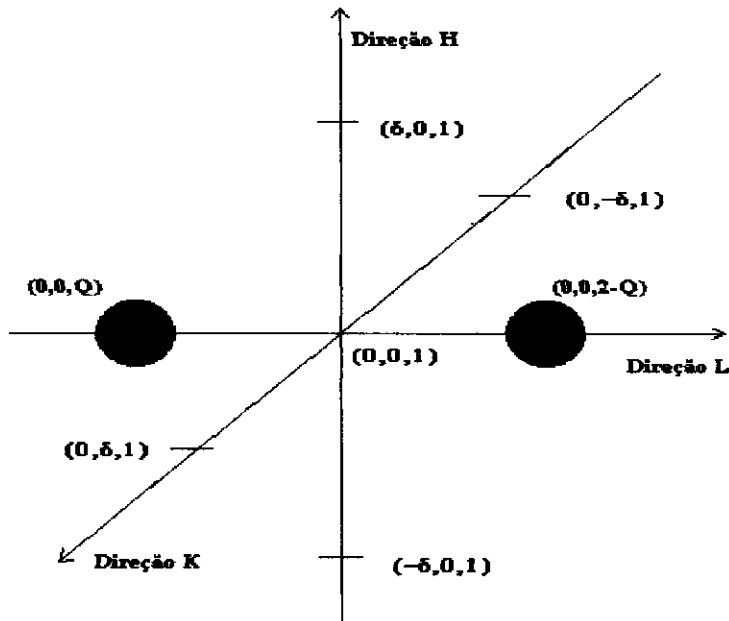


Fig. 4.36. Representação do estado single-Q para a SDW.

Capítulo V

Modelos para a Explicação do Aparecimento dos Satélites relacionados a CDW, SDW e SW.

Como descrito em mais detalhes na literatura [CULLITY,1979] , a interação de raios-X (ou nêutrons) com um sólido cristalino pode ser descrito através do fator de estrutura. Esta quantidade física contém a informação da capacidade de espalhamento dos átomos no cristal (por meio do fator de forma ou fator de espalhamento atômico) e de sua estrutura cristalina (fator de estrutura geométrico).

Para o cálculo do fator de forma para o cromo pode-se escrever uma expressão analítica da seguinte forma:

$$f\left(\frac{\text{sen } \theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i \frac{\text{sen}^2 \theta}{\lambda^2}\right) + c$$

a qual fornece um excelente ajuste para curvas do fator de forma. O cálculo para os parâmetros que aparecem na expressão, dependendo do átomo analisado, pode ser obtido das funções de onda da teoria de Hartree-Fock não relativísticas e relativísticas ou pelas funções de onda da teoria de Dirac-Slater. No caso abordado neste trabalho, o cromo, os coeficientes foram obtidos das funções de Hartree-Fock relativísticas. Assim, os parâmetros utilizados nesta expressão analítica foram os apresentados na tabela 5.1.:

Coefficiente	Valor
a ₁	10,6406
b ₁	6,10380
a ₂	7,35370
b ₂	0,39200
a ₃	3,32400
b ₃	20,2626
a ₄	1,49220
b ₄	98,7399
c	1,18320

Tabela 5.1. Tabela de coeficientes para o cálculo do fator de forma do Cr.

A curva obtida para a expressão citada é mostrada na figura 5.1.

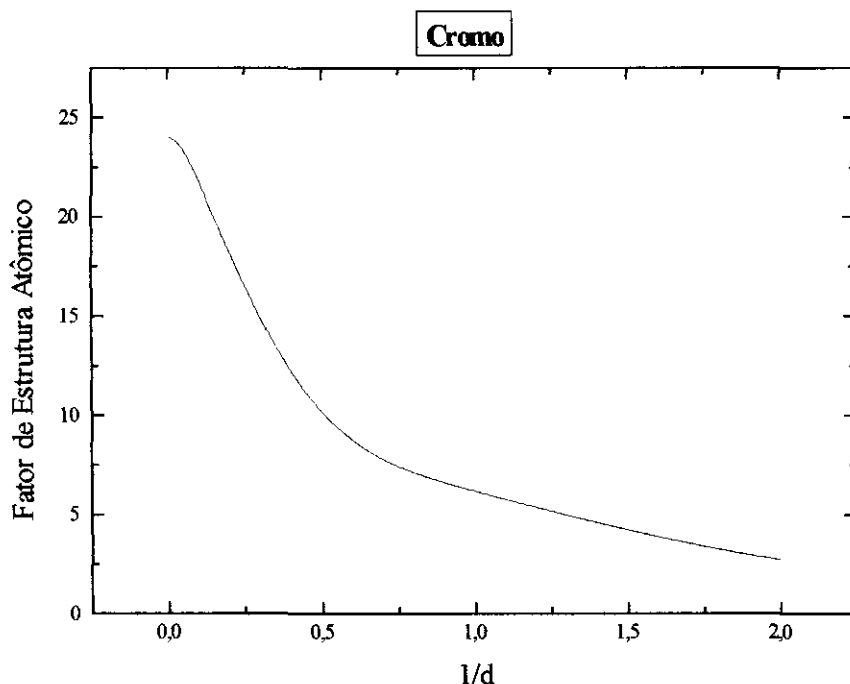


Fig. 5.1. Gráfico do Fator de Estrutura Atômico para o Cromo.

O fator de estrutura geométrico leva em conta a estrutura cristalina do material e o arranjo dos átomos. Para o caso do cromo, como tratado em capítulos anteriores, sua estrutura é cúbica de corpo centrado.

O caso da difração por cristais metálicos que possuem elétrons itinerantes organizados em ondas de densidade de carga e de spin e que apresentam ondas de deformação como é o caso do cromo deve ser analisado com mais cuidado.

Neste caso o fator de estrutura geométrico deve levar em conta estas periodicidades adicionais que podem contribuir na amplitude (parte real) como na fase (parte imaginária) do fator de estrutura.

Analisaremos agora os diferentes modelos que descrevem cada um destes casos em ordem crescente de complexidade.

Modelo 1: Não considerando a existência da onda de deformação (SW).

Alguns artigos que procuraram explicar o espectro de difração (neste caso utilizando a difração de raios-X), utilizaram modelos em que não se levava em conta o fenômeno da onda de deformação [HILL, 1995]. Segundo este modelo, a onda de densidade de carga (CDW) aparece devido a deformações na rede, e isto causa alterações do fator de estrutura geométrico. Além disso, estas ondas de densidade não aparecem na forma de ondas senoidais perfeitas, mas como uma composição de harmônicos, fornecendo um caráter levemente quadrado ou triangular dependendo do sinal da amplitude das ondas senoidais de ordem superior.

A equação do fator de estrutura atômico pode ser escrita como:

$$f = f_{Cr} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \cdot f_{geométrico}(\vec{R})$$

onde:

- $f_{Cr} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$ é o fator de forma do cromo, que pode ser representado pela expressão analítica descrita anteriormente,
- $f_{geométrico}(\vec{R})$ é o fator de estrutura geométrico.

\vec{R} representa a posição atômica e pode ser expresso pela seguinte equação:

$$\vec{R} = \vec{R}^0 + \vec{\Delta}_2 \sin(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) + \vec{\Delta}_4 \sin(4\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)$$

onde \vec{R}^0 é a posição inicial do átomo e $\vec{\Delta}_2$ e $\vec{\Delta}_4$ são as amplitudes das modulações em fase referentes aos deslocamentos atômicos. O fator de estrutura geométrico poderá ser expresso como:

$$f_{geométrico}(\vec{R}) = \exp(2\pi i \vec{K} \cdot (\vec{R}^0 + \vec{\Delta}_2 \sin(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) + \vec{\Delta}_4 \sin(4\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)))$$

Assim o fator de estrutura completo será:

$$f = f_{Cr} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \cdot \exp(2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}^0) \cdot \exp(2\pi i \vec{K} \cdot \vec{\Delta}_2 \sin(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)) \cdot \exp(2\pi i \vec{K} \cdot \vec{\Delta}_4 \sin(4\vec{Q} \cdot \vec{R}^0))$$

Sabendo-se que:

$$\exp(iA \sin(\omega t)) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(A) \exp(n\omega t)$$

podemos reescrever o fator de estrutura como:

$$f = f_{Cr} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \cdot \exp(2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}^0) \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(2\pi i \vec{K} \cdot \vec{\Delta}_2) \exp(in2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(2\pi i \vec{K} \cdot \vec{\Delta}_4) \exp(in4\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)$$

Ao compararmos com os dados experimentais, observa-se que este modelo não explica as diferenças em intensidades que aparecem nos picos relacionados com as ondas de densidade de carga (CDW) e nos segundos harmônicos relacionados a elas, como observamos na figura 5.2. Isto se deve a desconsideração da influência das ondas de deformação (SW). A alteração feita no fator de estrutura geométrico, aqui considerada de onda de densidade de carga, em muitos artigos é considerada de onda de deformação, sendo que a CDW apareceria como sendo um termo somado no fator de forma.

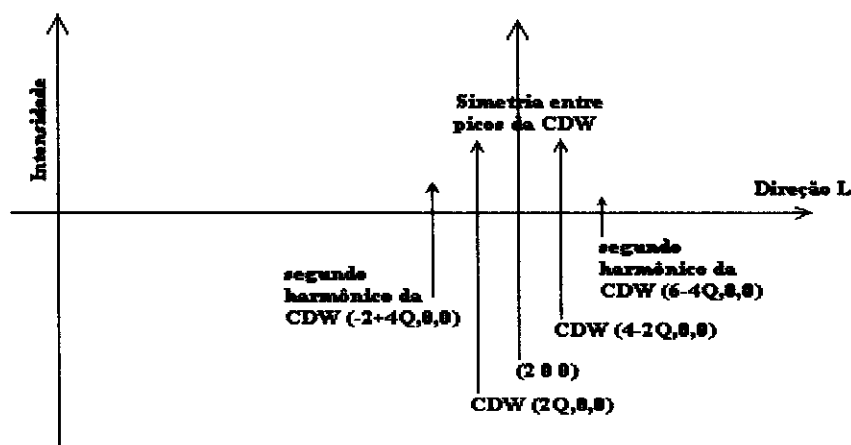


Fig. 5.2. Representação do difratograma de acordo com o modelo proposto por Hill.

Modelo 2: Não considerando harmônicos produzidos pelas ondas de densidade de carga (CDW)

Alguns artigos [TSUNODA, 1995] utilizam modelos que consideram efeitos de ondas de densidade de carga e ondas de deformação, sendo que produzem alterações nas fórmulas dos fatores de forma e de estrutura geométrica respectivamente. Entretanto, neste modelo considera-se a forma de ambas as ondas como sendo perfeitamente senoidais, sendo que somente as modulações em fase (relacionadas às ondas de deformação) seriam responsáveis pelo aparecimento de harmônicos.

O termo de fator de forma é escrito como:

$$f_{forma} = f_{Cr} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) + \sigma \cdot \cos(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)$$

onde σ é a amplitude da onda de densidade de carga.

O termo relacionado ao fator de estrutura geométrico será escrito como:

$$f_{geometric}(\vec{R}) = \exp \left(2\pi i \vec{K} \cdot (\vec{R}^0 + \vec{\Delta} \sin(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)) \right)$$

onde $\vec{\Delta}$ é o deslocamento máximo da posição atômica. A expressão geral pode ser escrita como:

$$f = \left(f_{Cr} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) + \sigma \cdot \cos(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) \right) \cdot \exp \left(2\pi i \vec{K} \cdot (\vec{R}^0 + \vec{\Delta} \cdot \sin(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)) \right)$$

$$f = \left(f_{Cr} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) + \sigma \cdot \cos(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) \right) \cdot \exp(2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}^0) \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(2\pi \vec{K} \cdot \vec{\Delta}) \cdot \exp(in2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)$$

Fazendo-se a transformada de Fourier da expressão anterior podemos concluir que este modelo põe em evidência a assimetria em relação aos picos relacionados às ondas de densidade de carga, mas considera a CDW perfeitamente senoidal, além de explicar o aparecimento dos harmônicos como decorrentes unicamente das ondas de deformação. O difratograma esperado é apresentado na figura 5.3.

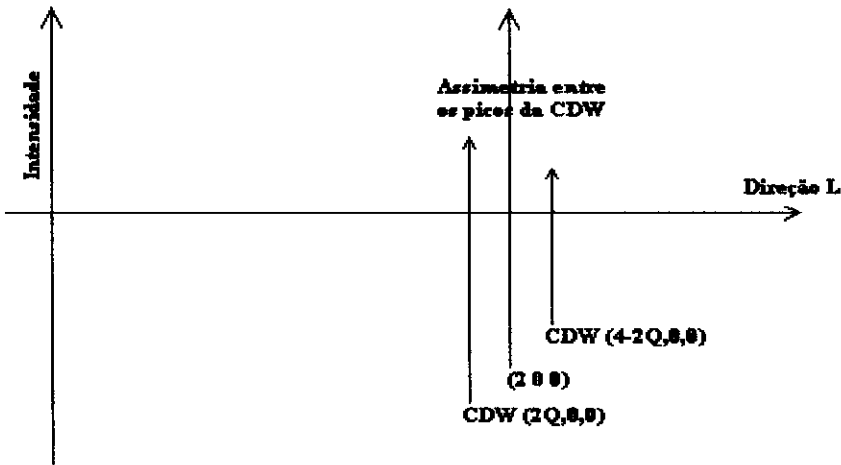


Fig. 5.3. Esquemas dos picos da CDW e do pico nuclear segundo modelo proposto por Tsunoda.

Modelo 3: Análise da forma da onda de densidade de spin, a partir de dados obtidos por difração de nêutrons, considerando a influência de ondas de deformação.

Alguns artigos [IIDA, 1981a],[IIDA,1981b] relacionados à difração de nêutrons propõem modelos que explicam o aparecimento de terceiros harmônicos das ondas de densidade de spin (SDW) no espectro de difração. Para isso, consideram-se duas proposições:

A primeira consiste no modelo de spin rígido, onde considera-se que as ondas de densidade de spin (SDW) não são afetadas pelas ondas de deformação (SW). O fator de forma para estas ondas terá a seguinte expressão:

$$f = S_1 \cos(\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) + S_3 \cos(3\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)$$

onde S_1 é a amplitude da componente fundamental e S_3 é a amplitude da terceira harmônica da onda de densidade de spin (SDW). O fator de estrutura geométrico relacionado ao aparecimento das ondas de deformação são escritos como:

$$f_{\text{geometric}}(\vec{R}) = \exp\left(2\pi i \vec{K} \cdot (\vec{R}^0 + \vec{\Delta} \sin(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0))\right)$$

Assim obtemos:

$$f = \left(S_1 \cdot \cos(\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) + S_3 \cdot \cos(3\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)\right) \cdot \exp\left(2\pi i \vec{K} \cdot (\vec{R}^0 + \vec{\Delta} \cdot \sin(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0))\right)$$

$$f = \left(S_1 \cdot \cos(\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) + S_3 \cdot \cos(3\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)\right) \cdot \exp\left(2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}^0\right) \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(2\pi \vec{K} \cdot \vec{\Delta}) \cdot \exp(in 2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)$$

A segunda proposta consiste num modelo de spin deformável, onde a onda de densidade de spin (SDW) é afetada pela onda de deformação (SW). O fator de forma será então escrito como:

$$f = S_1 \cos(\vec{Q} \cdot (\vec{R}^0 + \vec{\Delta} \sin(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0))) + S_3 \cos(3\vec{Q} \cdot (\vec{R}^0 + \vec{\Delta} \sin(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)))$$

E assim obtemos:

$$f = \left(S_1 \cos(\vec{Q} \cdot (\vec{R}^0 + \vec{\Delta} \sin(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0))) + S_3 \cos(3\vec{Q} \cdot (\vec{R}^0 + \vec{\Delta} \sin(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)))\right) \cdot \exp\left(2\pi i \vec{K} \cdot (\vec{R}^0 + \vec{\Delta} \sin(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0))\right)$$

$$f = \left(S_1 \cos(\vec{Q} \cdot (\vec{R}^0 + \vec{\Delta} \sin(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0))) + S_3 \cos(3\vec{Q} \cdot (\vec{R}^0 + \vec{\Delta} \sin(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)))\right) \cdot \exp\left(2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}^0\right) \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(2\pi \vec{K} \cdot \vec{\Delta}) \exp(in 2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)$$

Percebeu-se que comparando-se com resultados experimentais ambas as propostas explicam o aparecimento dos segundos harmônicos (não tendo relação com a onda de densidade de carga) e terceiros harmônicos da onda de densidade de carga. O difratograma,

que é válido para ambos os modelos, de spin rígido e de spin deformável é apresentado na figura 5.4.

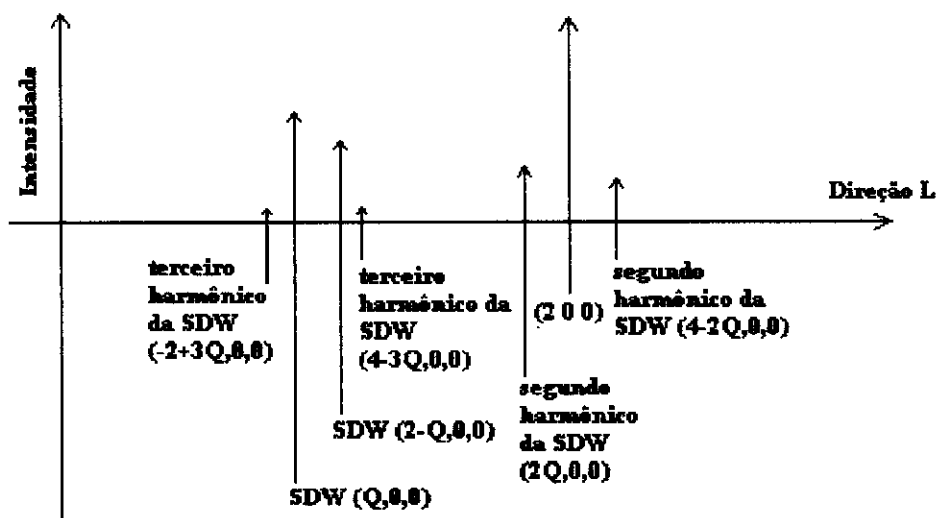


Fig. 5.4. Esquema dos picos da SDW e seus harmônicos e do pico 200 para o modelo proposto por Iida *et al.* [IIDA, 1981a].

Além disso, foi observado que a forma da onda de densidade de spin apresentava-se quadrada, acentuando-se dependendo do tipo de dopante e de sua porcentagem. No cromo dopado com manganês a terceira harmônica aparecia mais acentuada do que no cromo puro, apresentando desta maneira um formato mais quadrado, e no cromo dopado com vanádio observou-se o contrário.

Modelo Proposto: Considerando as assimetrias dos picos das ondas de densidade de carga (CDW) e o aparecimento do quarto harmônico ocasionado por ambas as ondas.

Observando-se os modelos anteriores e os dados experimentais aqui apresentados dos dados obtidos no ESRF, percebe-se a necessidade de um modelo mais completo. Numa primeira análise, propomos uma alteração no fator de forma com o acréscimo de um termo relacionado ao aparecimento de um quarto harmônico. A fórmula será:

$$f_{forma} = f_{Cr} \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda} \right) + \sigma_2 \cdot \cos(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) + \sigma_4 \cdot \cos(4\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)$$

Esta fórmula vale para o caso de uma onda de densidade de carga não influenciada pela onda de deformação. Neste caso, o fator de estrutura geométrico será:

$$f_{\text{geométrico}}(\vec{R}) = \exp\left(2\pi i \vec{K} \cdot \left(\vec{R}^0 + \vec{\Delta}_2 \sin(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) + \vec{\Delta}_4 \sin(4\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)\right)\right)$$

E assim teremos:

$$\begin{aligned} f &= \left(f_{\text{cr}} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) + \sigma_2 \cdot \cos(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) + \sigma_4 \cdot \cos(4\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) \right) \cdot \\ &\cdot \exp\left(2\pi i \vec{K} \cdot \left(\vec{R}^0 + \vec{\Delta}_2 \sin(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) + \vec{\Delta}_4 \sin(4\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)\right)\right) \\ f &= \left(f_{\text{cr}} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) + \sigma_2 \cdot \cos(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) + \sigma_4 \cdot \cos(4\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) \right) \cdot \\ &\cdot \exp(2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}^0) \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(2\pi \vec{K} \cdot \vec{\Delta}_2) \exp(in 2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(2\pi \vec{K} \cdot \vec{\Delta}_4) \exp(in 4\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) \end{aligned}$$

Para uma onda de densidade de carga influenciada pela onda de deformação teremos o seguinte fator de estrutura atômico:

$$\begin{aligned} f &= \left(f_{\text{cr}} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) + \sigma_2 \cdot \cos\left(2\vec{Q} \cdot \left(\vec{R}^0 + \vec{\Delta}_2 \sin(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) + \vec{\Delta}_4 \sin(4\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)\right)\right) + \right. \\ &\sigma_4 \cdot \cos\left(4\vec{Q} \cdot \left(\vec{R}^0 + \vec{\Delta}_2 \sin(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) + \vec{\Delta}_4 \sin(4\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)\right)\right) \cdot \\ &\left. \exp(2\pi i \vec{K} \cdot \left(\vec{R}^0 + \vec{\Delta}_2 \sin(2\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) + \vec{\Delta}_4 \sin(4\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)\right)) \right) \end{aligned}$$

Estes modelos (para uma onda de densidade de carga influenciada e não influenciada pela onda de deformação) conseguem explicar a diferença de intensidade entre os picos relacionados às ondas de densidade de carga (CDW), mostrando a contribuição de ambas as ondas, de densidade de carga e de deformação, para o aparecimento dos quartos harmônicos da onda de densidade de spin (ou melhor, os segundos harmônicos da onda de densidade de carga (CDW), segundo alguns artigos [PYYN, 1973]), além de apresentar a forma da onda de densidade de carga (CDW) (podendo esta ser retangular ou triangular, dependendo do sinal de σ_4). O acréscimo de mais um termo na exponencial do fator de estrutura geométrico pode ser explicado devido a que relações:

$$\frac{I_{2Q}}{I_2}, \frac{I_{4-2Q}}{I_2}, \frac{I_{-2+4Q}}{I_2}, \frac{I_{6-4Q}}{I_2}$$

obtidas a partir dos valores experimentais, formem um sistema de quatro equações com quatro incógnitas.

Ao propormos estes modelos estamos enfatizando a importância das componentes de quarto harmônico para a descrição das ondas de densidade de carga (CDW) e de deformação (SW). O difratograma para este modelo é apresentado na figura 5.5.

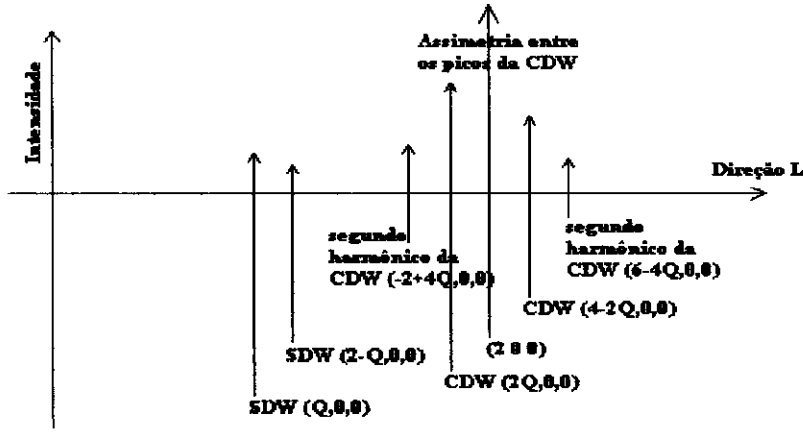


Fig. 5.5. Esquema dos picos da SDW, da CDW e seus harmônicos, os efeitos da onda de deformação e o pico nuclear, segundo o modelo proposto.

Num caso mais genérico podemos propor um modelo que englobe também a parte magnética. Assim teremos:

$$f = f_{carg} + f_{magnética}$$

$$f_{carg} = \left(f_{Cr} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) + \sum \sigma_{2n} \cdot \cos(2n\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) \right) \cdot \exp(2\pi i \vec{K} \cdot (\vec{R}^0 + \sum \vec{\Delta}_{2n} \sin(2n\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)))$$

$$f_{magnético} = \left(\sum S_n \cdot \cos(n\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) \right) \cdot \exp(2\pi i \vec{K} \cdot (\vec{R}^0 + \sum \vec{\Delta}_{2n} \sin(2n\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)))$$

Observe que neste caso genérico, a parte magnética contribuirá com a parte de carga. Entretanto, como a relação entre a parte magnética e a parte de carga é da ordem de 10^{-3} , podemos desprezar estas contribuições e reescrever a fórmula anterior da seguinte maneira:

$$f = f_{carg} + f_{magnética}$$

$$f_{carg} = \left(f_{Cr} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) + \sum \sigma_{2n} \cdot \cos(2n\vec{Q} \cdot \vec{R}^0) \right) \cdot \exp(2\pi i \vec{K} \cdot (\vec{R}^0 + \sum \vec{\Delta}_{2n} \sin(2n\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)))$$

$$f_{magnético} = (S_1 \cdot \cos(\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)) \cdot \exp(2\pi i \vec{K} \cdot (\vec{R}^0 + \sum \vec{\Delta}_{2n} \sin(2n\vec{Q} \cdot \vec{R}^0)))$$

Experimentalmente, utilizando a técnica de difração de raios-X não foi possível observar harmônicos ímpares da onda de densidade de carga, pois ela é da ordem de 1000 vezes menor do que a da fundamental.

Capítulo VI

Discussão

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho consistiram na medida de perfis de difração de várias amostras monocristalinas de cromo e de ligas de cromo (Cr 0,2% V e Cr 0,18% Re).

Nas medidas realizadas no ESRF utilizou-se um criostato e uma linha de luz bem adaptada para este tipo de medida, assim foi possível se obter perfis em função da temperatura e do comprimento de ondas. No LNLS, onde foram feitas medidas preliminares, somente foi medida uma amostra a temperatura ambiente, o que não impediu a obtenção de dados interessantes.

Período da SDW e valor do vetor Q

Uma característica das ondas de densidade de spin e das ondas de densidade de carga é o valor do vetor de propagação Q destas ondas senoidais e a sua variação com a temperatura e com a composição química das impurezas na matriz de cromo. A partir do valor de Q pode-se obter o valor do período destas ondas que são incomensuráveis com a rede. A periodicidade N da onda de densidade de spin em unidades de parâmetros de rede ($a=2,8847$ angstrom) é obtida a partir da equação:

$$\frac{N-1}{N} = Q$$

Numa primeira comparação dos dados obtidos no ESRF para o cromo puro e para o cromo 0,2% vanádio com dados obtidos por difração de nêutrons relatados no artigo de Lebech et al., para o cromo 0,18% rênio obtemos a seguinte tabela:

Amostra	Técnica	Temperatura	Extraído de:	N
Cr 0,2% V	Difração de Raios-X	100K	ESRF	19
Cr	Difração de Raios-X	100K	ESRF	20
Cr 0,18% Re	Difração de Nêutrons	100K	Lebech et al.	23

Tabela 6.1. Tabela de resultados para N (periodicidade de onda) para o Cr e suas ligas Cr 0,2% e Cr 0,18% Re.

Preliminarmente, é observado que a periodicidade da SDW varia de acordo com a dopagem introduzida no cromo (refletindo-se também no vetor Q). Outros autores mencionam esta periodicidade, como é o caso de Hill et al. onde obtiveram para cromo puro, a temperatura de 153K, N=27 parâmetros de rede. Nos estudos realizados por Lebech et al., utilizando-se técnicas de difração de nêutrons, para diversas amostras de cromo com várias concentrações de rênio, observou-se uma variação no comportamento do vetor da SDW. No presente caso, apesar da pouca quantidade de dados obtidos com as ligas já citadas anteriormente, notou-se o mesmo comportamento observado pelo citado autor, como é ilustrado na figura 6.1.

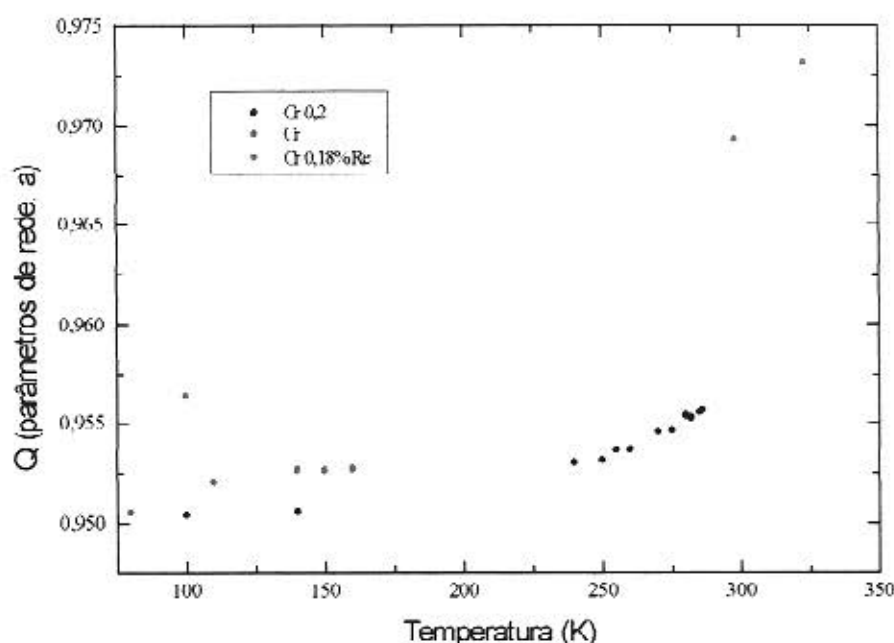


Fig. 6.1. Gráfico do valor do vetor Q (onde a é o parâmetro de rede do cromo) versus temperatura para as amostras de Cr, Cr 0,2% V e Cr 0,18% Re.

Dependência em temperatura da CDW e da SDW para ligas de Cr 0,2% V.

Medidas de picos satélites de difração de raios-X em função da temperatura permitem estudar a evolução de um sistema magnético em torno de suas temperaturas características.

Medidas realizadas no ESRF com uma amostra de Cr 0,2% V permitiram estudar as transições de fase magnética em torno da temperatura de Néel. A seguir mostramos a dependência de temperatura das intensidades integradas dos picos satélites da onda de densidade de carga (figura 6.2) e da onda de densidade de spin (figura 6.3) para temperaturas próximas da temperatura de Néel.

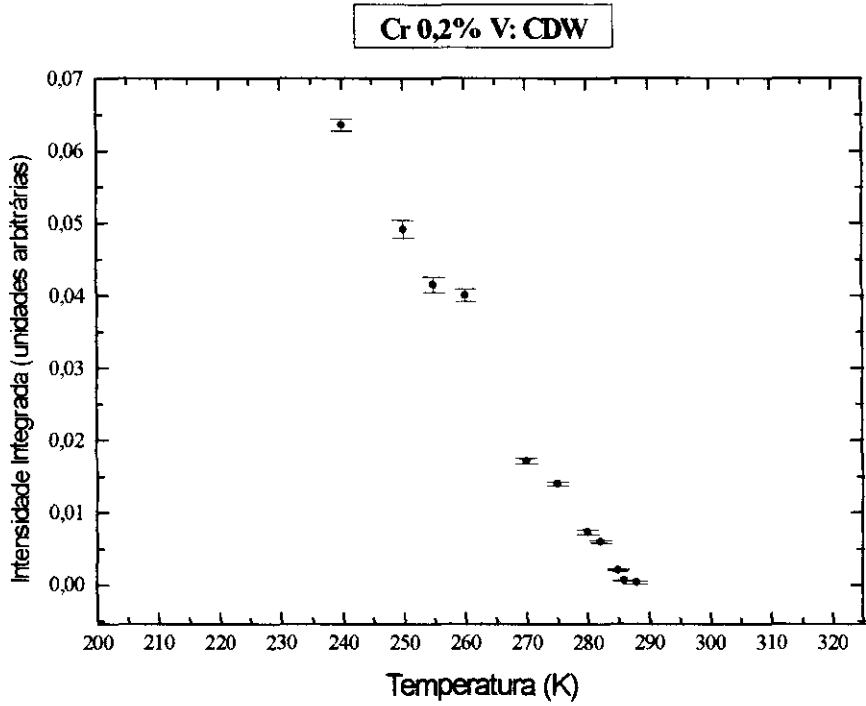


Fig. 6.2. Gráfico da Intensidade Integrada versus temperatura para CDW da amostra de Cr 0,2% V.

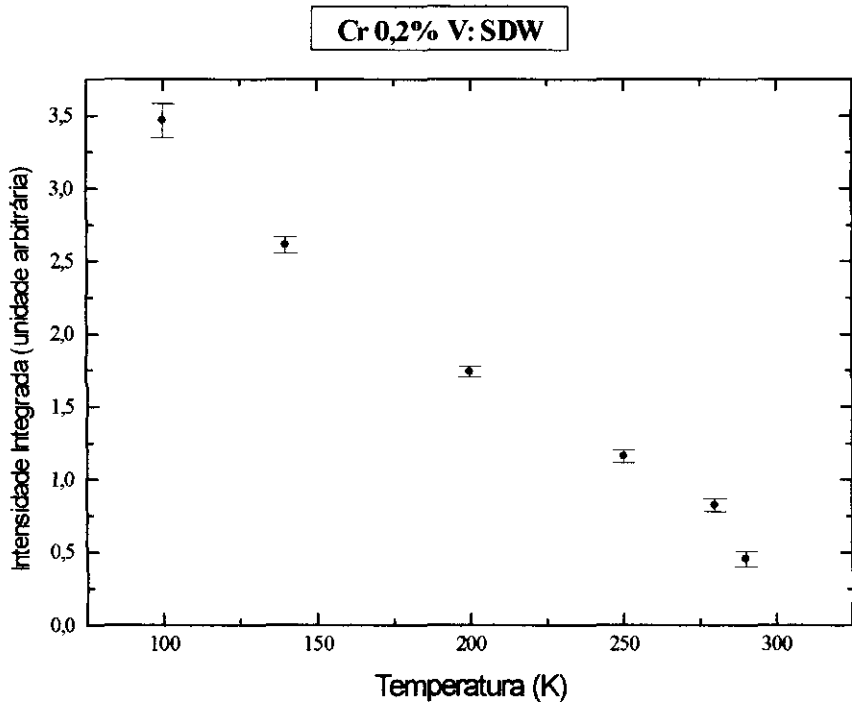


Fig. 6.3 Gráfico das intensidades Integradas da SDW em função da temperatura para Cr 0,2% V.

Estes gráficos mostram o decréscimo da intensidade à medida que a amostra se aproxima da temperatura crítica indicando a existência de uma transição de fase de primeira ordem. Porém experiências mais completas estudando a dependência em temperatura em torno da temperatura de spin-flip, não se realizaram por problemas no criostato que não permitiu abaixar a temperatura para valores menores do que 100K. Medidas de susceptibilidade magnética DC indicam que a temperatura de spin-flip para esta amostra é de 94.3 K.

Diferença entre Intensidades dos picos da CDW

Como explicado em capítulos anteriores, a diferença entre intensidades dos picos nas posições $(0,0,2Q)$ e $(0,0,4-2Q)$ pode ser interpretada como sendo consequência da coexistência de uma onda de densidade de carga (CDW) com uma onda de deformação, SW (strain wave). Este efeito de assimetria pode ser claramente observado na ligas de cromo como é mostrado nas figuras 6.4, 6.5 e 6.6.

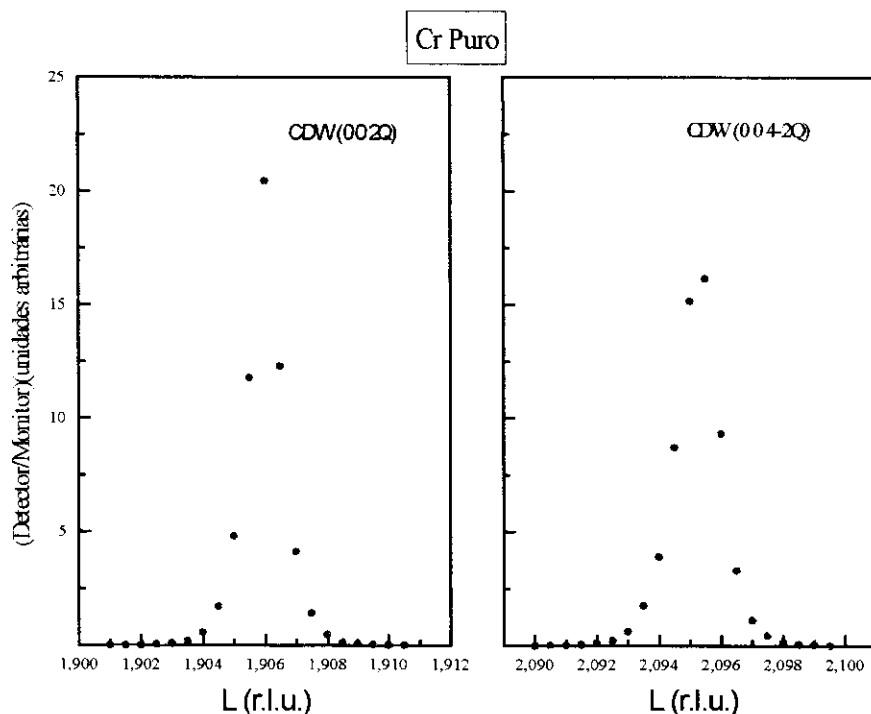


Fig. 6.4. Comparação entre picos da CDW para Cr puro.

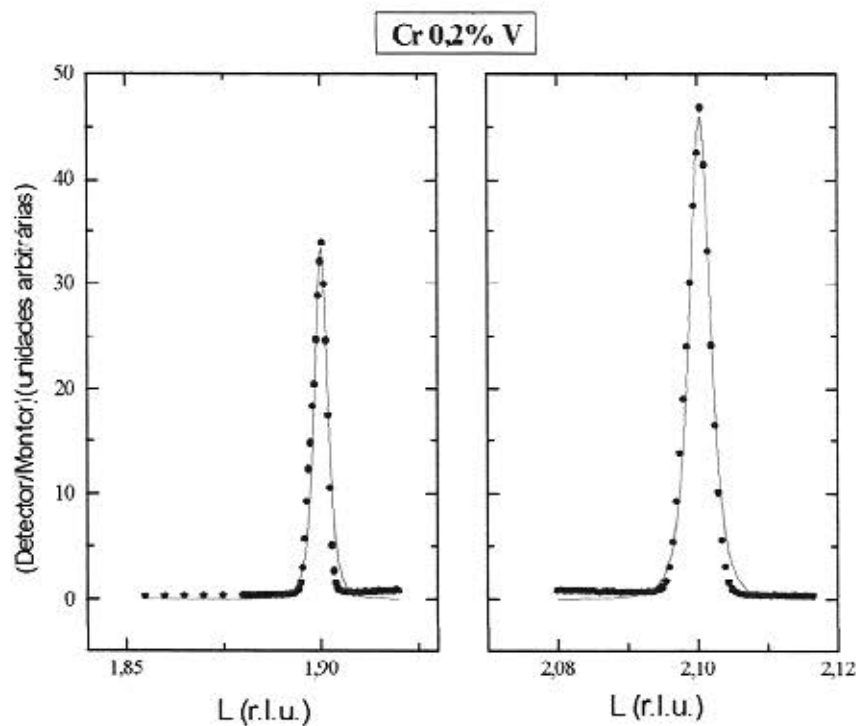


Fig. 6.5. Comparação entre os picos da CDW para Cr 0,2% V.

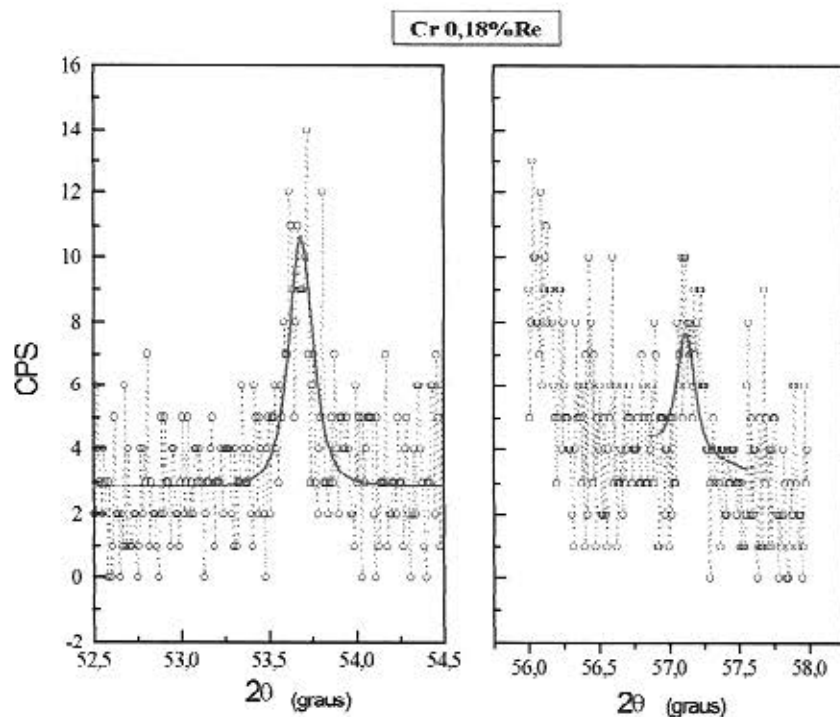


Fig. 6.6. Comparação entre os picos da CDW para Cr 0,18% Re.

Observa-se que os picos satélites correspondentes a CDW nas posições (0,0,2Q) e (0,0,4-2Q) não possuem a mesma intensidade integrada. Esta diferença na intensidade dos picos varia com a composição da liga.

Observa-se que no cromo 0,18% rênio, o pico relacionado a CDW (0,0,4-2Q) é menor do que o pico relacionado a outra reflexão (CDW (0,0,2Q)), ocorrendo o contrário para a amostra de cromo 0,2% vanádio. Este efeito também é observado em trabalhos que comparam ligas de cromo-vanádio com cromo-manganês, utilizando difração de nêutrons e observando estes efeitos nos picos da SDW.

Resultados quantitativos das intensidades integradas dos picos CDW (0,0,4-2Q) e (0,0,2Q) são mostrados na figura 6.7 e estão sendo comparados a resultados publicados na literatura.

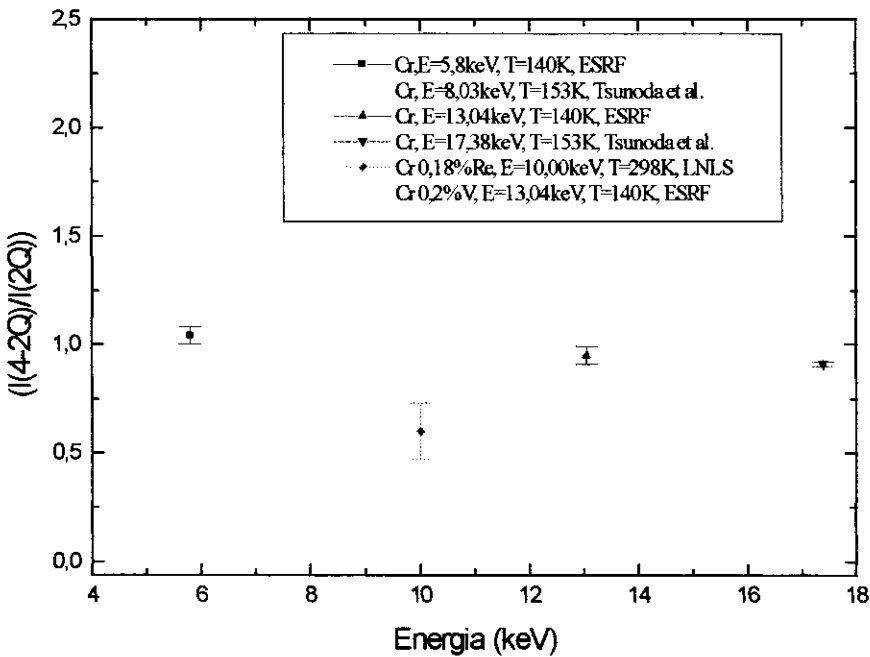


Fig. 6.7. Gráfico que apresenta a razão das intensidades integradas das CDW para diversas ligas.

Estes resultados são importantes para a caracterização da CDW e a verificação do modelo teórico que melhor se adapte aos resultados experimentais como será discutido neste capítulo. Utilizaremos estes dados para calcular quantitativamente os parâmetros que

caracterizam a onda de densidade de carga: a sua amplitude (σ) e o deslocamento máximo da posição atômica (Δ).

Cálculo de $\frac{\Delta}{a}$ e σ para Cr puro e as ligas Cr 0,2% V e Cr 0,18% Re

Como mostrado no capítulo V, conhecendo-se a intensidade integrada dos picos relacionados a CDW e a reflexão nuclear de Bragg do cromo (no presente caso, a reflexão 200) e suas posições no espaço recíproco, é possível calcular os parâmetros que caracterizam a onda de densidade de carga: a sua amplitude (σ) e o deslocamento máximo da posição atômica (Δ). O cálculo de Δ será apresentado utilizando os modelos 1 e 2 discutidos no capítulo V.

Modelo 1: Modelo que desconsidera a coexistência da onda de deformação com a onda de densidade de carga (CDW).

A equação a ser utilizada será:

$$\sqrt{\frac{I_{2Q}}{I_{200}}} = \frac{K\Delta}{2}$$

onde I_{2Q} e I_{200} são as intensidades integradas dos picos da CDW e da reflexão nuclear de Bragg respectivamente, K é a posição do pico da CDW no espaço recíproco e Δ é o deslocamento atômico. As intensidades integradas, antes de serem utilizadas nas equações apresentadas aqui, foram corrigidas pelo fator de polarização, fator de temperatura ou de Debye-Waller, fator de Lorentz e em alguns casos pelo fator de absorção. A explicação para estes fatores de correção às intensidades difratadas podem ser encontrados na literatura [CULLITY, 1979]. Na tabela comparativa obtemos:

Amostra	Temperatura	Extraído de	Energia	$\frac{\Delta}{a}$
Cr 0,2% V	140K	ESRF	13,04keV	$3,00 \times 10^{-3}$
Cr	140K	Hill et al.	8,00keV	$1,5 \pm 0,2 \times 10^{-3}$
Cr 0,18%	298K	LNLS	10,00keV	$2,81 \times 10^{-3}$
Cr	140K	ESRF	5,8keV	$4,83 \times 10^{-3}$

Tabela 6.2. Tabela de resultados para Δ/a utilizando modelo 1.

onde a é o parâmetro de rede do cromo (2,8847 Å).

Modelo 2) Modelo que considera a coexistência da onda de deformação com a onda de densidade de carga (CDW)

O sistema de equações utilizado será:

$$\begin{cases} \sqrt{\frac{I_{2Q}}{I_{200}}} = \frac{\Delta K^-}{2} + \frac{\sigma}{2f_{Cr}} \\ \sqrt{\frac{I_{4-2Q}}{I_{200}}} = \frac{\Delta K^+}{2} - \frac{\sigma}{2f_{Cr}} \end{cases}$$

onde I_{2Q} , I_{4-2Q} e I_{200} são as intensidades integradas, K^- e K^+ são as posições dos picos da CDW (2Q) e (4-2Q). respectivamente, f_{Cr} é o fator de estrutura atômico do Cr, Δ é o deslocamento atômico e σ é a amplitude da onda de densidade de carga (CDW).

Obteve-se a seguinte tabela comparativa:

Amostra	Temperatura	Extraído de	σ	$\frac{\Delta}{a}$
Cr	153K	Tsunoda	2×10^{-2}	$(2,5 \pm 0,3) \times 10^{-3}$
Cr 0,18% Re	298K	LNLS	$(-3,0 \pm 2,0) \times 10^{-2}$	$(2,4 \pm 0,2) \times 10^{-3}$
Cr 0,2% V	140K	ESRF	$(3,7 \pm 0,6) \times 10^{-2}$	$(3,14 \pm 0,09) \times 10^{-3}$
Cr	140K	ESRF	$(1,8 \pm 0,9) \times 10^{-2}$	$(4,6 \pm 0,3) \times 10^{-3}$

Tabela 6.3. Tabela de resultados para Δ/a e σ utilizando o modelo 2.

Observando os resultados apresentados nas tabelas 6.2 e 6.3 vemos que estes são de difícil comparação pois foram realizados em temperaturas diferentes e em energias diferentes. No entanto alguns destes resultados podem ser qualitativamente comparados. Percebe-se que os resultados para Δ/a obtidos por Hill et al e por Tsunoda et al. possuem uma discrepância de 60% aproximadamente. Os resultados obtidos neste trabalho fornecem estes valores para outras temperaturas e energias, não se tendo no momento uma idéia precisa de sua dependência com a temperatura e energia do feixe incidente.

Este fato vem justificar a necessidade de se realizar mais experiências que estudem a dependência destes parâmetros com a temperatura e a energia. Estes resultados serão importantes para se determinar a validade do modelo utilizado para o cálculo de σ e Δ/a . O que deve ser ressaltado, é que o sinal da amplitude da onda de densidade de carga (σ) para o Cr 0,18% Re é negativo, enquanto que para o Cr e a liga de Cr 0.2%V este é positivo. Uma interpretação deste resultado poderia ser associada ao numero de elétrons de valencia destes elementos: o rênio possui um elétron a mais que o cromo e dois a mais do que o vanádio. Esta diferença de densidade eletrônica diferencia as características da onda de densidade de carga do Cr e das ligas contendo Re e V.

Cabe ressaltar neste ponto que uma contribuição original deste trabalho foi a realização das primeiras medidas com ligas de Cr permitindo estudar o comportamento da CDW com a concentração de impurezas. É interessante observar que isto pôde ser realizado aqui no Brasil usando a técnica de difração de raios-X, como foi o caso da amostra de Cr 0,18% Re, mesmo encontrando um alto erro relativo devido à baixa intensidade disponível no LNLS onde foram realizadas estas medidas.

Relação entre a SDW e a CDW

A relação existente entre as ondas de densidade de spin (SDW) e as ondas de densidade de carga (CDW) é assunto de atualidade na literatura entre os trabalhos teóricos. Nos artigos de Fishman et al. propõe-se que a razão entre as amplitudes destas ondas independem da temperatura e são proporcionais ao fator de acoplamento de Coulomb. Este fator indica o quanto a CDW e a SDW estão acopladas entre si através de interações coulombianas. Além disso, esta razão varia com a dependência de dopagem, sendo que esta razão (no caso gráfico, a inclinação da reta) é mais acentuada em ligas de Cr-Fe e Cr-Si e menor nas ligas de Cr-Re, Cr-Mn e Cr-Ru. Para o caso analisado, obteve-se um resultado preliminar, onde comparamos o Cr com Cr 0,2% V.. A razão proposta por Fishman et al. é:

$$\frac{\rho_{CDW}}{S_{SDW}} \propto \frac{1}{1-2\lambda}$$

onde λ é o fator de acoplamento de Coulomb.

Fez-se algumas medidas para se obter esta razão, para Cr 0,2% V (4 pontos no gráfico, a temperaturas de 100, 140, 280 e 290K) e para Cr puro (1 ponto, a temperatura de 140K). Estes resultados são comparados no gráfico 6.8. No gráfico 6.9 apresentamos os picos da SDW e da CDW.

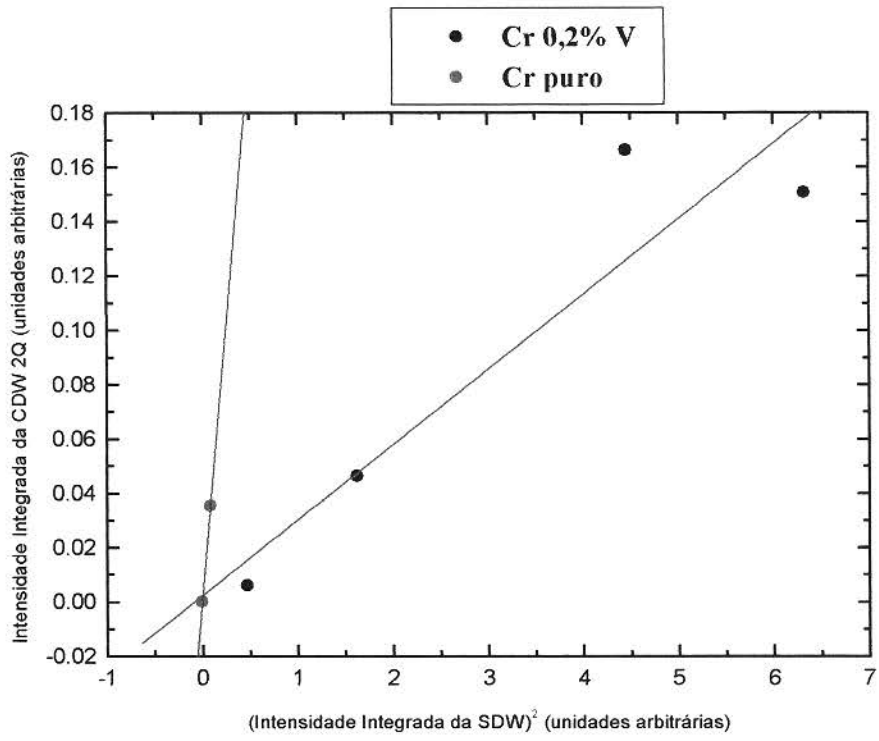


Fig. 6.8. Gráfico preliminar para a razão de intensidade integrada entre o quadrado da SDW e a CDW.

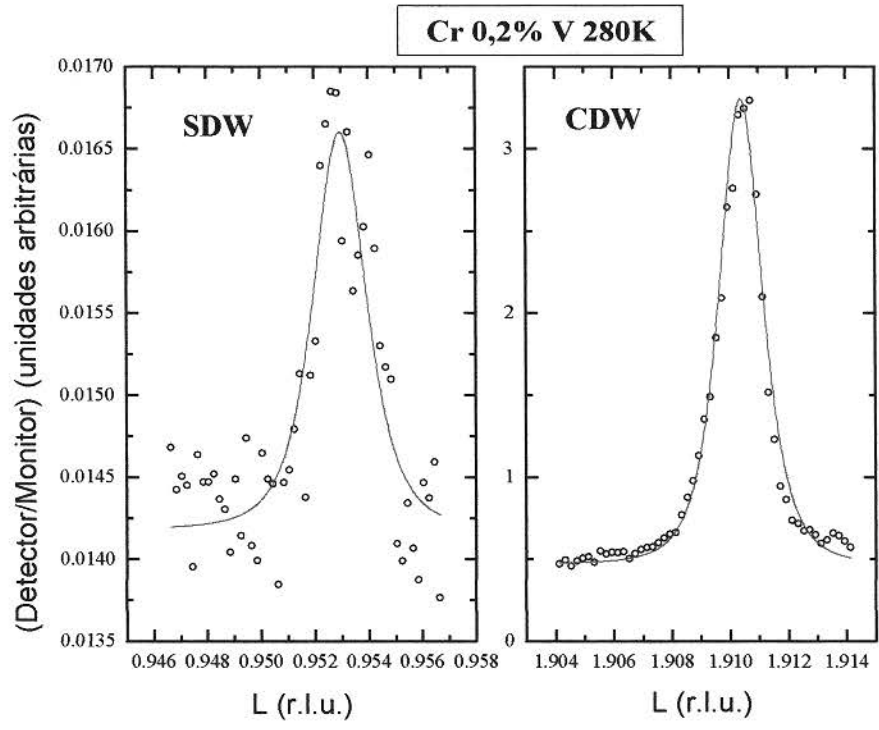


Fig. 6.9. Gráficos da SDW (0,0,Q) e da CDW (0,0,2Q) utilizados para obter a fig. 6.8.

Acreditamos, porém, que ainda são necessárias mais medidas para a comprovação desta teoria. Segundo Fishmam, tanto medidas de raios-X como medidas de difração de nêutrons podem ser utilizadas para se confirmar o comportamento de λ para diferentes ligas de cromo. Entretanto, segundo o que se apresentou neste trabalho, somente a difração de raios-X é capaz de analisar este parâmetro, pois só ela detecta as ondas de densidade de carga. No caso de difração de nêutrons o que se observa é o segundo harmônico da SDW no lugar da CDW. Os gráfico obtidos por Pynn et al., na verdade são relações entre a intensidade integrada do pico principal da SDW e a intensidade integrada do pico de seu segundo harmônico.

Polarização do espalhamento magnético

Um dos aspectos muito interessantes de se usar a difração magnética de raios-X é a possibilidade de se poder medir separadamente as contribuições orbitais e de spin do momento magnético. Isto é realizado fazendo-se a análise de polarização do feixe difratado e comparando as intensidades integradas dos picos obtidos nos diferentes canais de polarização s-s e s-p. No caso do magnetismo itinerante de metais espera-se um extinção (quenching) do momento orbital (L tende a zero devido ao campo cristalino). Porém medidas recentes em NiO mostraram a existência de um momento orbital tão alto quanto 17% [FERNANDEZ, 1997].

Um teste preliminar de separação do momento orbital e de spin foi realizado com uma amostra de Cr no ESRF. Para isto realizamos a análise de polarização dos picos satélites correspondentes à SDW e obtivemos que apenas 5% do sinal deste pico estava relacionado a contribuição de orbital 3d.

Para a obtenção dos valores mencionados foram realizadas as varreduras apresentadas nas figuras 6.9., 6.10., 6.11. e 6.12. dos quais se obteve as intensidades integradas, que aparecem na tabela 6.4.

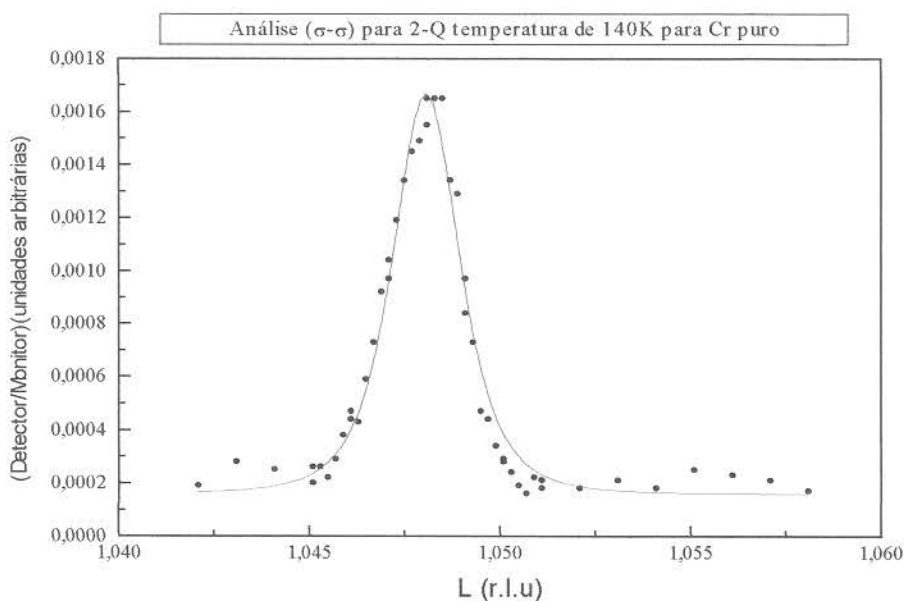


Fig. 6.10. Gráfico de uma varredura em L do pico magnético da SDW (0,0,2-Q) com análise de polarização σ - σ (polarização linear do feixe incidente perpendicular (σ) ao plano de difração -polarização linear do feixe refletido perpendicular (σ) ao plano de difração).

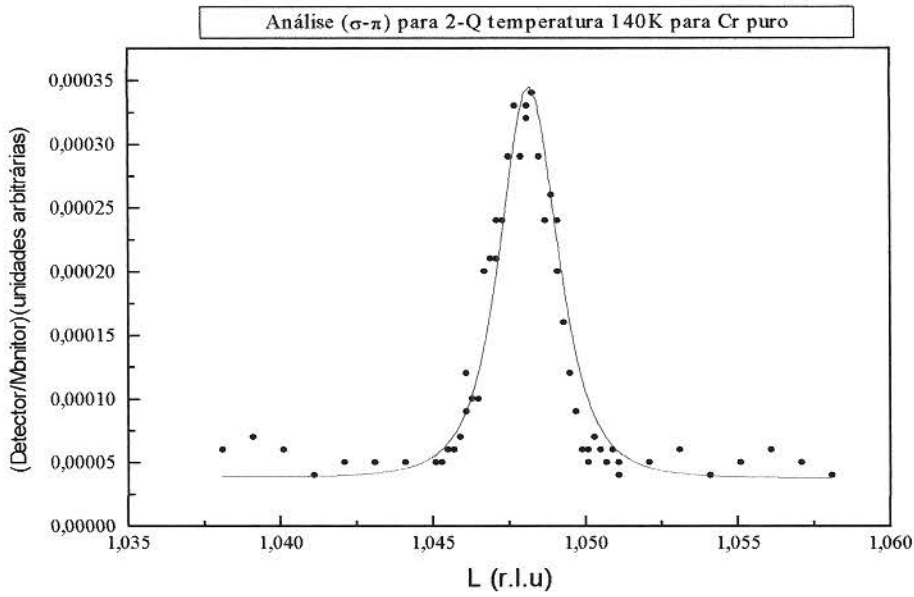


Fig. 6.11. Gráfico de uma varredura em L do pico magnético da SDW (0,0,2-Q) com análise de polarização σ - π (polarização linear do feixe incidente perpendicular (σ) ao plano de difração -polarização linear do feixe refletido paralelo (π) ao plano de difração).

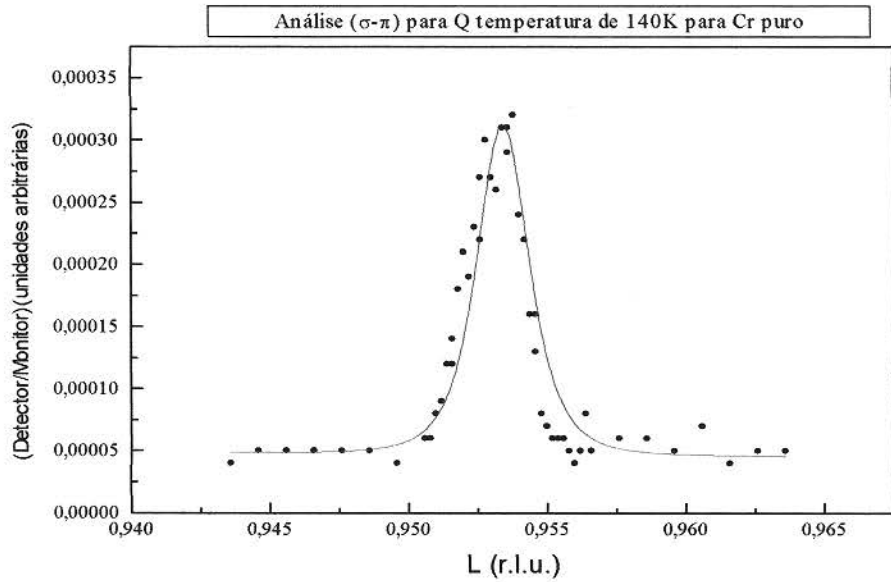


Fig. 6.12. Gráfico de uma varredura em L do pico magnético da SDW (0,0,Q) com análise de polarização σ - π (polarização linear do feixe incidente perpendicular (σ) ao plano de difração -polarização linear do feixe refletido paralelo (π) ao plano de difração).

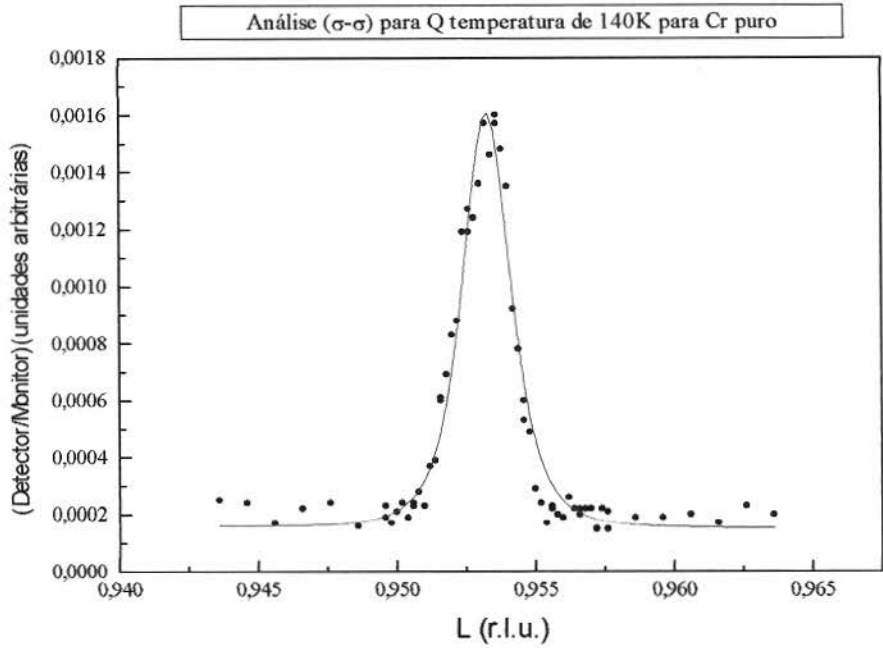


Fig. 6.13. Gráfico de uma varredura em L do pico magnético da SDW (0,0,Q) com análise de polarização σ - σ (polarização linear do feixe incidente perpendicular (σ) ao plano de difração -polarização linear do feixe refletido perpendicular (σ) ao plano de difração).

	2-Q	Q
$I_{medido}^{\sigma-\sigma}$	$3,8 \times 10^{-6}$	$3,6 \times 10^{-6}$
$I_{medido}^{\sigma-\pi}$	$8,3 \times 10^{-7}$	$7,1 \times 10^{-7}$

Tabela 6.4. Dados das intensidades integradas para a análise de polarização magnética.

Denominado $I^{\sigma-\sigma}$ e $I^{\sigma-\pi}$, os valores das intensidades corrigidas pelos efeitos instrumentais do sistema de polarização e pela mosaicidade do cristal analisador [FERNANDEZ,1997], obtemos a razão:

$$\frac{I^{\sigma-\pi}}{I^{\sigma-\sigma}} = \text{sen}^2 \theta \cdot \left(\frac{L}{S} + 1 \right)$$

da qual será extraído o valor $L/S=0,05$.

Este resultado é diferente da interpretação de Stassis et al, 1973 de dados obtidos por difração de nêutrons onde estes autores chegam a um valor de 60% para a contribuição orbital do momento magnético de caráter 3d. Uma nova experiência foi aprovada pelo comitê científico do ESRF e será realizada neste ano, com a finalidade de obter resultados decisivos

para este problema. Mais detalhes sobre esta técnica podem ser encontradas na literatura [BLUME,1985] referente à difração magnética de raios-X.

Conclusões e Perspectivas

Conclusões e Perspectivas

Este trabalho constitui uma contribuição para o estudo do antiferromagnetismo do Cr usando-se técnicas de difração de raios-X. O caráter itinerante e as propriedades de acoplamento das superfícies de Fermi de elétrons e de buracos de um monocristal de cromo lhe propiciam a característica de possuir ondas de densidade de spin e ondas de densidade de carga em sua fase antiferromagnética (abaixo da temperatura de Néel). A origem destas ondas bem como suas propriedades em função da presença de impurezas em ligas de cromo pôde ser estudada fazendo-se medidas das intensidades integradas assim como da posição no espaço recíproco de picos satélites provenientes da existência de tais ondas de densidade eletrônica no material. O uso da difração de nêutrons como sonda microscópica para o estudo da SDW e da CDW já havia sido demonstrado, sendo que neste trabalho mostra-se claramente a necessidade assim como a complementaridade do uso da difração de raios-X para se determinar e separar a componente relativa à onda de densidade de carga de uma outra onda decorrente desta, denominada de onda de deformação (strain wave, SW).

A coexistência da SW e da CDW se manifesta por uma diferença em intensidade dos picos adjacentes aos picos de Bragg (picos satélites). Este fato verifica-se experimentalmente. Esta diferença em intensidade foi medida quantitativamente neste trabalho permitindo a determinação da amplitude da onda de densidade de carga e do deslocamento atômico máximo devido à onda de deformação. Estes resultados quantitativos foram comparados com os poucos valores disponíveis na literatura. Esta comparação não permite uma conclusão sobre a coexistência da SW e da CDW. Porém os valores encontrados para estas diferenças entre intensidades para algumas ligas de Cr estão aparentemente em acordo qualitativo com um modelo teórico desenvolvido neste trabalho.

Este modelo teórico (ver capítulo V), permite levar em conta todas as possíveis interações e conseqüentes mudanças relativas na intensidade dos picos satélites encontrados no espectro de difração de raios-X em um monocristal de cromo. Este modelo necessitaria de medidas mais completas no espectro de difração de raios-X medindo-se além dos picos correspondentes à CDW (que são muito mais intensos), picos correspondentes à SDW e aos harmônicos da CDW e da SDW. A dificuldade experimental reside na baixa intensidade dos picos de difração magnética de raios-X. Cabe salientar porém que a difração de nêutrons não

podem ver as ondas de densidade de carga e portanto é uma sonda menos completa do que a difração de raios-X para este caso em particular.

Inclusive prevê-se que esta diferença entre intensidades também deveria estar presente nos picos correspondentes às ondas de densidade de spin (SDW) ou em picos satélites harmônicos da CDW e da SDW. Isto pôde ser visto nos picos da SDW do Cr e de Cr 0,2% V, medidas no ESRF. Estes resultados estão em acordo qualitativo com o modelo descrito acima.

Também se realizou o estudo da dependência em temperatura dos picos satélites correspondentes à CDW e SDW em ligas de Cr 0,2% V. Estes resultados permitem determinar a temperatura de Néel para esta liga: 287K. Este valor está em acordo com o valor medido por outras técnicas macroscópicas. Observou-se também que esta transição é de primeira ordem como previsto e medido em resultados apresentados na literatura.

A partir das medidas realizadas em ligas de cromo observou-se que o número de elétrons de valência da impureza modifica o comportamento das ondas de densidade de carga e de spin. O Vanádio possui um elétron de valência a mais do que o Cr provocando um aumento da amplitude da onda de densidade de carga (σ). No caso do Re, por este possuir um elétron de valência a menos do que o Cr, a amplitude da onda de densidade de carga aumenta porém defasada de 180° em relação às ligas de Cr-V. Este comportamento é o esperado pelos modelos propostos na literatura (Iida, 1971).

Um outro aspecto interessante do magnetismo do cromo e de suas ligas está ligado à sua estrutura magnética. Os modelos inicialmente propostos prevêm uma estrutura ortorrômbica com ondas de densidade eletrônica com periodicidade nas três direções dos eixos principais. Entretanto os resultados experimentais por difração de nêutrons e de raios-X somente verificam o estado single-Q. Este resultado já fora previsto teoricamente [FENTON, 1976] mostrando que no cromo um estado single-Q é energeticamente mais favorável do que o estado multi-Q.

Uma característica em potencial da difração magnética de raios-X é a possibilidade de se determinar separadamente a contribuição orbital e de spin do momento magnético. Esta técnica envolve a análise da polarização linear do feixe difratado pela estrutura magnética. No caso do magnetismo itinerante do cromo, esta informação pode ser muito interessante para se conhecer melhor a origem da natureza magnética deste material. Uma medida preliminar foi

realizada no ESRF. Este projeto experimental foi submetido e aprovado pelo comitê científico do ESRF e será realizado no primeiro semestre de 1998.

Este trabalho ainda que não conclusivo em questões específicas devido à falta de mais medidas experimentais em fontes de luz síncrotron mais brilhantes, abriu uma visão mais abrangente da origem e da coexistência das ondas de densidade de carga e de spin e da onda de deformação no cromo. Por exemplo prevê-se que uma medida sistemática da diferença entre intensidades dos picos correspondentes à CDW em torno das temperaturas críticas podem fornecer resultados interessantes. A evolução da onda de deformação através destas temperaturas pode trazer uma nova informação sobre sua origem. Em particular na temperatura de spin-flip uma descontinuidade da SW seria uma evidência da sua relação com a onda de densidade de spin. Este estudo também pode ser feito em função da composição das ligas de cromo. Também é previsto que a medida da intensidade integrada dos picos harmônicos da CDW pode fornecer informações a respeito da forma de onda da CDW e da onda de deformação (capítulo V).

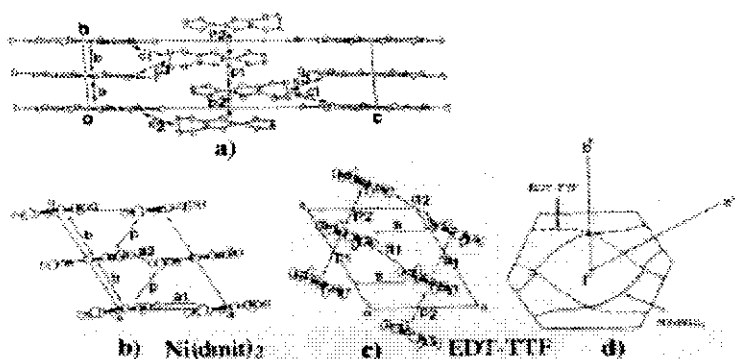
Apêndice A

Generalidades da onda de densidade de carga (CDW) e da onda de densidade de spin (SDW).

Em alguns materiais os elétrons arranjam-se em padrões cristalinos, respondem de um modo peculiar a forças externas e apresentam uma característica de auto-organização. A previsão teórica para as ondas de densidade de carga foi desenvolvida em meados dos anos 1930, por Peierls, que em 1955 mostrou que estas ondas surgiam da instabilidade do sistema elétron-fóton. Em 1954, Fröhlich estudou o mesmo sistema e tentando achar um modelo para a supercondutividade ele percebeu, que mesmo havendo um gap ao nível de Fermi, devido à onda de densidade de carga (CDW), o sistema elétron-fóton não apresentava um caráter semiconductor. A comprovação experimental para a existência das ondas de densidade de carga no entanto aconteceu somente na década de 1970. Em 1960, Overhauser mostrou a existência de uma outra instabilidade associada à formação de uma onda de densidade de spin (SDW). Em seu artigo: **"Spin Density Waves in an Electron Gas"** Overhauser explicou a formação das ondas de densidade de spin ao discutir o estado antiferromagnético do cromo e os resultados obtidos por difração de nêutrons.

Nas últimas duas décadas, o campo de condutores de uma dimensão, que exibiam este fenômeno de ondas de densidade, apresentou um grande desenvolvimento devido à descoberta de inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos com estruturas unidimensionais. Estes compostos são feitos de cadeias condutoras com um acoplamento entre elas relativamente fraco. Podem ser classificados em três grupos:

- Sais orgânicos de transferência de carga tais como TTF-TCNQ (tetratiafulvalene-tetracianoquinodimetano), TMTSF (tetrametiltetraselenafulvaleno, conhecidos como sais de Bechgaard) e o BEDT-TTF [bis(etileneditio)tetrafulvaleno]; aqui moléculas achatadas grandes colocadas umas sobre as outras formando um único eixo de condução.



A figura ao lado apresenta a) a

estrutura do α -EDT-TTF[Ni(dmit)₂] (α -etileneditiotetrafulvaleno Ni 4,5-dimercapto-1,3-ditiole-1-tione); b) e c) mostram o arranjo molecular do Ni(dmit)₂ e do EDT-TTF dentro do plano ab, d) apresentam a superfície de Fermi calculada para α -EDT-TTF[Ni(dmit)₂].

- Polímeros conjugados tais como o poliacetileno que tornam-se condutores sob dopagem.

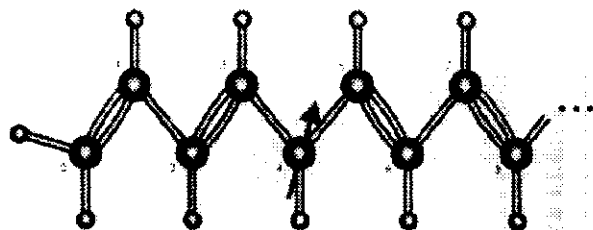
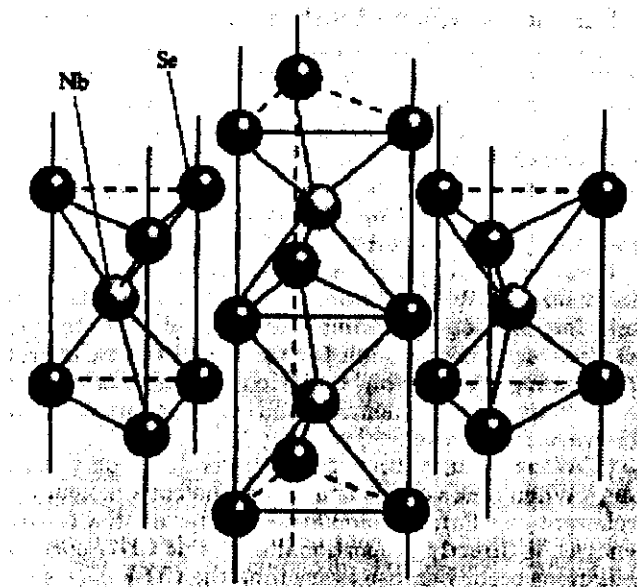


Figura de um poliacetileno.

- Compostos metálicos tais como NbSe₃ e TaS₃. Estes foram os primeiros compostos a apresentarem claramente o mecanismo de Fröhlich de uma CDW.



A figura ao lado representa a estrutura do

NbSe₃.

A origem das ondas de densidade de carga tem como causa principal a interação entre elétrons num metal, por isso foi sugerido que estas ondas seriam as responsáveis pela supercondutividade. Num metal, dificilmente os elétrons notam-se uns aos outros e assim a densidade de carga é uniforme no espaço. Dado que os elétrons interagem através da rede no qual os íons positivos estão arranjados, a rede pode influenciar a localização dos elétrons favorecendo o aparecimento de uma interação entre eles. Estas interações frequentemente fazem os elétrons ficarem emparelhados. Os pares subsequentemente repelem-se uns aos outros e, desta maneira, cada par fica tão afastado quanto possível de todos os demais ocasionando uma estrutura ordenada. Consequentemente a densidade de carga torna-se

instável. Se levarmos em conta a natureza da da nuvem eletrônica, uma suave variação da densidade de carga aparece e é esta variação espacial suave de carga que denominamos de onda de densidade de carga.

Em adição à carga, os elétrons também possuem o spin. Se os elétrons com a mesma orientação de spin repelem-se uns aos outros, então cada elétron com spin "up" vai se ajustar com outro de spin "down". O resultado é uma onda de densidade de spin, ou SDW. Uma SDW pode ser imaginada como duas CDW, uma para cada estado de spin superpostas, com seus picos em posições alternadas. Observe que para uma onda de densidade de carga, a carga varia no espaço, o que não acontece com uma onda de densidade de spin.

Em geral, a maneira pela qual os elétrons interagem (e o tipo de estado quântico formado) depende de como o movimento dos elétrons é confinado. Em três dimensões, elétrons tem a habilidade de evitar outros elétrons pelo simples movimento de desvio de seu caminho. Mas se eles forem limitados a viajar ao longo de uma cadeia de átomos, os elétrons não podem evitar uns aos outros e tendem a interagir mais fortemente. As ondas de densidade de carga (CDW) e de spin (SDW) ocorrem em materiais que possuem cadeias linearizadas. (muitos destes materiais foram sintetizados na década de 1970). Em algumas circunstâncias, os pares de elétrons atraem-se ao invés de repelirem-se formando um estado supercondutor.

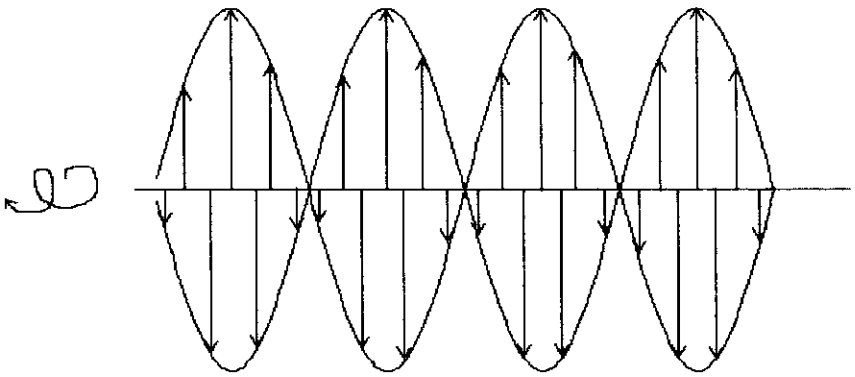
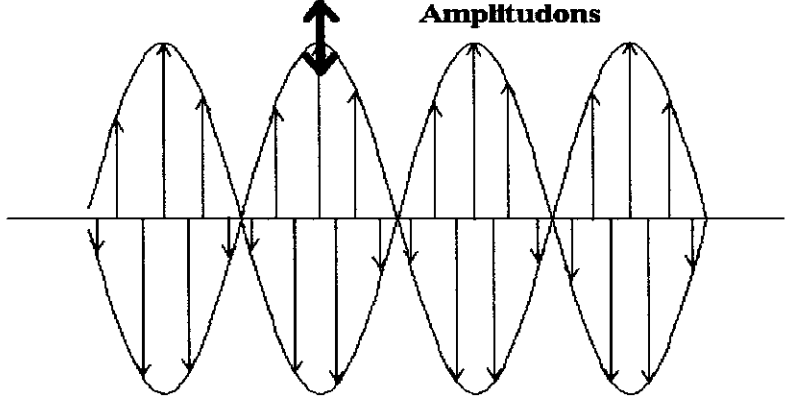
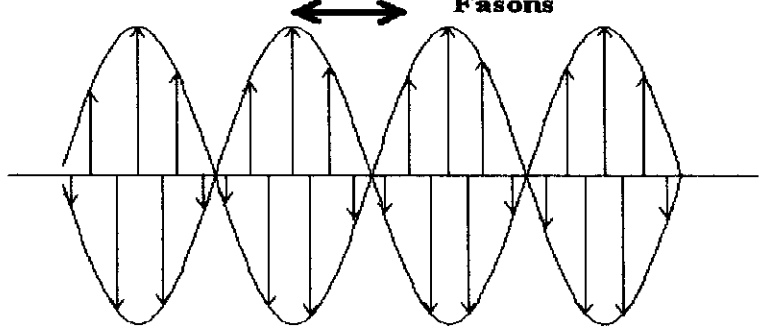
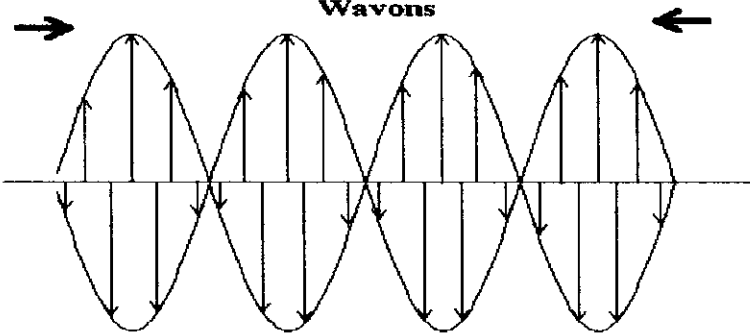
Numa análise com variação de temperatura, percebe-se que a baixas temperaturas, os elétrons tendem a parearem-se. No zero absoluto, estima-se que cada elétron terá seu par e a estrutura será completamente ordenada. Quando aquecemos o material, alguns dos pares separam-se, induzindo outros ao mesmo processo. A temperaturas mais elevadas, mais pares são desfeitos, até não existirem mais. Acima desta temperatura crítica, o material tem somente elétrons livres e volta ser um metal. Este processo é conhecido como uma transição de fase. Se revertermos o procedimento, esfriando o material, uma onda de densidade de carga (CDW) seria formada quando atravessássemos a temperatura de transição. Neste caso os elétrons tendem a compor uma estrutura. Assim, devido a campos elétricos pequenos não conseguirem deslocar estes elétrons e consequentemente nenhuma corrente fluir pelo material, o metal muda abruptamente para um estado isolante. Esta repentina mudança na condutividade elétrica sinaliza a formação de uma onda de densidade de carga (CDW).

Os efeitos da onda de densidade de spin (SDW) e de carga (CDW) podem ser entendidos se fizermos uma analogia com movimentos executados por um corpo. Se estes

movimentos são periódicos podem ser interpretados dependendo de como seu comprimento de onda relaciona-se com a rede. O comprimento de onda da CDW muda com o número de elétrons no sólido: se há mais elétrons o comprimento de onda torna-se menor, e em particular, pode não coincidir com a periodicidade da rede em qualquer direção. Desta maneira, a CDW é dita ser incomensurável com o espaçamento da rede. A CDW flui sem ser afetada pela rede. No caso em que a CDW torna-se comensurável com a rede, o material comporta-se mais como um isolante do que um semicondutor. Nestas condições a CDW é imobilizada pelas impurezas, e este "pinning" pode ser resultado tanto de um acoplamento entre cadeias (no caso de materias com cadeias linearizadas) como da comensurabilidade.

As ondas de densidade de carga possuem modos de excitação coletivos, que a mecânica quântica permite-nos tratar como partículas que serão designadas pelo sufixo "on" (wavons, magnons, amplitudons, fasons). Diferentemente dos momentos localizados das terras raras, os momentos magnéticos de um antiferromagneto itinerante podem flutuar em magnitude. Portanto o espectro de excitações coletivas é muito mais rico. As excitações (modos) coletivos correspondem a diferentes oscilações:

- direção de polarização de spin (dando origem as ondas de spin ou também conhecido por magnons)
- modos de amplitude, chamados de amplitudons, responsáveis pelo tamanho da amplitude de onda. Este modo requer muita energia.
- modos de fase, também conhecidos por fasons, responsáveis pela flutuação de vai-e volta das cristas (envolve mudança de fase da onda de densidade).
- modos de onda ou também conhecidos por wavons.

Representação	Partículas
<p>Ondas de Spin</p> 	magnons
<p>Amplitudons</p> 	amplitudons
<p>Fasons</p> 	fasons
<p>Wavons</p> 	wavons

Para uma onda de densidade comensurável, como por exemplo, no caso da SDW comensurável, somente os magnons e os amplitudons se encontram presentes.

Com relação à aplicação de forças externas, como por exemplo aplicação de um campo elétrico a um sólido que contém ondas de densidade de carga, movimentos drásticos ocorrem. Uma relação corrente-tensão muito diferente da lei de Ohm, na qual a condutividade é constante, foi observado em 1988, no material triseleneto de nióbio, NbSe_3 , por Nai-Phuan Ong, Pierre Monceau e Alan M. Portis, da Universidade da Califórnia em Berkeley. Desde então, alguns materiais que possuem CDW, tem apresentado condutividades que variam por várias ordens de magnitude, quando campos elétricos modestos ($\leq 1\text{V}$) são aplicados. Sabe-se que esta mudança na condutividade provem do "depinning" e do repentino movimento da onda de densidade. Medidas recentes mostraram que ondas de densidade de spin comportam-se semelhantemente a ondas de densidade de carga na presença de campos elétricos.

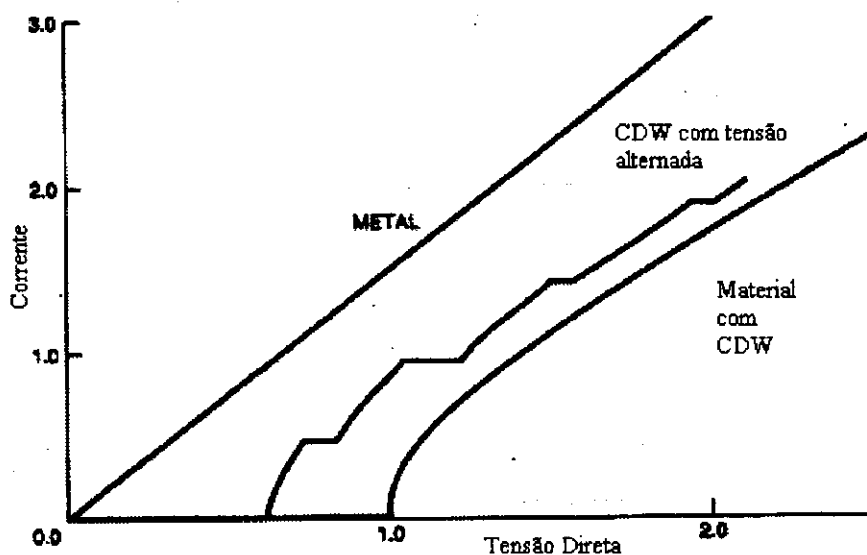


Fig. C1 Gráfico da Corrente versus Tensão onde estão graficados as curvas para um metal e para um material com ondas de densidade de carga.

Ainda para a explicação do comportamento das ondas de densidade de um modo geral, o modelo mais simples que se pode utilizar para descreve-las é o modelo da partícula clássica. A onda de densidade de carga pode ser representada pelo centro de massa de uma partícula. Quando não há campo elétrico externo sendo aplicado, a partícula situa-se numa superfície ondulada, como uma bolinha num dos copos de uma bandeja de ovos, como é ilustrado na figura C2.



Fig. C2. Modelo de partícula carregada para um metal e para o caso de um material com onda de densidade de carga. Note que no caso de um metal a partícula está sobre uma superfície plana horizontal, e para o caso da onda de densidade de carga, a partícula está sobre uma superfície ondulada.

Esta configuração corresponde a crista de uma CDW sendo imobilizada por um defeito. O movimento da CDW equivale a bolinha subir a borda do copo da bandeja de ovos caindo para o próximo copo. Isto equivaleria a um deslocamento da crista, mas a onda continuaria imobilizada pelo mesmo defeito. Este modelo permite-nos entender muito do versátil comportamento da CDW. A bolinha está livre para se mover ao redor da parte mais baixa do copo e pode por isso reajustar sua posição, devido a resposta aos campos elétricos aplicados. Devido a bolinha transportar a carga, que é a onda de densidade de carga, sua posição afeta o campo elétrico dentro do meio. Portanto, materiais com CDW possuem constante dielétrica tão grande que poderiam ser chamados de superdielétricos. Medidas realizadas nestes materiais, fornecem valores de constantes dielétricas um milhão de vezes maior do que nos semicondutores.

Para o modelo utilizado, quando aplicamos uma tensão constante, isto equivale a uma inclinação na bandeja de ovos, na qual se encontra a bolinha. Se esta inclinação (no caso a tensão) é grande o suficiente, a bolinha poderá rolar do copo e cair da bandeja. A bolinha rolará lentamente quando subir uma borda e rapidamente quando cair da mesma. Consequentemente, sua velocidade (no caso sua corrente elétrica) aumentará ou diminuirá com o tempo. Estas oscilações de corrente podem ser observadas. A corrente média será maior se a inclinação na bandeja (a tensão) for maior. Isto é representado na figura C3.

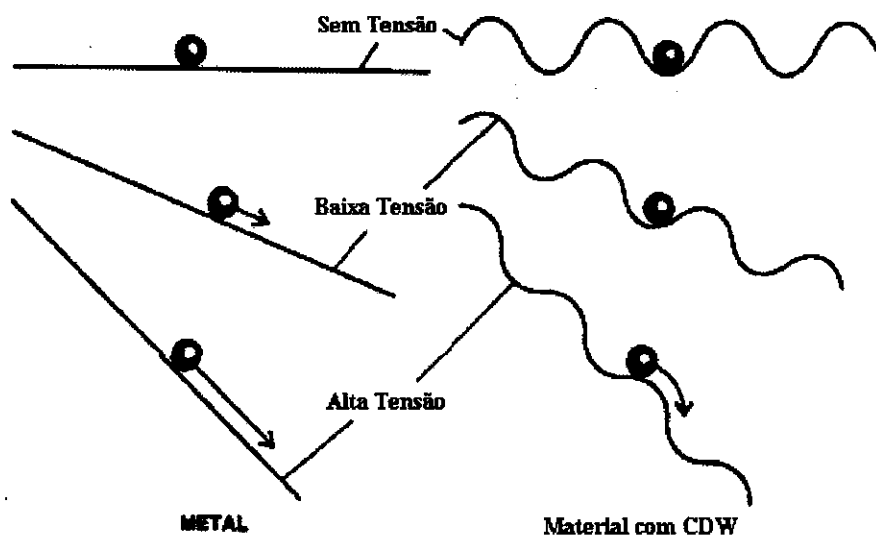


Fig. C3. Modelo de Partícula carregada que mostra como a corrente flui num material com onda de densidade de carga comparando com o caso de um metal.

Suponhamos agora, que ao invés de uma tensão DC, uma tensão AC seja aplicada para o presente modelo, isto equivale a uma balançada na bandeja de um lado para outro. A bolinha irá oscilar de um lado para outro no copo. Este movimento da onda de densidade produzirá radiação de certos comprimentos de onda, permitindo sua detecção em experimentos ópticos. Inversamente, a CDW pode ser sensível à radiação eletromagnética podendo ser usada como detector.

Aplicando tanto uma tensão DC quanto uma AC, teremos o seguinte fenômeno: a primeira equivalerá a uma inclinação da bandeja, enquanto que o último será equivalente a ao balanço da bandeja de um lado para outro. Suponhamos que a bolinha esteja rolando para baixo na bandeja. Se o tempo em que a bolinha vai de um copo para outro for o mesmo tempo necessário para que a bandeja seja inclinada pela tensão AC, a bolinha saltará entre copos uma vez a cada ciclo do campo AC. Quando a bolinha desce para um mínimo com a ajuda do balanço da bandeja (equivalendo ao campo AC), aumenta a média da inclinação da bandeja (equivalendo ao aumento da tensão DC), nesse caso a média da corrente não será afetada. Portanto se desenhassemos o gráfico da corrente versus tensão (na presença de uma tensão AC) veremos que a corrente geralmente aumenta com a tensão DC com excessão de certos platôs onde temos o modo de chaveamento, como observado na figura C1.

O modelo descrito e as equações que explicam o movimento da bolinha, podem ser aplicados em situações completamente diversas, como por exemplo a junção Josephson (entre dois supercondutores), o movimento de íons em sólidos, um pêndulo em um campo gravitacional e certos circuitos elétricos. Embora as equações pareçam simples, elas mostram uma variedade de soluções, incluindo comportamento caótico.

Outros comportamentos envolvendo as ondas de densidade são bastante complexos. À temperatura de zero absoluto, para materiais que contem ondas de densidade de spin, encontra-se um fenômeno que pode ser interpretado como uma bolinha tunelando de um copo para outro ao invés de subir pela borda.

Talvez o comportamento mais bizarro seja o da auto-organização. A auto-organização é um fenômeno que as ondas de densidade de carga possuem em comum com os terremotos. Quando duas placas tectônicas, fixas a bordas ásperas, friccionam-se umas nas outras, elas deslocam-se repentinamente, com consequências catastróficas. As ondas de densidade de carga, fixas em defeitos deslocam-se repentinamente, quando na presença de alguns campos elétricos. Terremotos e ondas de densidade de carga tendem a ficar em configurações nas quais um pequeno distúrbio causará uma violenta mudança. Estes fenômenos organizam-se em estados críticos. Utilizando-se o modelo da bolinha na bandeja de ovos, a bolinha fica exatamente na estreita borda entre dois copos. Isto é ilustrado na figura C4.

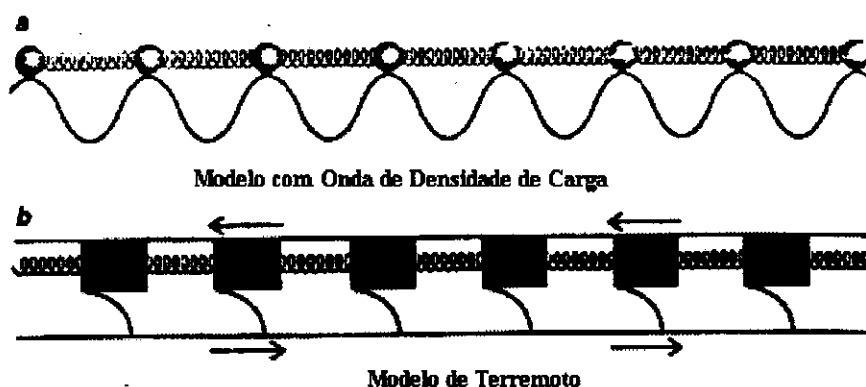


Fig. C4. Comportamento auto-organizado comparando-se um modelo de ondas de densidade de carga e um modelo de falhas de terremotos.

Para estudar a auto-organização, devemos refinar nosso modelo. A auto-organização provem de auto-interações, portanto o modelo precisa incluir o empurra-e-puxa entre diferentes regiões da CDW. Para isso, precisamos de uma série de bolinhas ligadas a seus

vizinhos por molas. Este arranjo representa a elasticidade da onda de densidade. Suponha que repentinamente ligamos e desligamos um campo elétrico DC. As bolinhas irão se mover durante algum tempo em que a tensão estiver ligada e rolarão para o fundo do copo quando estiver desligado. Seria esperado que as bolinhas fossem deslocadas longe se o tempo em que o campo estiver ligado for grande. Mas o que acontece é completamente diferente. Um pouco antes do campos ser ligado, as bolinhas ficam posicionadas na vizinhança da barreira entre dois copos. Quando o campo é desligado, cada bolinha se encontra exatamente equilibrada na borda entre dois copos, não importando o quão longo foi o tempo em que o campo tenha permanecido ligado. Depois de o campo estar desligado, as bolinhas rolam para dentro dos copos, para direita ou para esquerda.

Os estados de densidade de onda são provavelmente as configurações de elétrons periódicas mais simples que espera-se encontrar.

Apêndice B

Amplitude espalhada por uma estrutura periódica modulada .

Considere uma modulação em uma dimensão cujos parâmetros variam continuamente dentro de uma região representativa do cristal. Para facilitar o tratamento algébrico, um caso simples será tratado: uma rede modulada por uma onda senoidal com relação à potência de espalhamento, com a onda senoidal, ela mesma modulada em frequência por uma onda coseno de período muito grande.

A potência de espalhamento é dada pela equação:

$$f_n = \bar{f} + \gamma_1 b \sin 2\pi q n a$$

onde \bar{f} é uma potência de espalhamento, a é o parâmetro de rede e q é a função periódica da na com comprimento de onda $1/v$,

$$q(na) = \bar{q} + D \cos 2\pi v n a \quad (v \ll q)$$

\bar{q} é o recíproco do comprimento de onda de modulação médio, $\bar{\lambda}$ e D é uma constante de proporcionalidade determinado o comprimento de onda máximo espalhado $\Delta\lambda$. Escrevemos a fase instantânea total como

$$\phi(na) = \int_0^{na} 2\pi q(z) dz = 2\pi \bar{q} n a + \frac{D}{v} \sin 2\pi v a$$

com o objetivo de que a n -ésima potência de espalhamento torne-se

$$f_n = \bar{f} + \gamma_1 b \sin \left(2\pi \bar{q} n a + \frac{D}{v} \sin 2\pi v a \right)$$

Usando uma função de Bessel obtém-se a seguinte expressão para amplitude de espalhamento:

$$F(s) = \bar{f} \mu_N(s) \Phi_N + \frac{\gamma_1 b}{2i} \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m \left(\frac{D}{v} \right) \mu_N[s - (q + mv)] \Phi_N + \frac{\gamma_1 b}{2i} \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m \left(\frac{D}{v} \right) \mu_N[s + (q + mv)] \Phi_N$$

A amplitude máxima será achada em $s=ha^*$ com amplitude proporcional a \bar{f} (pico de Bragg),

$s=ha^*+(q+mv)$, com amplitude proporcional a $\frac{\gamma_1 b}{2} J_m \left(\frac{D}{v} \right)$; $s=ha^*-(q+mv)$, com amplitude

proporcional a $\frac{\gamma_1 b}{2} J_m \left(\frac{D}{v} \right)$, onde $h=0,1,2,\dots$ e $m=0,\pm 1,\dots$

O espectro de difração consistirá de um pico de Bragg cercado por dois satélites laterais.

Intensidade Difrada de Domínios.

Quando a amplitude difratada de um dado domínio é avaliada, a intensidade difratada correspondente pode ser obtida ao multiplicar $F(s)$ pelo seu complexo conjugado, assim:

$$I(s) = F(s)F^*(s)$$

A expressão explícita para $I(s)$ conterá muitos termos, desde que cada satélite de cada domínio interaja com todos os outros satélites de todos os outros domínios. Podemos escrever equivalentemente:

$$F(s) = \bar{f}\mu_N(s)\Phi_N + \frac{\gamma_1 b}{2i} \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m\left(\frac{D}{v}\right) \mu_N[s - (q + mv)]\Phi_N + \frac{\gamma_1 b}{2i} \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m\left(\frac{D}{v}\right) \mu_N[s + (q + mv)]\Phi_N$$

como

$$F(s) = \bar{f}\mu_N(s)\Phi(s) + \sum_{r=1}^R \sum_{L=-\infty}^{\infty} F'_{L,r} \mu_{\Delta n_r}(s - Lq) e^{-2\pi i \Delta n_r^0 a} e^{2\pi i L q_r n_r^0 a}$$

Fazendo-se as seguintes substituições:

$$\begin{aligned} G_r(s) &= \sum_{L=-\infty}^{\infty} F'_{L,r} \mu_{\Delta n_r}(s - Lq) e^{2\pi i L q_r n_r^0 a} \\ G_0(s) &= \bar{f}\mu_N(s) \\ \Phi_0(s) &= \Phi_N(s) \end{aligned}$$

Chega-se a equação:

$$F(s) = G_0(s)\Phi_0(s) + \sum_{r=1}^R G_r(s)\Phi_r(s)$$

onde

$$\Phi_0(s) = \exp[-\pi i(N-1)as]$$

e

$$\Phi_N(s) = \exp[-2\pi i n_r^0 as]$$

A amplitude do satélite (incluindo o de ordem zero) do r -ésimo domínio, é portanto $G_r(s)$ e inclui os fatores de fase dos satélites:

$$\Phi_{L,r}(s) = \exp[2\pi i n_r^0 a L q_r]$$

Assim a intensidade pode ser descrita por

$$I(s) = |G_0(s)|^2 + \sum_{r=1}^R G_0(s) G_r^*(s) \Phi_0(s) \Phi_r^*(s) + \sum_{r=1}^R G_0^*(s) G_r(s) \Phi_0^*(s) \Phi_r(s) + \sum_{r=1}^R \sum_{r'=1}^R G_r(s) G_{r'}^*(s) \Phi_r(s) \Phi_{r'}^*(s)$$

Por causa da natureza das funções de espalhamento, os primeiros três termos da equação acima essencialmente conduzem a picos de Bragg e a dupla somatória conduz a intensidade de satélites.

O termo devido a intensidade do satélite pode ser descrito por:

$$I_s(s) = \sum_{r=1}^R |G_r(s)|^2 + 2 \sum_{r>r'} \left\{ \text{Re}[G_r(s) G_{r'}^*(s)] \cos \varphi_{rr'} + \text{Im}[G_r(s) G_{r'}^*(s)] \text{sen } \varphi_{rr'} \right\}$$

com

$$\varphi_{rr'} = 2\pi(\mathbf{n}_r^0 - \mathbf{n}_{r'}^0) \cdot \mathbf{a} \mathbf{S}$$

Esta é a expressão geral para a intensidade de satélite difratada de uma dada região do cristal. O próximo passo é tirar a média sobre todas as regiões assumindo que S distribuições espaciais dos domínios sejam independentes dos parâmetros que definem sua natureza. Isto nos capacitará a fazer a média separadamente sobre G_r e $\varphi_{rr'}$.

Obtem-se, fazendo-se algumas manipulações algébricas a seguinte expressão:

$$I_s(s) = R \left[\overline{|G_r(s)|^2} - \overline{|G_r(s)|^2} \right] + R \overline{|G_r(s)|^2} \cdot \left[1 + (R-1) \cos 2\pi(\mathbf{n}_r^0 - \mathbf{n}_{r'}^0) \cdot \mathbf{a} \mathbf{s} \right]$$

desde que $\text{Im}[\overline{G_r(s) G_{r'}^*(s)}] = 0$ se assumissemos que $\overline{G_r(s)} = \overline{G_{r'}(s)}$.

A equação anterior mostra que a média da intensidade do satélite difratada por uma região de N planos atômicos consistirá de dois termos:

- um background difuso análogo à difração monotônica de Laue, isto é, uma função de s variando lentamente com os picos na vizinhança da reflexão de Bragg.
- a intensidade do satélite da média R dos domínios, o ponto médio de qualquer dois destes domínios idênticos sendo separados, dentro de uma região, pela distância $(\mathbf{n}_r^0 - \mathbf{n}_{r'}^0)$ definida por uma função de frequência apropriada sobre todo o cristal.

Do conhecimento desta função frequência, pode-se computar o valor médio do cosseno para todos os valores de s com exceção de $\mathbf{s} = \mathbf{h}\mathbf{a}^*$ (reflexão de Bragg).

Analogia com circuitos elétricos

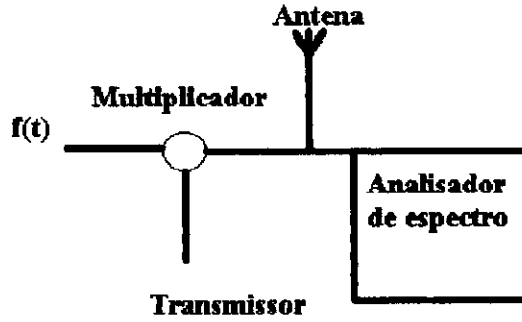
Uma interessante analogia que se pode fazer é comparar estruturas que apresentam satélites com sistemas de transmissão de sinais. Para o presente caso, o cromo, onde existem as ondas de densidade de spin, de carga e de tensão, podemos relaciona-las com circuitos de modulação de amplitude (AM), e circuitos de modulação em fase (PM).

Modulação em Amplitude (AM)

Modulando-se um sinal (ou seja, multiplicando-o por um sinal senoidal), pode-se deslocar o seu espectro de frequência. Para o caso de sistema de comunicação isto é interessante pois possibilita a transmissão de um grande número de sinais simultaneamente em um canal, evitando a superposição entre espectros destes sinais, e facilitando a separação entre eles, utilizando-se filtros apropriados. Nos sinais AM, a amplitude da portadora é modulada por um sinal $f(t)$ e, por isso, o conteúdo de informação de $f(t)$ é transmitido pelas variações em amplitude da portadora.

Na sequência mostramos um esquema de um circuito de um transmissor AM, que apresenta a analogia do fenômeno do aparecimento de satélites para a frequência fundamental para ondas de rádio e em estruturas cristalinas com ondas de densidade de carga ou ondas de densidade de spin :

Estrutura Cristalina + Onda de densidade de Carga (Spin) Modulada \Leftrightarrow Circuito com Modulação em Amplitude (AM)



Utilizando o formalismo do tratamento de sinais e supondo que a onda de densidade de carga seja o sinal que será transmitido pela transmissora AM, sua função de frequência terá a forma:

$$f_{CDW}(t) = A + B \cos \omega_{02} t$$

Se supusermos que a periodicidade da rede é o sinal portador desta informação sua função de frequência terá a seguinte forma:

$$f_{Re de}(t) = C \exp(i \omega_{01} t)$$

Assim, obtem-se na saída da antena do circuito equivalente, o sinal resultante:

$$f_{estrutura}(t) = f_{Re de}(t) \times f_{CDW}(t)$$

A transformada de Fourier da equação anterior será

$$F\{f_{estrutura}(t)\} = AC2\pi\delta(\omega - \omega_{01}) + BC\pi[\delta(\omega - \omega_{01} - \omega_{02}) + \delta(\omega - \omega_{01} + \omega_{02})]$$

sendo este sinal equivalente ao espectro de difração observado. Observe que o primeiro termo da equação relaciona-se à reflexão de Bragg da rede do material, e o segundo termo aos satélites originados pela onda de densidade de carga.

Fazendo-se a mesma analogia anterior, considere que o sinal a ser transmitido pela transmissora seja uma onda de densidade de spin, que possuirá a seguinte forma:

$$f_{SDW}(t) = D \cos \omega_{03} t$$

Suponha que a função $f(t)$ da rede, do mesmo modo que no caso anterior, possua a seguinte forma:

$$f_{\text{rede}}(t) = C \exp(i\omega'_{01}t)$$

Como no caso anterior, obteremos na saída da antena do circuito equivalente, o seguinte sinal:

$$f_{\text{estrutura}}(t) = f_{\text{rede}}(t) \times f_{\text{SDW}}(t)$$

A transformada de Fourier da equação anterior será

$$F\{f_{\text{estrutura}}(t)\} = DC\pi\left[\delta(\omega - \omega'_{01} - \omega_{03}) + \delta(\omega - \omega'_{01} + \omega_{03})\right]$$

sendo este sinal observado no espectro de difração. Observe que $\omega_{01} \neq \omega'_{01}$, sendo que para o caso do cromo tem-se

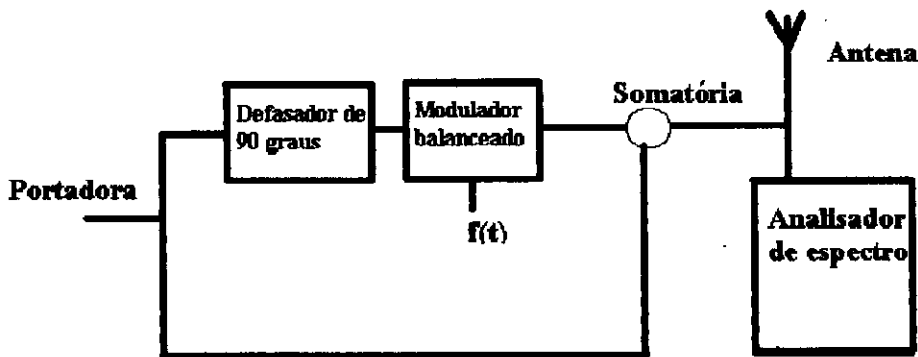
$$\omega'_{01} = \frac{\omega_{01}}{2}$$

Modulação PM

Nas técnicas de modulação angular, o ângulo da portadora é variado de algum modo por um sinal modulador $f(t)$. Dois métodos são comumente usados: modulação de frequência (FM) e modulação em fase (PM). Na modulação em fase, a frequência instantânea varia linearmente com a derivada do sinal modulador, ao passo que na modulação em frequência o ângulo varia com a integral do sinal modulador.

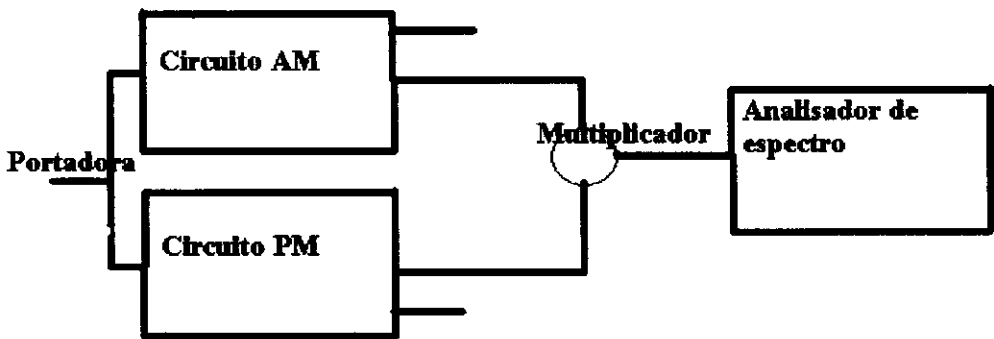
Na sequência mostramos um circuito PM, que ilustra o aparecimento de satélites no espectro de difração devido às ondas de deformação no cromo:

Estrutura Cristalina +Onda de deformação⇔Circuito com Modulação em fase (PM)



Apresentado as analogias elétricas para o aparecimento de satélites devido às ondas densidade de carga, de spin e ondas de deformação, no espectro de difração, fazemos a representação completa, considerando todos os fenômenos. O circuito será:

Representação da superposição dos 3 efeitos



Como visto anteriormente, fazemos o mesmo estudo, agora, considerando a onda de deformação modulada em fase pela rede, obtendo-se a seguinte expressão:

$$f_{Re\ de\ CDW} = C \exp(i\omega_0 t) \exp(i\Delta \sin \omega_0 t) = C \exp(i\omega_0 t) \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(\Delta) \exp(ni\omega_0 t)$$

Considerando somente a onda de densidade de carga:

$$f_{CDW}(t) = A + B \cos \omega_0 t$$

Obtem-se, após a multiplicação destes sinais, a seguinte expressão:

$$f_{estrutura}(t) = f_{rede\ CDW}(t) \times f_{CDW}(t)$$

A transformada de Fourier da equação anterior será:

$$\begin{aligned} F\{f_{estrutura}(t)\} = & ACJ_0(\Delta)2\pi\delta(\omega - \omega_{01}) + \\ & \delta(\omega - \omega_{01} - \omega_{02})[ACJ_1(\Delta)2\pi + BCJ_0(\Delta)\pi + BCJ_2(\Delta)\pi] + \\ & \delta(\omega - \omega_{01} + \omega_{02})[-ACJ_1(\Delta)2\pi + BCJ_0(\Delta)\pi + BCJ_2(\Delta)\pi] \end{aligned}$$

Analisando-se esta expressão, observa-se para o primeiro termo, o pico de Bragg devido a rede do material, e dois picos satélites de amplitudes diferentes, devido a coexistência das ondas de densidade de carga e ondas de deformação. Isto também ocorrerá para as ondas de densidade de spin.

Referências

Referências

- [ASHCROFT, 1976] Ashcroft N. W., e N. D. Mermin "*Solid State Physics*", Saunders College Publishing, U.S.A. (1976).
- [ANDERSON, 1997] Anderson, P. W., Physics Today Outubro, 42 (1997).
- [ARKO, 1968] Arko, A. J., J. A. Marcus, e W. A. Reed, Phys. Rev. 176, 671 (1968).
- [ARKO, 1969] Arko, A. J., J. A. Marcus, e W. A. Reed, Phys. Rev. 185, 901 (1969).
- [ARROTT, 1965] Arrott, A., S. A. Werner, e H. Kendrick, Phys. Rev. Lett. 14, 1022 (1965).
- [ARROTT, 1967] Arrott, A., S. A. Werner, e H. Kendrick, Phys. Rev. 153, 624 (1967).
- [BACON, 1961] Bacon, G. E., Acta Crystallogr 14, 823 (1961).
- [BACON, 1969] Bacon, G. E., E. n. Cowlam, J. Phys. C Ser. 2 2, 238 (1976).
- [BASTOW, 1966] Bastow, T. J. e R. Street, Phys. Rev. 141, 51 (1966).
- [BARBARA, 1988] Barbara, B., D. Gimoux e C. Vettier, "*Lectures on Modern Magnetism*", Springer-Verlag, Berlin (1988).
- [BLUME, 1985] Blume M., J. Appl. Phys. 57, 3615 (1985).
- [BROWN, 1994] Brown, S., e G. Grüner, Scientific American Abril, 28 (1994).
- [BYKOV, 1960] Bykov, V. N., V. S. Golovkin, N. V. Ageev, V. A. Levдик e S. I. Vinogradov, Sov. Phys. Dokl. 128, 1070 (1960).
- [CORLISS, 1959] Corliss, L. M., J. M. Hastings, e R. J. Weiss, Phys. Rev. Lett. 3, 211 (1959).
- [CULLITY, 1978] Cullity, B. D., "*Elements of X-Ray Diffraction*", Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1978).
- [DIANA, 1972] Diana M., e G. Mazzone, Phys. Rev. B 5, 3832 (1972).
- [EAGAN, 1975] Eagan, C. F., e S. A. Werner, Solid State Commun. 16, 1113 (1975).
- [FAWCETT, 1988] Fawcett, E., Rev. Mod. Phys., 60, 209 (1988).
- [FENTON, 1976] Fenton, E. W., J. Phys. F 6, 2403 (1976).
- [FERNANDEZ, 1997] Fernandez, V., C. Vettier, F. de Bergevin, C. Giles e W. Neubeck a ser publicado no Phys. Rev. B (1997).
- [FISHMAN, 1992] Fishman, R. S., e S. H. Liu, Phys. Rev. B 45, 12306 (1992).
- [FONTAINE, 1966] de Fontaine, D., "*A Theoretical and Analogue Study of Diffraction from One-Dimensional Modulated Structures*", do livro "*Local Atomic Arrangements studied by*

- X-Ray Diffraction*" ed. J. B. Cohen e J. E. Hilliard, Gordon and Breach Science Publisher. (1966).
- [FREEMAN, 1961] Freeman, A. J. e R. E. Watson, *Acta Crystallogr.* 14, 231 (1961).
- [GIBBS, 1988] Gibbs, Doon, K. M. Mohanty, e Jakob Bohr, *Phys. Rev. B* 37, 562 (1988).
- [GIBBS, 1992] Gibbs, Doon, *Synchrotron Radiation News* 5, 18 (1992).
- [GIGNOUX, 1991] Gignoux, D., "*Magnetic Properties of metallic Systems*", do livro "*Materials Science and Technology: Electronic and magnetic Properties of metals and Ceramics Part I, volume 3 A*". ed. R. W. Cahn, P. Haasen e E. J. Kramer, 367. (1991).
- [GRAEBNER, 1966] Graebner, J. e J. A. Marcus, *J. Appl. Phys.* 37, 1262 (1966).
- [HASTINGS, 1960] Hastings, J. M., *Bull. Am. Phys. Soc.* 5 (2), 455 (1960).
- [HILL, 1995] Hill, J. P., G. Helgensen, e Doon Gibbs, *Phys. Rev. B* 51, 10336 (1995).
- [HIRAI, 1992] Hirai, K., *J. Phys. Soc. Jpn.* 61, 2491 (1992).
- [IIDA, 1981a] Iida, S., M. Kohno, Y. Tsunoda, e N. Kunitomi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 50, 2581 (1981).
- [IIDA, 1981b] Iida, S., Y. Tsunoda, e Y. Nakai, *J. Phys. Soc. Jpn.* 50, 2587 (1981).
- [KITTEL, 1986] Kittel, C. "*Introduction to Solid State Physics*", 6th Edition, John Wiley & Sons, Inc. New York, U.S.A. (1986).
- [KOTANI, 1975] Kotani, A., *J. Phys. Soc. Jpn.* 39, 851 (1975).
- [KOTANI, 1976] Kotani, A., *J. Phys. Soc. Jpn.* 41, 1473 (1976).
- [KOTANI, 1978] Kotani, A., *J. Phys. Soc. Jpn.* 44, 1455 (1978).
- [LATHI, 1979] Lathi, B. P. "*Sistemas de Comunicação*", tradutores: L. M. P. Junqueira e L. M. Fernandes, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, Brasil. (1979).
- [LEBECH, 1972] Lebech, B., e K. Mikke, *J. Phys. Chem. Solids*, 33, 1651 (1972).
- [LEE, 1969] Lee, E. W. e M. A. Asgar, *Phys. Rev. Lett.* 22, 1436 (1969).
- [LOMER, 1962] Lomer, W. M., *Proc. Phys. Soc. London* 80, 489 (1962).
- [LOVESEY, 1993] Lovesey, S. W., *Rep. Prog. Phys.*, 257 (1993).
- [MIYAGAWA, 1995] Miyagawa, K., A. Kawamoto, Y. Nakazawa e K. Kanoda, *Phys. Rev. Lett.* 75, 1174. (1995).
- [MONTALVO, 1964] Montalvo, R. A., e J. A. Marcus, *Phys. Lett.* 8, 151 (1964).
- [MORI, 1993] Mori, M. e Y. Tsunoda, *J. Phys. Condens. Matter* 5, L-77 (1993).
- [MUNDAY, 1971] Munday, B. C., e R. Strret, *J. Phys. F* 1, 498 (1971).

- [NAKAJIMA, 1975] Nakajima, S., e Y. Kurihara, J. Phys. Soc. Jpn. 38, 330 (1975).
- [NÉEL, 1932] Néel, L., J. Phys. (Paris) 3, 2035 (1932).
- [OPPENHEIM, 1983] Oppenheim, A. V., e A. S. Willmsky, "*Signals and Systems*", Prentice-Hall signal Processing Series (1983).
- [OVERHAUSER, 1962] Overhauser, A. W. Phys. Rev. 128, 1437 (1962).
- [OVERHAUSER, 1971] Overhauser, A. W. Phys. Rev. B 3, 3173 (1971).
- [OVERHAUSER, 1960] Overhauser, A. W., e A. Arrott, Phys. Rev. Lett. 4, 226 (1960).
- [PREKUL, 1979] Prekul, A. F., e S. V. Sudareva, Phys. Met. Metallogr. 5, 46 (1979).
- [PLATZMAN, 1970] Platzman, P., e N. Tzoar, Phys. Rev. B 2, 3556 (1970).
- [PYNN, 1976] Pynn, R., W. Press, S. M. Shapiro, e S. A. Werner, Phys. Rev. B 13, 295 (1976).
- [RUSSELL, 1981] Russell, J. B., "*Química Geral*", tradutor: D. L. Sanioto, McGraw-Hill do Brasil, São Paulo, Brasil (1981).
- [SHIRANE, 1962] Shirane, G., e W. J. Takei, J. Phys. Soc. Jpn 17, Suppl. B-111,35 (1962).
- [SHULL, 1953] Shull, C. G., e M. K. Wilkinson, Rev. Mod. Phys. 25, 100 (1953).
- [STASSIS, 1973] Stassis, C., G. R. Kline, e S. K. Sinha, Phys. Rev. Lett. 31, 1498 (1973).
- [STEINITZ, 1986] Steinitz, M. O., J. Magn. Magn. Matter. 60, 137 (1986).
- [STERNLIEB, 1995] Sternlieb, B. J., J. P. Hill, T. Inami, G. Shirane, W. T. Lee, S. A. Werner e E. Fawcett, Phys. Rev. Lett. 75, 541. (1995).
- [STREET, 1968] Street, R., B. C. Munday, B. Window, e J. R. Williams, J. Appl. Phys. 39, 1050 (1968).
- [TAJIMA, 1995] Tajima, H., M. Inokuchi, S. Ikeda, M. Arikufu, T. Maito, M. Tamura, T. Ohta, A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, e H. Kuroda, Synthetic Metals 70, 1035 (1995).
- [TERAOKA, 1977] Teraoka, Y., e J. Kanamori, Physica B 86-88, 321 (1978).
- [TERAOKA, 1978] Teraoka, Y., e J. Kanamori, Physica B 91, 199 (1978).
- [THORNE, 1996] Thorne, R. E., Physics Today Maio, 42 (1996).
- [TREGO, 1968] Trego, A. L., e A. R. Mackintosh, Phys. Rev. 166, 495 (1968).
- [TSUNODA, 1972] Tsunoda, Y., Y. Hamaguchi, e N. Kunitomi, J. Phys. Soc. Jpn. 32, 394 (1972).
- [TSUNODA, 1974] Tsunoda Y., M. Mori, N. Kunitomi, Y. Teraoka, e J. Kanamori, Solid State Commun 14, 287 (1974).

- [TSUNODA, 1975] Tsunoda Y., Y. Nakai, e N. Kunitomi, Solid State Commun 16, 443 (1974).
- [TSUNODA, 1995] Tsunoda, Y., e R. M. Nicklow, J. Phys. Condens. Matter 8, 2655 (1995).
- [WARREN, 1969] Warren, B. E., "*X-Ray Diffraction*", Addison-Wesley Publishing Company (1969).
- [WATTS, 1964] Watts, B. R., Phys. Lett. 10, 275 (1964).
- [WERNER, 1966] Werner, S. A., A. Arrott, e H. Kendrick, J. Appl. Phys. 37, 1260 (1966).
- [WILLIAMS, 1979] Williams, I. S., E. S. R. Gopal, e R. Street, J. Phys. F 3, 431 (1979).
- [WILLIAMS, 1980] Williams, I. S., e R. Street, J. Phys. F 10, 2551 (1980).
- [WILSON, 1970] Wilson, A. J. C., "*Elements of X-Ray Crystallography*", Addison-Wesley Publishing Company, Inc (1970).
- [YOUNG, 1974] Young, C. Y., e J. B. Sokoloff, J. Phys. F 4, 1304 (1974).
- [ZHAO, 1988] Zhao, Y. Z., J. L. Fry, P. C. Pattnaik, V. L. Moruzzi, D. A. Papaconstantopoulos, J. Appl. Phys. 63, 4060. (1988).