

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FISICA GLEB WATAGHIN
DEPARTAMENTO DE FISICA DA MATERIA CONDENSADA

**ESTUDO DE ORDENAMENTO MULTIPOLAR ELÉTRICO EM HOLMIO POR
DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

FABIANO YOKAICHIYA

ORIENTADOR

PROF. DR. CARLOS MANUEL GILES ANTUNEZ DE MAYOLO

CAMPINAS, JUNHO DE 2003

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

Y77e

Yokaichiya, Fabiano

Estudo de ordenamento multipolar elétrico em holmio por difração de raios-X / Fabiano Yokaichiya. – Campinas, SP : [s.n.], 2003.

Orientador: Carlos Manuel Giles Antunez de Mayolo.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Metais de terras raras. 2. Raios X – Difração.
3. Sincrotron. 4. Ressonância - Difração. I. Giles, Carlos Manuel Antunez de Mayolo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.



C.P. 6165
CEP: 13083-970
Tel. (19) 3788-5305
e-mail: secpos@ifi.unicamp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **FABIANO YOKAICHIYA – RA 960661** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 10/07/2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Carlos Manuel Giles A. de Mayolo (Orientador do Candidato) – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Paulo César de Camargo – DF/UFPR

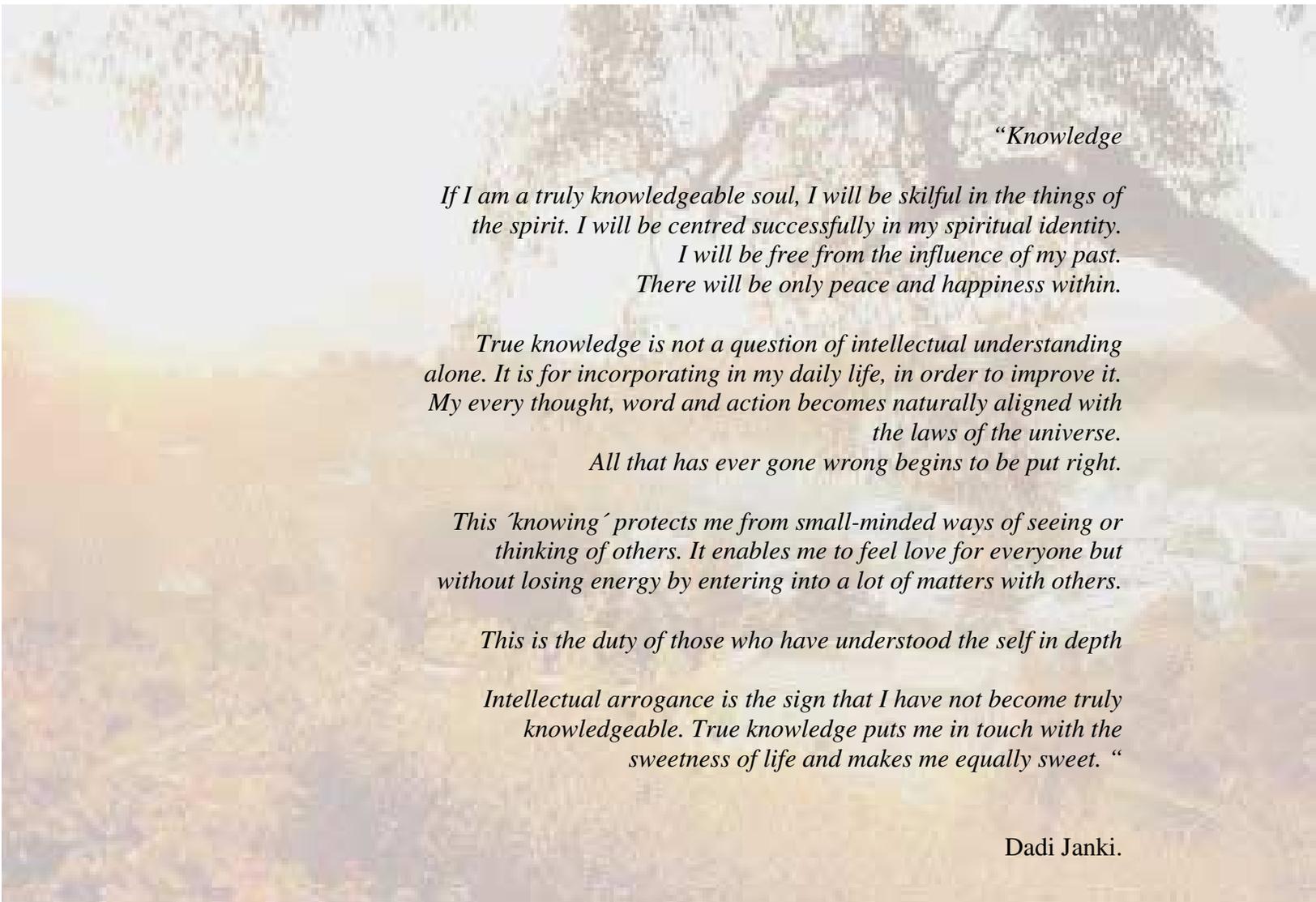
Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira – IF/UFRGS

Prof. Dr. Eduardo Miranda – DFMC/IFGW/UNICAMP

Profa. Dra. Iris Concepción Linares de Torriani – IFGW/UNICAMP



Dedico este trabalho:
A Deus,
A meus pais: Tomaz e Thereza
E a três grandes amigos que me deram FORÇA e INSPIRAÇÃO para
continuar este trabalho: Margareth, José Augusto e Angela.



“Knowledge

If I am a truly knowledgeable soul, I will be skilful in the things of the spirit. I will be centred successfully in my spiritual identity.

*I will be free from the influence of my past.
There will be only peace and happiness within.*

True knowledge is not a question of intellectual understanding alone. It is for incorporating in my daily life, in order to improve it. My every thought, word and action becomes naturally aligned with the laws of the universe.

All that has ever gone wrong begins to be put right.

This ‘knowing’ protects me from small-minded ways of seeing or thinking of others. It enables me to feel love for everyone but without losing energy by entering into a lot of matters with others.

This is the duty of those who have understood the self in depth

Intellectual arrogance is the sign that I have not become truly knowledgeable. True knowledge puts me in touch with the sweetness of life and makes me equally sweet. “

Dadi Janki.

Agradecimentos

Ao professor Carlos Giles pela orientação desta tese de doutorado.

À professora Iris Torriani, pela amizade, dedicação, pelos ensinamentos e pela grande acolhida.

Ao Dr. Christian Vettier, pela sugestão do tema e pelas discussões relacionadas a este trabalho de doutorado.

Ao Dr. Harry Westfall pelas discussões teóricas relacionadas aos ordenamentos multipolares e pelo desenvolvimento dos programas feitos no MATEMATICA que me ajudaram na interpretação dos dados experimentais obtidos.

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, por toda a ajuda prestada na linha de difração de raios-X, XRD2, e por todo tempo cedido para a realização das medidas.

Aos meus pais e à minha irmã Dani, pela força e por me ajudarem na organização da grande quantidade de dados experimentais obtidos nesta tese de doutorado.

Aos amigos Margareth Franco, José Augusto e Angela pela inspiração e força dada a este trabalho.

Ao amigo Júlio pelas discussões relacionadas à teoria do tensor de susceptibilidade anisotrópico.

Aos amigos do laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios-X (Leide, Ana Carolina, Denise, Armando, Carlos, José Luiz, Cris, Cristiano, Oscar) pela amizade.

Resumo

Ordenamentos multipolares elétricos da camada $4f$ do holmio foram sistematicamente estudados pela primeira vez por difração de raios-X nos regimes não-ressonante e ressonante (borda L_3) e nas fases antiferromagnética helicoidal e ferromagnética cônica. O ordenamento dos multipolos elétricos é resultante do forte acoplamento spin-órbita e possui a mesma estrutura que o ordenamento magnético evidenciado por medidas em função da temperatura. A natureza quadrupolar dos satélites observados no espectro de difração a 2τ e 4τ das reflexões de Bragg, foram evidenciadas por medidas em função do momento transferido Q no regime não-ressonante. Os picos satélites τ observados na fase ferromagnética surgem do ordenamento helicoidal cônico dos quadrupolos elétricos. O fenômeno de interferência entre satélites 2τ : quadrupolar elétrico - dipolar magnético, medidos na borda L_3 do Ho foi observada por difração ressonante de raios-X. Uma interpretação qualitativa da interferência construtiva e destrutiva visto para diferentes reflexões foi apresentada. Observou-se uma inversão de fase dos satélites quadrupolares em relação aos picos de Bragg, que foi explicada através de um modelo que considera a teoria do tensor de susceptibilidade anisotrópico (ATS) aplicado a sistemas incomensuráveis. Este trabalho também abrange a montagem e o comissionamento da linha de luz XRD2, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), que é dedicada ao estudo de estruturas magnéticas e de ordenamentos orbitais e multipolares.

Abstract

Multipolar ordering in metallic holmium $4f$ shell was extensively studied for the first time, by resonant and non resonant X-ray scattering at the helical antiferromagnetic and conical ferromagnetic phases. The strong spin-orbit coupling drives the multipolar order as it was experimentally confirmed through the temperature dependence of the ordering wave-vector τ . The quadrupolar nature of the 2τ and 4τ satellite peaks, measured in the non-resonant regime, were in good agreement with calculations of the form factor Q -dependence. Non magnetic satellite peaks observed at τ in the ferromagnetic phase correspond to the conical ordering of the $4f$ quadrupoles strongly coupled to the magnetic ordering. Positive and negative interference effects at 2τ measured with resonant X-ray scattering at Ho L_3 edge correspond to the addition or subtraction of the magnetic and quadrupolar resonant enhancements at the σ - π polarization channel and at the quadrupolar transition $2p \rightarrow 4f$. An apparent "phase inversion" observed for the 2τ and 4τ satellite peaks was interpreted using the anisotropic tensor susceptibility (ATS) theory applied to incommensurate systems. The construction and commissioning of the XRD2 beamline at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) dedicated to the study of charge, orbital and magnetic structures was also an important part of this work.

Índice

Introdução	1
-------------------	----------

Teoria e Montagem experimental

Propriedades Físicas do Holmio	5
---------------------------------------	----------

1. Configuração eletrônica do holmio	5
2. Estrutura cristalina	7
3. Estrutura e fases magnéticas	11
4. Transições de fases incomensuráveis-comensuráveis	17
5. Modelo Spin-slip	20
6. Histerese	24

Espalhamento de Raios-X por Multipolos Elétricos	27
---	-----------

1. Ordenamento Multipolar: Prelúdio	27
2. Teoria Multipolar elétrica	30

Linha de Difração de Raios-X (XRD2)	42
--	-----------

1. Descrição da Linha de Luz	42
1.1 A linha XRD2	43
1.2. Óptica	45
1.3. Monocromador	46
1.4. A estação experimental: O difratômetro	49
2. Técnicas experimentais	59
3. Procedimentos para a Análise de dados	69

Resultados

Ordenamento Quadrupolar Helicoidal	75
1. Satélites quadrupolares	75
2. Aparecimento de Satélites 4τ	83
3. Dependência de Temperatura dos satélites quadrupolares	85
4. Natureza Quadrupolar	89
5. Conclusões	92
Espalhamento Ressonante do Ordenamento Quadrupolar Helicoidal	93
1. Regime Ressonante	93
2. Análise de Polarização	105
3. Conclusões	111
Ordenamento Multipolar Helicoidal na Fase Ferromagnética	112
1. Aparecimento de satélite τ	112
2. Natureza Dipolar dos satélites τ	117
3. Comportamento Quadrupolar	118
4. Espalhamento Ressonante de satélites quadrupolares na fase ferromagnética	119
5. Conclusões	122
Satélite 4τ: Segundo Harmônico Quadrupolar	123
1. Análise dos satélites 4τ	123
2. Fase antiferromagnética Helicoidal	125
3. Fase Ferromagnética Cônica	130
4. Conclusões	134
Teoria do Tensor de Susceptibilidade Anisotrópica (ATS) para um Sistema Incomensurável: Explicação para a Inversão de Fase	135

1.Introdução	136
2. Teoria ATS para o aparecimento de picos proibidos	138
3. Modelo Proposto	142
4. Inversão de Fase na borda L3 do Ho	148
5. Evidência de Deformação	149
6. Conclusões	150

Conclusões e Perspectivas

Conclusões Gerais	152
Perspectivas	155

Apêndices

Apêndice 1: Séries de Farey e a escadaria diabólica	164
Apêndice2: Teoria do Campo Médio	168
Apêndice 3: Cálculo do fator de forma para $\chi=90^\circ$ (L=0)	170

Referências	172
--------------------	------------

Introdução.

A difração de raios-X com luz síncrotron está estabelecida como uma técnica complementar à difração de neutrons para investigar propriedades cristalográficas e magnéticas de sólidos. Isto é verdade graças ao desenvolvimento de técnicas que exploram a fraca interação dos fótons com os momentos magnéticos de spin e orbital, mas que são observáveis devido ao alto fluxo de raios-X das fontes de luz síncrotron. A sensibilidade à interação de uma onda eletromagnética com as propriedades magnéticas da matéria foi conhecida desde 1846 com o trabalho de Faraday sobre efeitos magneto-ópticos numa geometria de transmissão. O mesmo fenômeno foi explorado em uma geometria de reflexão por Kerr dando origem ao efeito Kerr magneto-óptico (MOKE). Nesses estudos o fenômeno observado corresponde à rotação da polarização da luz que é refletida ou transmitida através de um meio magnetizado. Tais efeitos, importantes e observáveis com luz visível, são de difícil observação com raios-X devido a sua pequena interação com a matéria que é descrita por um índice de refração para raios-X muito próximo de um.

A interação da radiação eletromagnética com o spin do elétron é conhecida desde o trabalho de Klein e Nishina em 1929. Mas foi somente em 1970 que Platzman e Tzoar propuseram uma descrição do processo e a possibilidade de medida do espalhamento magnético de fótons de raios-X. A primeira medida experimental foi realizada dois anos mais tarde por de Bergevin e Brunel usando um tubo de raios-X convencional (de Bergevin; 1972) e alguns anos depois com fontes de luz síncrotron (de Bergevin, 1981).

No mesmo período, Erskine e Stern (1975) calcularam o efeito que teria a transmissão de raios-X em uma amostra magnética de Ni próximo das bordas $M_{2,3}$ e previram uma diferença de absorção para o caso da incidência de fótons circularmente polarizados com helicidade invertida. Isto iniciou o desenvolvimento da técnica hoje conhecida como dicroísmo circular magnético de raios-X (XMCD). O primeiro experimento a evidenciar o XMCD foi realizado em 1987 por Schültz et al. na borda K do ferro (transição 1s a 4p).

Introdução

Em 1985, Blume previu um aumento ressonante da seção de choque de difração magnética quando o fóton incidente está sintonizado na energia para promover um elétron de caroço para um nível desocupado acima do nível de Fermi, fato este que foi observado experimentalmente por Namikawa na borda K do Ni. Logo depois aumentos ressonantes ainda maiores foram observados nas bordas L das terras-raras (Gibbs et al., 1988) e nas bordas M dos actínídeos (McWhan et al., 1989).

Sabe-se hoje que o fenômeno de difração ressonante de raios-X pode ter várias origens se inserindo em um contexto mais amplo do que simplesmente a presença do ordenamento magnético. Em realidade o aumento ressonante revela a mudança da simetria local do sitio cristalino estudado. A existência de ressonâncias também foi observada desde 1980 (Templeton) devido ao caráter tensorial dos fatores de estrutura próximos da ressonância. A origem deste caráter tensorial pode aparecer devido a existência de distorções Jahn-Teller, aparecimento de campos que quebram a simetria local como magnetização local ou mesmo o aparecimento de um ordenamento orbital.

As primeiras medidas de ordenamento orbital foram realizadas em 1998 em experimentos de difração ressonante de raios-X em manganitas (Murakami, 1998). Medidas experimentais se expandiram rapidamente tendo sido realizadas em outros compostos em vários síncrotrons do mundo como em V_2O_3 (Paolasini, 1999), $YTiO_3$ e YVO_3 (Takahashi, 2002) e outros.

Uma das mais recentes aplicações desta técnica consistiu em se explorar o ordenamento de multipolos elétricos existentes em camadas eletrônicas não-esféricas. O princípio foi proposto para compostos de terras-raras (Amara, 1998) e as primeiras medidas foram realizadas no DyB_2C_2 (Tanaka, 1999; Hirota, 2000).

O trabalho descrito nesta tese se iniciou simultaneamente à construção de uma linha de luz de difração de raios-X de alta resolução (XRD2) financiada pela FAPESP (Giles, 1996), no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Ela foi concebida para as aplicações descritas acima possuindo sintonia em polarização e energia, além de análise de polarização do vetor de onda incidente e espalhado, porta amostras com ambientes de baixa e alta temperatura para o estudo de transições de fase.

O objeto principal deste estudo foi o de explorar o ordenamento multipolar elétrico da camada 4f incompleta no holmio metálico monocristalino. Este problema

Introdução

havia sido proposto por um trabalho pioneiro (Keating, 1969) que evidenciou o fenômeno de ordenamento quadrupolar no holmio usando uma fonte convencional de raios-X.

A coleta de dados para este trabalho foi realizada no período de agosto de 2000 a junho de 2002 concomitantemente com a implantação e o comissionamento da linha de luz XRD2. Medidas envolvendo variações de temperatura e energia, além de varreduras no espaço recíproco proporcionaram uma abrangente compreensão do fenômeno estudado.

As medidas foram realizadas em amostras monocristalinas de holmio provenientes da França (Baruchel, 1999) e dos Estados Unidos (Gibbs, 2000) e foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X ressonante e não-ressonante.

A tese está dividida em três partes:

A primeira parte que denominamos de “Teoria e Montagem experimental” está organizada da seguinte maneira:

- Propriedades físicas do Ho: descrevemos as estruturas cristalina e magnética, a configuração eletrônica assim como o diagrama de fase do Ho.
- Espalhamento de raios-X por multipolos elétricos: descrevemos o espalhamento de raios-X por distribuições de cargas não esféricas (em particular para orbitais 4f não completos).
- Linha de difração de raios-X (XRD2): descrevemos a linha de luz XRD2 do LNLS, além de explicarmos as configurações experimentais utilizadas neste trabalho.

A segunda parte que denominamos de “Resultados” está organizada da seguinte forma:

- Ordenamento quadrupolar helicoidal: apresentamos as medidas dos satélites 2τ que surgem devido ao ordenamento dos orbitais 4f não esféricos do Ho, demonstrando sua natureza quadrupolar ao comparar os dados experimentais com a teoria.
- Espalhamento ressonante do ordenamento quadrupolar helicoidal: apresentamos as medidas dos satélites quadrupolares 2τ no regime ressonante e as interferências com os satélites segundo harmônicos magnéticos.

Introdução

- Ordenamento multipolar helicoidal na fase ferromagnética: abordamos a observação de novos satélites de origem multipolar elétrica que aparecem na fase ferromagnética cônica assim como o regime ressonante e a dependência em Q dos satélites quadrupolares 2τ .
- Satélites 4τ : Segundo Harmônico Quadrupolar: evidenciamos o aparecimento de satélites 4τ e discutimos sua natureza quadrupolar nas fases antiferromagnética helicoidal e ferromagnética cônica.
- Teoria do Tensor de Susceptibilidade Anisotrópico (ATS): Explicação para a Inversão de Fase: neste capítulo propomos uma explicação para a inversão de fase entre os satélites relacionados ao ordenamento quadrupolar e as reflexões de Bragg observados nos experimentos, onde utilizamos a teoria do tensor de susceptibilidade (ATS). Um modelo simples, baseado na teoria ATS, é apresentado, onde são feitas comparações com resultados experimentais obtidos.

A terceira parte, denominada de “Conclusões e Perspectivas” consta das seguintes partes:

- Conclusões Gerais: Neste capítulo fazemos um resumo de todas as conclusões principais deste trabalho
- Perspectivas: apresentamos as primeiras evidências de alguns fenômenos, como transições de fases incomensuráveis-comensuráveis e histerese, mas que não foram conclusivas para este trabalho, onde estamos propondo a maneira de continuarmos estes estudos.

Três apêndices são inseridos no fim deste trabalho:

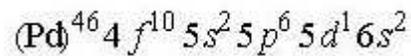
- Apêndice 1: Séries de Farey e as escadarias diabólicas.
- Apêndice 2: Teoria do Campo Médio.
- Apêndice 3: Cálculo do fator de forma para $\chi=90^\circ$ ($L=0$).

Propriedades Físicas do Holmio

Neste capítulo faremos uma revisão das propriedades mais relevantes do Ho metálico para o entendimento do fenômeno estudado neste trabalho. Em particular descreveremos a configuração eletrônica do holmio assim como a estrutura cristalina (com ênfase na descrição dos elementos de simetria principais) e finalmente mostraremos as propriedades relacionadas à estrutura magnéticas do Ho obtidas por difração de neutrons e difração de raios-X..

1. Configuração eletrônica do holmio

O holmio é o décimo-primeiro elemento do grupo dos lantanídeos também conhecido como o grupo de terras-raras e tem o número atômico 67 [(Coqblin, 1977), (Elliott, 1972), (Taylor,1972)] . No estado sólido o holmio puro é um metal com a seguinte configuração eletrônica:



As principais propriedades deste elemento provém da camada $4f$ fortemente localizada e parcialmente preenchida com dez elétrons. A camada $4f$ tem um caráter atômico pois é blindada de perturbações externas pelas camadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$. No estado metálico, o holmio é triplamente ionizado e os elétrons de valência $5d^1 5s^2$ estão delocalizados e formam a banda de condução. Os orbitais $4f$ possuem um forte caráter anisotrópico dando origem a uma densidade de carga não esférica. Esta asfericidade da densidade de carga $4f$ pode ser descrita por multipolos elétricos dando origem a fenômenos que são o objeto principal deste trabalho e que serão apresentados mais adiante neste capítulo. É interessante visualizarmos a forma dos orbitais $4f$ que são mostrados na sua representação genérica na figura 2.1.

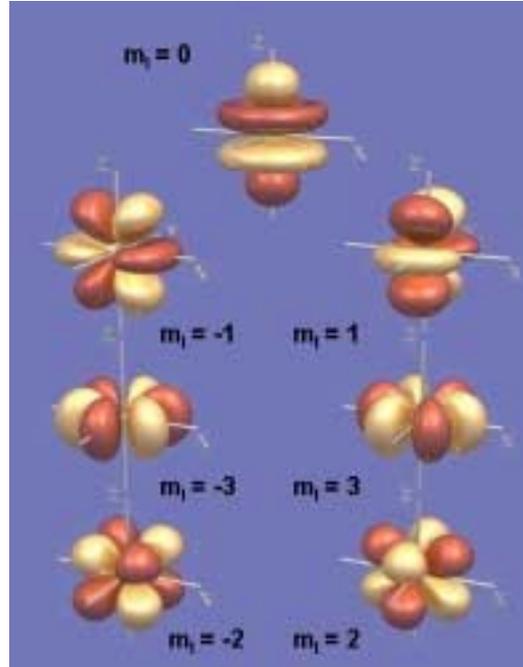


Fig. 2.1. Orbitais $4f$ numa representação genérica, as zonas douradas correspondem a regiões onde a função de onda tem valores positivos e a outra a valores negativos da função de onda.

As principais propriedades das terras raras provém da configuração eletrônica do estado fundamental que revisaremos a seguir.

A determinação dos níveis de energia para o estado fundamental do íon livre, leva em conta em primeira aproximação somente a interação Coulombiana entre os 10 elétrons da camada $4f$. De acordo com as regras de Hund, que maximizam L e S , o estado fundamental corresponde ao termo espectral mais baixo 5I , isto é àquele com $L=6$ e $S=2$. Considerando que para os átomos de terras-raras o acoplamento spin-órbita é da mesma ordem que a repulsão Coulombiana, a degenerescência do termo espectral 5I é removida de acordo com o esquema de Russell-Saunders considerando o momento angular total J como, $L+S=J=8$, resultando em multipletos 5I_8 . A separação entre os dois multipletos mais baixos é da ordem de 5000 K e portanto as propriedades magnéticas em baixas temperaturas serão próximas daquelas do multipletto do estado fundamental. Os momentos magnéticos do Ho^{+3} interagem através da interação RKKY, mediada por elétrons da banda de condução, resultando em um estado magnético ordenado a baixas temperaturas.

2. Estrutura cristalina

Como a maioria dos metais de terras-raras, o Ho puro possui uma estrutura hcp (hexagonal closed packed)

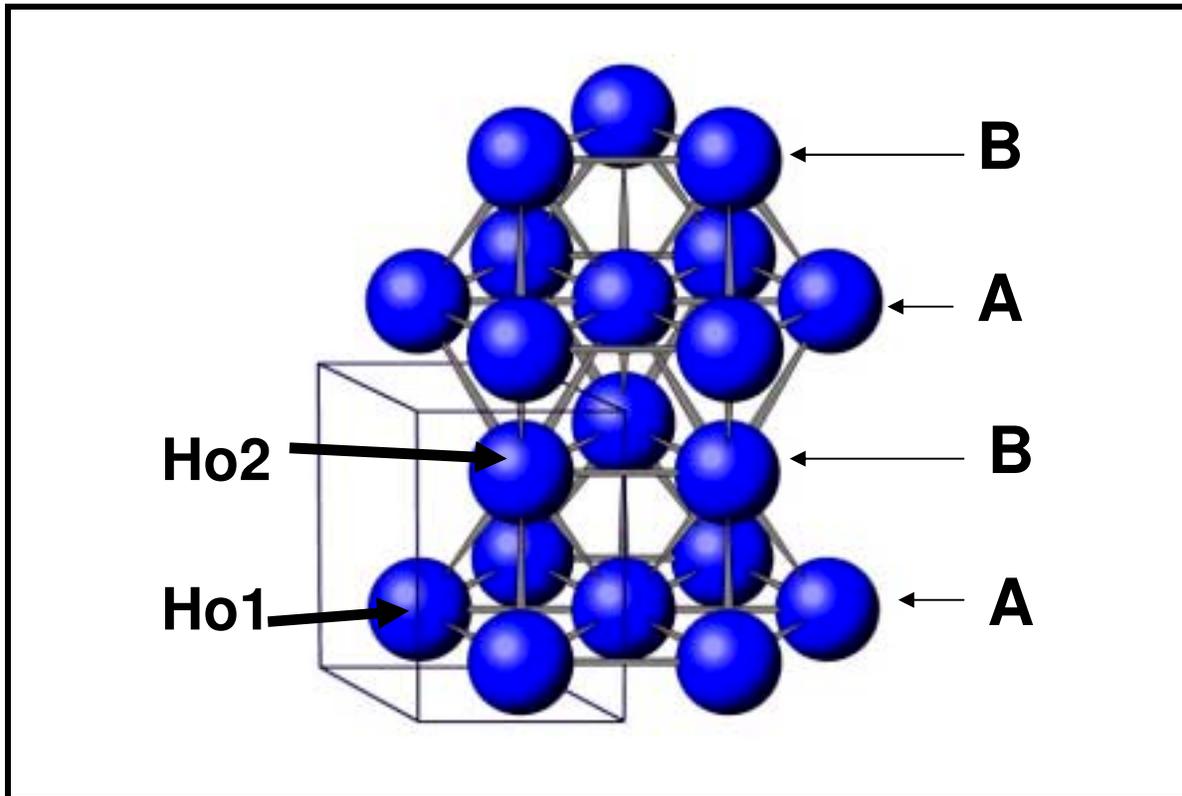


Figura 2.2. Representação da estrutura cristalina do Ho.

cujo grupo espacial é o de número 194 que segundo a notação de Schoenflies corresponde ao grupo espacial D_{6h}^4 e segundo a nomenclatura internacional de Hermann-Mauguin é definida pelo símbolo $P6_3/mmc$ (Hahn, 1982).

O símbolo P seguido do número 6 indica que este grupo espacial possui uma rede de Bravais hexagonal primitiva, e os símbolos $6_3/mmc$ indicam correspondentemente os principais elementos de simetria para cada uma das três direções de simetria da rede hexagonal denominadas de primária, secundária e terciária. Na notação completa do símbolo de Hermann-Mauguin os elementos de simetria aparecem explicitamente como sendo $6_3/m 2/m 2/c$. Assim para o grupo espacial 194 a direção primária [001] possui um eixo de parafuso de ordem 6 com passo de $1/2$ parâmetro de rede c e um plano de simetria (espelho) perpendicular a ele (representado pelo elemento de simetria $6_3/m$).

Propriedades Físicas do Holmio

Também pode-se concluir que as três direções de simetria equivalentes secundárias: $[100]$, $[010]$ e $[\bar{1}\bar{1}0]$ possuem um eixo de rotação próprio de ordem 2 e um plano de espelho perpendicular a ele (representado pelo símbolo $2/m$). Finalmente a direção de simetria terciária $[1\bar{1}0]$ possui um eixo de rotação próprio de ordem 2 e um plano axial de deslizamento com passo $1/2$ de c perpendicular a ele (e representado por $2/c$). Elementos de simetria adicionais que aparecem na notação extendida de Hermann-Mauguin são $2_1/b$ e $2_1/n$ indicando a presença de eixos de parafuso de ordem 2 e passo $1/2$ perpendiculares a planos de deslizamentos axial e diagonal respectivamente.

As posições em que os átomos se localizam, segundo a nomenclatura de Wyckoff são:

Tabela 2.1. Posições dos átomos de Ho na célula unitária hep.

nomenclatura de Wyckoff	$2c$
Posição do Ho1	$(0,0,0)$
Posição do Ho2	$(1/3,2/3,1/2)$

Os valores para os parâmetros de rede a , c e para a razão c/a , são apresentados na tabela seguinte:

Tabela 2.2. Valores dos parâmetros de rede do Ho.

Parâmetros de rede	Valor (Å)
a	3.577
c	5.616
c/a	1.570

Devido a seu grupo espacial podemos obter as seguintes regras de extinção que relacionamos na tabela seguinte:

Propriedades Físicas do Holmio

Tabela 2.3. Regras para o aparecimento de reflexões para a estrutura do Ho.

Condições de Reflexão	
Gerais	Especial
$hh2\bar{h}l : l=2n$	$hkil : l=2n$
$000l : l=2n$	ou $h-k=3n\pm l$

Calculando os fatores de estrutura para as reflexões gerais,

$$|F|^2 = \left| f \cdot \left(1 + e^{2\pi i g} \right) \right|^2 \quad (2.1)$$

onde

$$g = \frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \quad (2.2)$$

temos a seguinte tabela de regras para picos de Bragg observáveis:

Tabela 2.4. Fatores de espalhamento de reflexões de Bragg observáveis.

	$l=\acute{I}mpar$	$l=Par$
$h-k=3n$	0	$4f^2$
$h-k=3n\pm l$	$3f^2$	$1f^2$

A interpretação dos resultados da difração de raios-X ressonante e não-ressonante necessita de uma análise detalhada dos elementos de simetria de cada sitio cristalográfico. Em particular vamos descrever os elementos de simetria do tipo planos de deslizamento axial e diagonal e planos de espelho da estrutura $P6_3/mmc$.

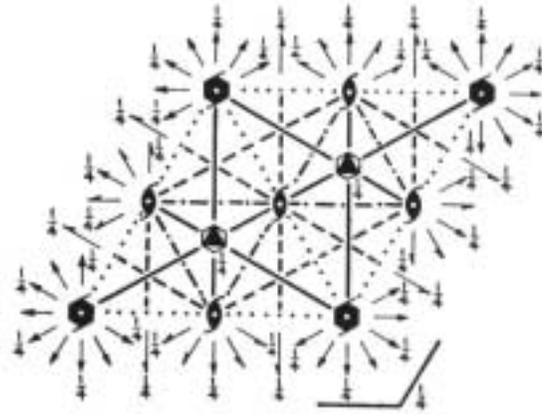


Figura 2.3 Diagrama de símbolos do grupo espacial 194 (plano de projeção normal a c).

Os planos de espelho e deslizamento que fazem parte deste grupo espacial são mostrados nas figuras 2.4, 2.5, 2.6 e 2.7.

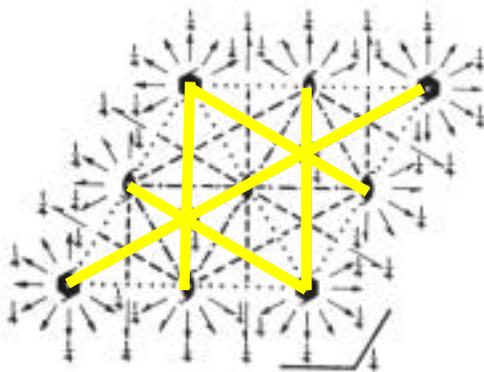


Figura 2.4. Planos de espelho.

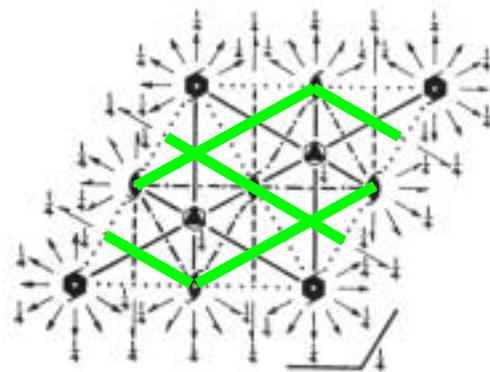


Figura 2.5. Planos de deslizamento axial paralelo ao plano de projeção.

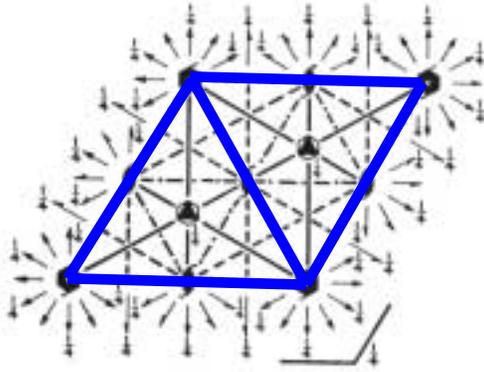


Figura 2.6. Planos de deslizamento axial perpendicular ao plano de projeção

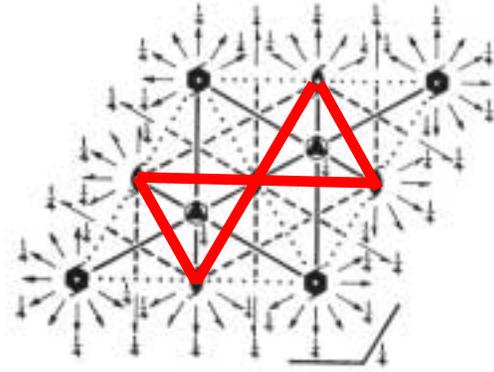


Figura 2.7. Planos de deslizamento diagonal: combinação entre deslizamento paralelo e deslizamento perpendicular ao plano de projeção.

3. Estrutura e fases magnéticas

O Ho, um metal de terra-rara pesado (definição esta que abrange todos os elementos que vão do gadolínio (Gd) ao túlio (Tm)) possui duas transições de fases magnéticas: a temperatura de Néel, $T_N = 132$ K, e a temperatura de Curie, T_C aproximadamente em 20 K. Entre estas duas temperaturas de transição, a estrutura magnética do Ho é antiferromagnética helicoidal plana, que foi determinada por difração de neutrons (Koehler, 1967).

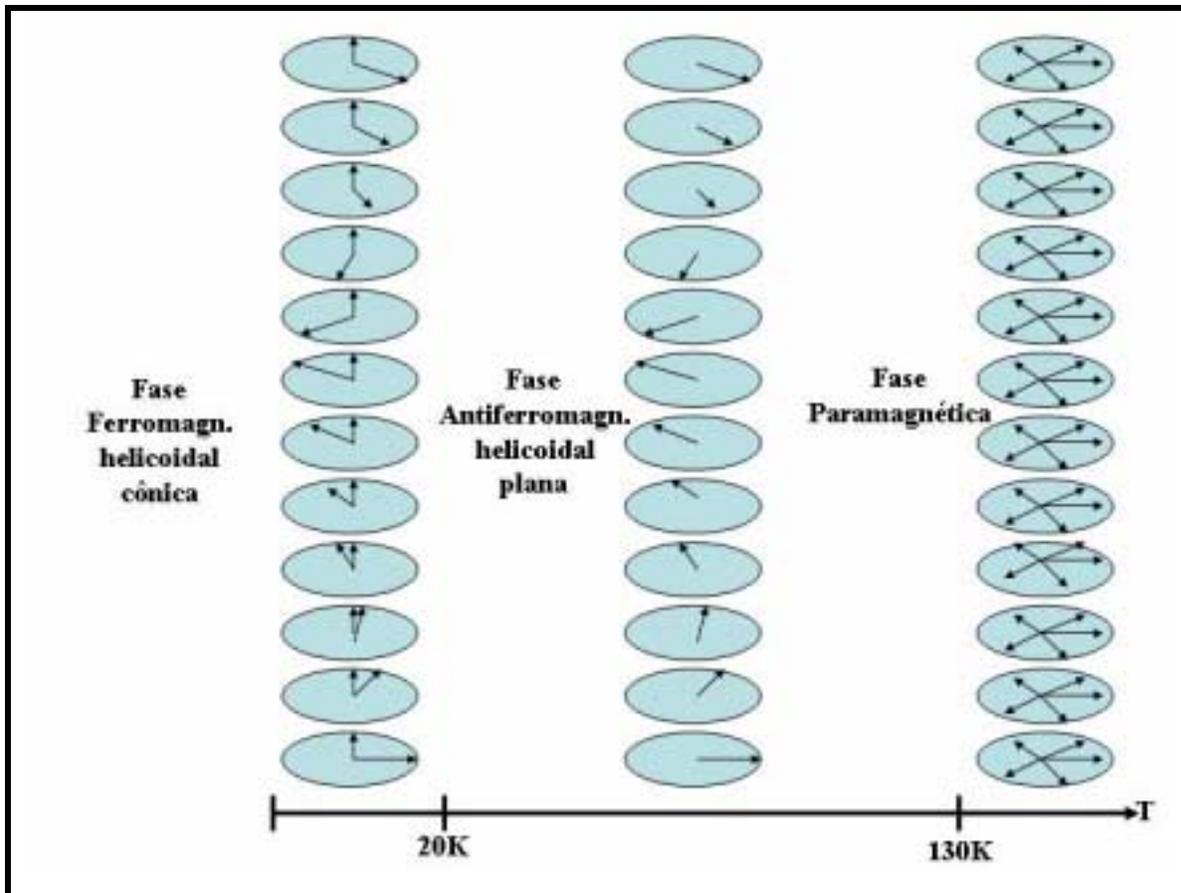


Figura 2.8. Representação esquemática das fases magnéticas encontradas no Ho.

Esta estrutura é descrita como sendo constituída por planos ferromagnéticos basais que giram sua orientação ao longo do eixo c do cristal, formando uma hélice plana (isto também é observado nos elementos térbio (Tb) e disprósio (Dy)). O ângulo de giro da hélice diminui de 51 graus em T_N até 31 graus em T_C , o que equivale em termos de vetor de propagação da hélice (definida por $\tau = \left(\frac{\varphi}{\pi}\right)c^* = \left(\frac{\varphi}{\pi}\right)\left(\frac{2\pi}{c}\right)$, onde φ é o ângulo de giro e c^* é inverso de c) a 0,282 c^* unidades de rede recíproca (reciprocal lattice units, r.l.u.) na transição de Néel a 0,183 c^* r.l.u. próximo da temperatura de Curie.

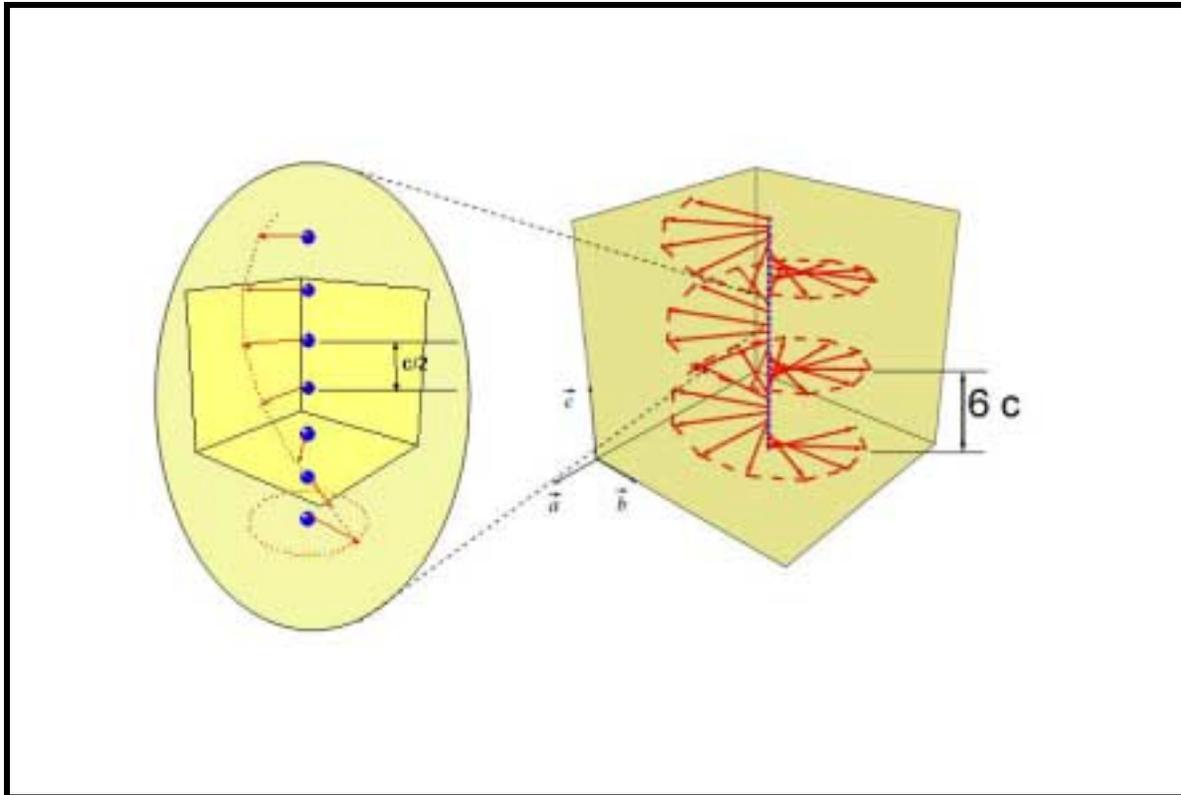


Figura 2.9. Representação da hélice magnética comensurável (fase antiferromagnética próxima a transição de Curie) no Ho. Observe que para esta representação para a hélice completar uma volta foram necessários 6 células unitárias.

Abaixo da temperatura de Curie, o Ho apresenta, diferentemente dos demais terras raras pesados, uma estrutura ferromagnética na forma de cone (ou cônica). Esta estrutura cônica pode ser descrita como formada de uma estrutura helicoidal plana constituída pelas componentes dos momentos magnéticos projetados na camada perpendicular ao eixo c e por uma componente magnética constante na direção do eixo c . Assim sendo, abaixo de 20 K os momentos magnéticos não encontram-se mais nos planos basais mas estão inclinados para fora do plano, dando origem a um cone cujo ângulo formado entre a geratriz e o eixo chega a $\gamma=80.5$ graus em 10 K.

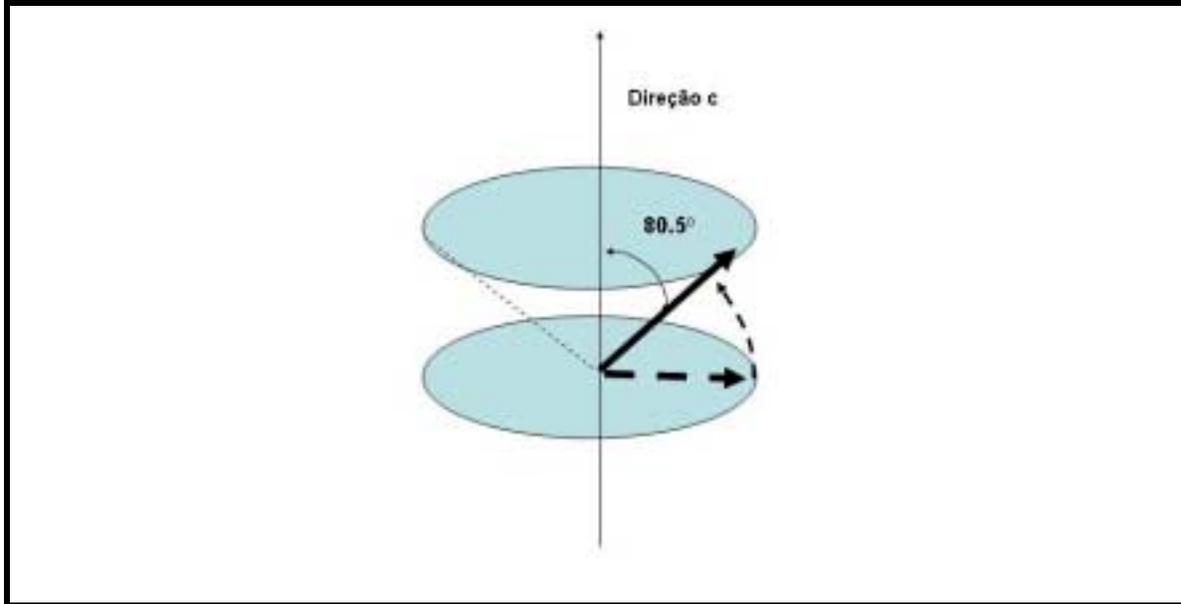


Figura 2.10. Representação esquemática do momento magnético na fase ferromagnética.

Nesta fase magnética, o vetor de onda da hélice permanece constante em função da temperatura, indicando que a estrutura magnética encontra-se presa (locked) à periodicidade da rede repetindo-se após 12 camadas hexagonais e formando uma estrutura comensurável com a rede hexagonal compacta dos íons de holmio.

Utilizando as técnicas de difração magnética de raios-X, ressonante e não ressonante, a estrutura magnética descrita acima é observada como picos satélites aos picos de Bragg nas posições τ ao longo da direção L do espaço recíproco correspondendo ao ordenamento da hélice magnética. A figura 2.11 mostra os picos satélites em torno dos picos de Bragg para as reflexões em que $h-k=3n \pm 1$ e na figura 2.12 e 2.13 mostramos o caso para $h-k=3n$. Na figura 2.11 os picos satélites possuem intensidades correspondentes às intensidades dos picos de Bragg (existe um fator 3 entre os picos magnéticos em torno de reflexões com l par e l ímpar de acordo com o que ocorre para os picos de Bragg, tabela 2.4). O mesmo comportamento ocorre para as reflexões correspondentes à figura 11 sendo que os picos magnéticos não aparecem em torno de reflexões proibidas.

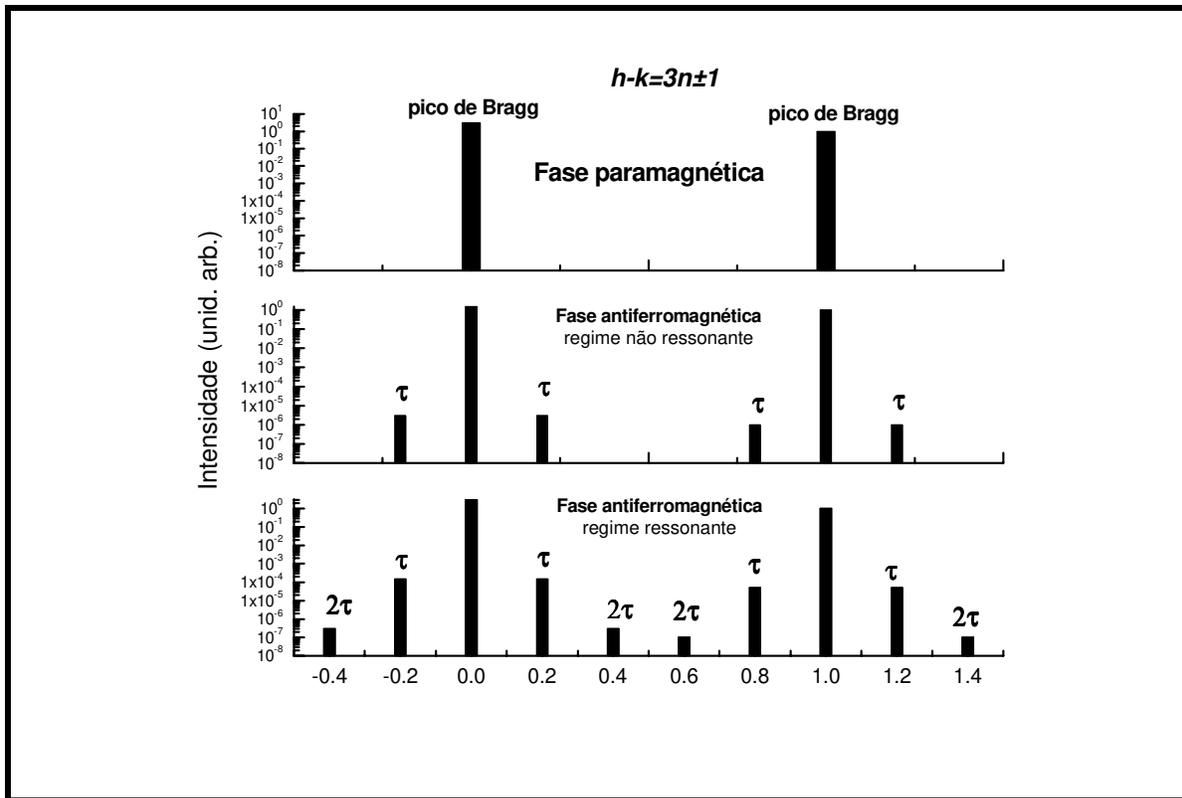


Figura 2.11. Esquemático apresentando as posições dos satélites magnéticos aparecendo nas posições τ nos regimes não-ressonante e ressonante. No regime ressonante surgirão picos satélites adicionais (ver Fig. 2.13).

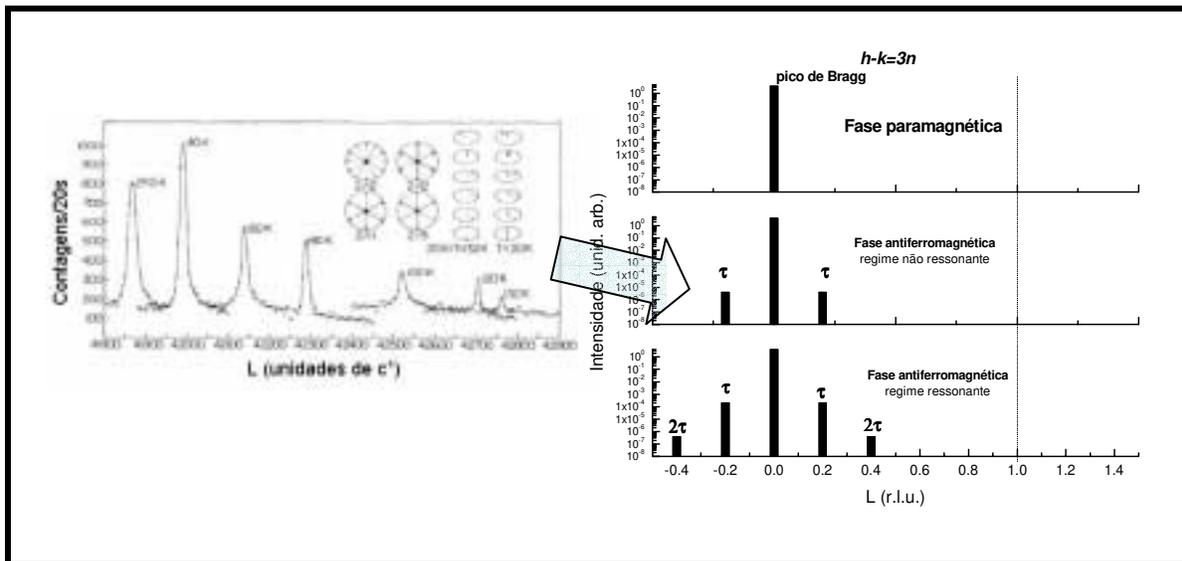


Figura 2.12. . Esquemático apresentando as posições dos satélites magnéticos aparecendo nas posições τ nos regimes não-ressonante e ressonante (neste regime aparecem picos satélites adicionais como mostrado na Fig. 2.13). Apresentamos resultados do regime não ressonante observados na literatura (Gibbs, 1985).

Propriedades Físicas do Holmio

No caso da difração magnética ressonante de raios-X, Gibbs et al. (Gibbs et al., 1985) observou um aumento ressonante da intensidade destes pico de um fator 50. Além disso observa-se também o surgimento de picos satélites adicionais nas posições 2τ , 3τ e 4τ . Uma análise em polarização do feixe difratado permite determinar a origem destas picos adicionais. Os picos que surgem devido a transição $2p \rightarrow 4f$ surgem devido ao desdobramento (splitting) dos estados intermediários $4f$ provocado pela presença do buraco nos estados de caroço (core-hole) e a consequente mudança do potencial resultante para estas camadas durante a transição (Hannon et al., 1988). É importante salientar que a presença destes picos satélites adicionais não persistem ao se mudar a energia do fóton incidente para fora da condição de ressonância.

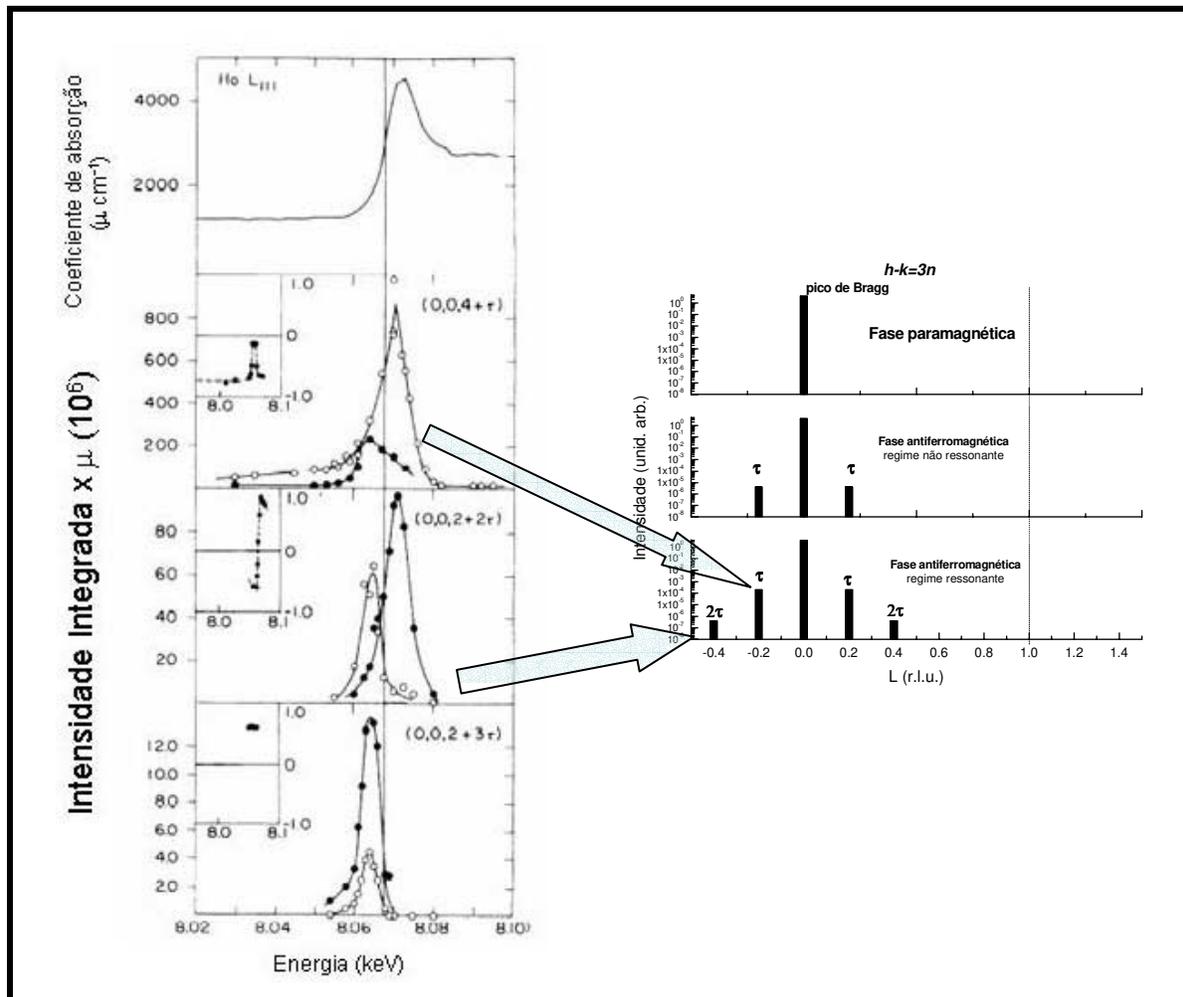


Figura 2.13 . Esquemático apresentando as posições do satélites magnéticos aparecendo nas posições τ nos regimes não-ressonante e ressonante. Apresentamos o aparecimento de picos satélites adicionais (em 2τ , 3τ e 4τ não mostrado na figura) para a difração magnética ressonante na borda L_3 do Ho (Gibbs, 1988).

4. Transições de fases incomensuráveis-comensuráveis

As transições de fase descritas na seção anterior foram observadas por diversas técnicas macroscópicas como calor específico, magnetização, susceptibilidade magnética, ultrassom, expansão térmica e resistividade [(Ali, 1989) (Bates, 1988), (Cowley, 1988) (Tindall, 1977), (Steinitz, 1989)]. Na figura 13 apresentamos um esquemático do vetor de onda da hélice em função da temperatura, onde as transições observadas na fase antiferromagnética foram obtidas da literatura (Krivosheev, 1997).

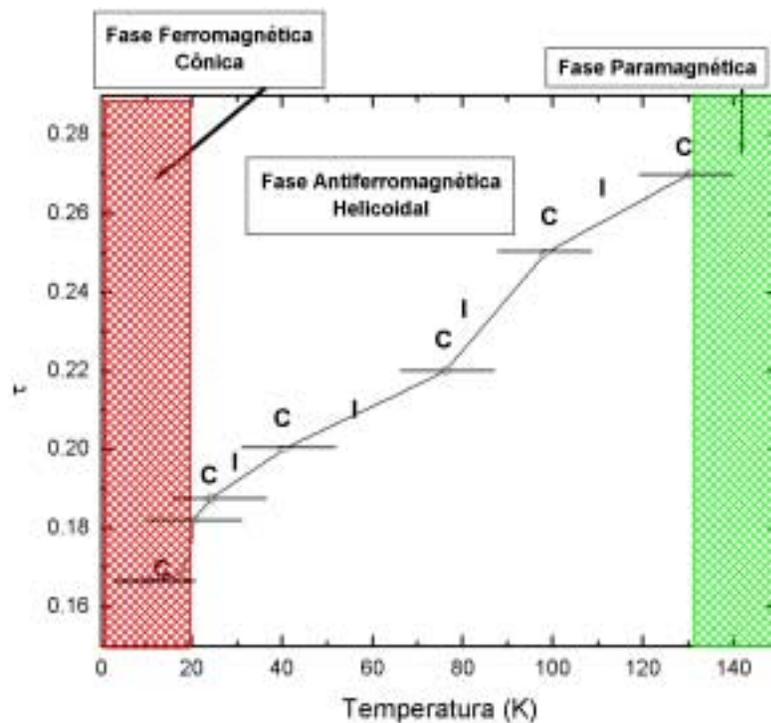


Figura 2.14. Esquemático do comportamento do vetor de onda da hélice em função da temperatura do tipo “escadaria diabólica”.

Entretanto outras anomalias apareceram em medidas realizadas na fase antiferromagnética, sendo interpretadas posteriormente com o auxílio de técnicas microscópicas como transições estruturais, enriquecendo o diagrama de fases do Ho (Bates, 1988). Medidas de calor específico, ultrassom, resistividade e susceptibilidade magnética (dependendo da amostra e do eixo cristalino observado quando a técnica de

Propriedades Físicas do Holmio

medida dependia da direção), apresentaram anomalias, em intervalos pequenos de temperatura (1 a 3K) em torno dos valores: 42 K, 76 K, 98 K e 110 K [(Bates, 1988), (Cowley, 1988)]. Estas anomalias puderam ser explicadas devido a associação de técnicas microscópicas, como a difração de neutrons ou raios-X, que forneceram a estrutura magnética para cada uma destas transições [(Tindall, 1993), (Tindall, 1994)]. Uma série de trabalhos envolvendo a primeira técnica apresentou o comportamento do vetor propagação da hélice, onde caracterizou-se regiões cujas transições são incomensuráveis-comensuráveis-incomensuráveis, resultando num complexo diagrama de fases, denominado por muitos trabalhos como diagrama de fases do tipo escadaria diabólica incompleta (“devil’s staircase”) [(Steinitz, 1995), (Cowley, 1991)]. O modelo “spin-slip” (também conhecido como descomensuração de spin) foi proposto para a explicação destas regiões onde a estrutura se apresenta comensurável com a rede (Bohr, 1986).

Na transição de fase próximo da temperatura de Curie onde o sistema passa de uma estrutura magnética helicoidal plana para uma estrutura ferromagnética cônica, observam-se regiões de transições de fase comensurável a incomensurável da estrutura de spin-slip assim como do ordenamento magnético. Alguns trabalhos propõem a seguinte sequência de transição (Sherrington, 1972):

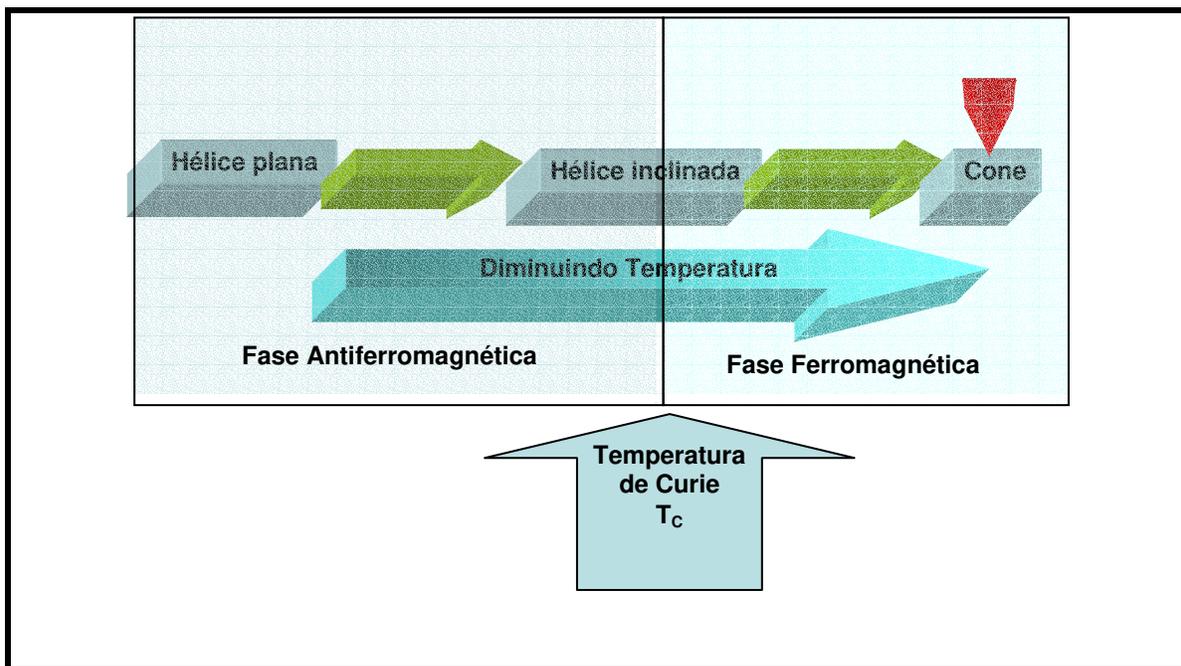


Figura 2.15. Esquemático da transição de Curie: como a hélice magnética varia de hélice plana a cone.

Propriedades Físicas do Holmio

Nesta região também observou-se o caráter de escadaria diabólica para o vetor de onda da hélice, variando-se o valor do campo magnético aplicado na direção do eixo c a uma temperatura fixa (Bates, 1988).

Diversas medidas macroscópicas como susceptibilidade magnética, calor específico ou técnicas de ultrassom, observaram anomalias de primeira ordem próximo a temperatura de Curie [(Bates, 1988), (Cowley, 1988)]. Técnicas microscópicas como difração de neutrons e raios-X detectaram o aparecimento de novas reflexões satélites, indicando mudança estrutural (Tindall, 1994).

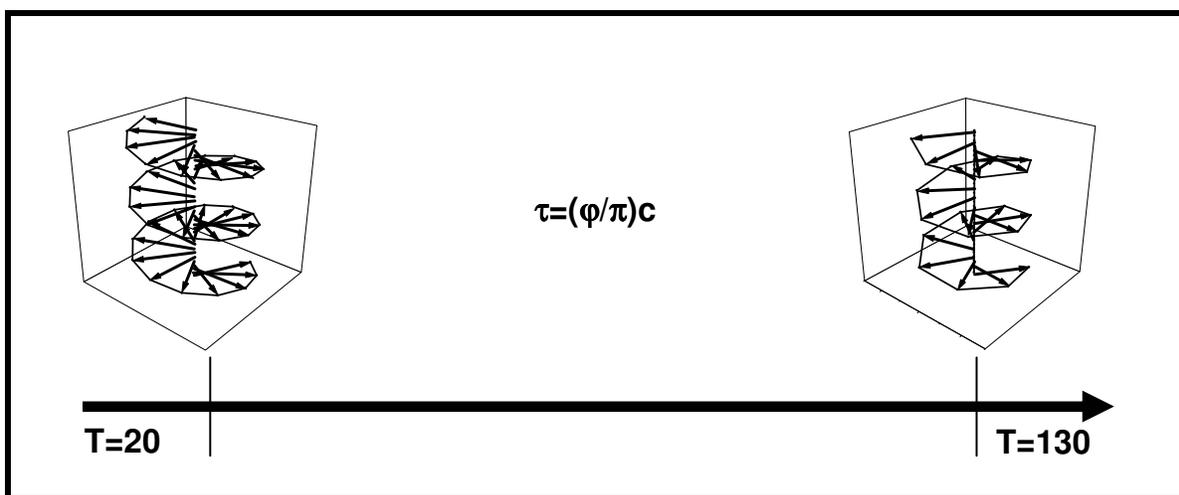


Figura 2.16. Representação do comportamento da hélice magnética com relação a temperatura. Os esquemas da hélice apresentados são particularmente de duas condições comensuráveis.

Tabela 2.5. Comportamento dos vetores de onda nas transições observadas na literatura (Krivosheev, 1997).

Temperatura (K)	Vetores de Onda
130	$(5/28)c^*$
98	$(1/4)c^*$
76	$(2/9)c^*$
40	$(1/5)c^*$
24	$(3/16)c^*$
20	$(2/11)c^*$
<20	$(1/6)c^*$

Propriedades Físicas do Holmio

As transições de fase observadas às temperaturas de 19.8 K, 24.5 K, 40.5 K e 97.4 K em medidas de ultrassom, e confirmadas através de medidas de susceptibilidade magnética e difração de neutrons (com campo magnético aplicado na direção c), sugerem estruturas de spin-slip com espaçamentos de 11, 8, 5 e 2 camadas atômicas (Cowley, 1988). Outra transição prevista e medida pela técnica de difração de neutrons (com campo magnético aplicado na direção c) foi observada à temperatura de 76 K com $\tau=2/9$ (Tindal, 1994).

Próximo à transição de Néel evidenciou-se uma anomalia à 126 K com $\tau=5/18$, medida novamente pela técnica de difração de neutrons (Tindall, 1993).

5. Modelo Spin-slip

Para compreendermos o modelo de spin-slip, imaginemos primeiramente que os planos basais ferromagnéticos do Ho estão arranjados em pares (ou dubletos) ao longo da direção do eixo c, dos quais cada dubleto está associado a uma das seis direções fáceis definida pela simetria de ordem seis do campo cristalino para esta estrutura. Não é necessário assumir que os momentos dentro de cada dubleto estejam rigorosamente orientados um paralelo ao outro e que os pares sejam idênticos. Na fase magnética ideal (1/6) do Ho há seis pares de planos na célula unitária magnética, cada qual associada com uma direção fácil para formar uma espiral de dubletos. O vetor de onda magnética obtido é dado pelo inverso do número de camadas na célula unitária magnética ou seja: $\tau_m=(2/12)c^*=(1/6)c^*$. O fator 2 entra nesta definição devido a rede hcp possuir dois planos atômicos para cada célula química unitária (Bohr, 1986):

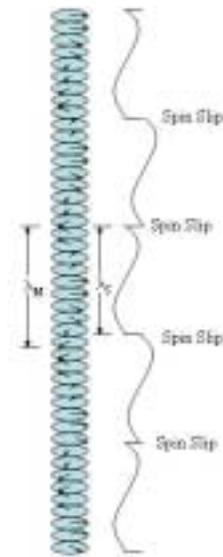


Figura 2.17. Representação do comportamento spin-slip. Aqui estamos representando a configuração 12222.

Desta maneira obtemos o bloco de construção fundamental do modelo de spin-slip para o Ho: $(1/6)$ da célula unitária magnética. Um spin-slip é criado associando um único plano atômico, ao invés de um par de planos, a uma direção fácil particular, permitindo desta maneira obter diversas configurações estruturais.

De uma maneira mais genérica:

Estruturas de spin-slip comensuráveis podem ser criadas introduzindo s planos atômicos simples para todos as n rotações completas dos momentos magnéticos ao redor da direção do eixo c

$$\tau_s = \frac{2s}{12n - s} \quad (2.3)$$

Na tabela seguinte apresentamos as estruturas de spin-slips comensuráveis mais simples com seus respectivos vetores de onda. Na notação apresentada na tabela 6 o número “1” representa um spin-slip e o “2” um dubleto. Para exemplificarmos, consideremos o caso (122222) onde temos um spin-slip para cada 5 dubletos. Genericamente, estruturas de spin-slip podem ser criadas por introduzir um número s de slips para cada n rotações completas dos momentos ao redor do eixo c .

Tabela 2.6. Nomenclatura associada ao spin-slip e seus respectivos vetores da hélice.

Spin-slip	Vetor de onda da hélice
(222222)	$\left(\frac{1}{6}\right)$
(122222)	$\left(\frac{2}{11}\right)$
(12222)x6	$\left(\frac{5}{27}\right)$
(1222)x3	$\left(\frac{4}{21}\right)$
(122122)	$\left(\frac{1}{5}\right)$
(121212)	$\left(\frac{2}{9}\right)$

Este modelo proposto também foi capaz de explicar, em experimentos de difração de raios-X, o aparecimento de reflexões adicionais, que estariam relacionados a modulações magnetoelásticas relacionadas ao fenômeno de spin-slip. Para compreendermos este problema considere a seguinte figura:

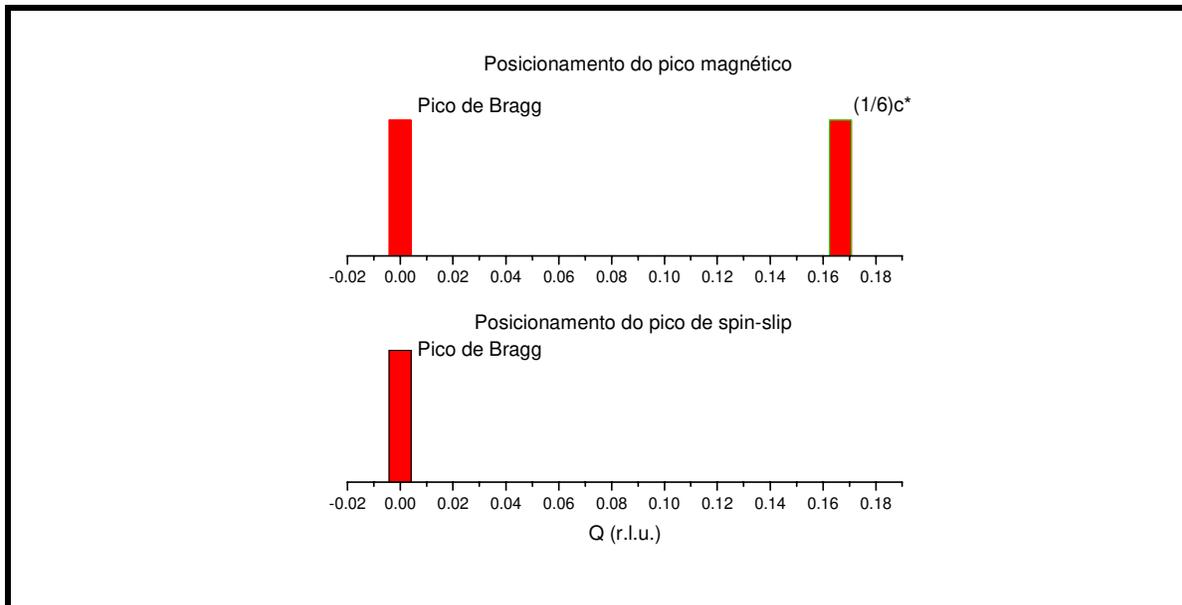


Figura 2.18. Esquemático do aparecimento de picos devido ao spin-slip para um vetor de onda $(1/6)c^*$.

Propriedades Físicas do Holmio

Para o caso em que não existam planos de spin-slips, não se observaria nenhum pico adicional no espectro de difração.

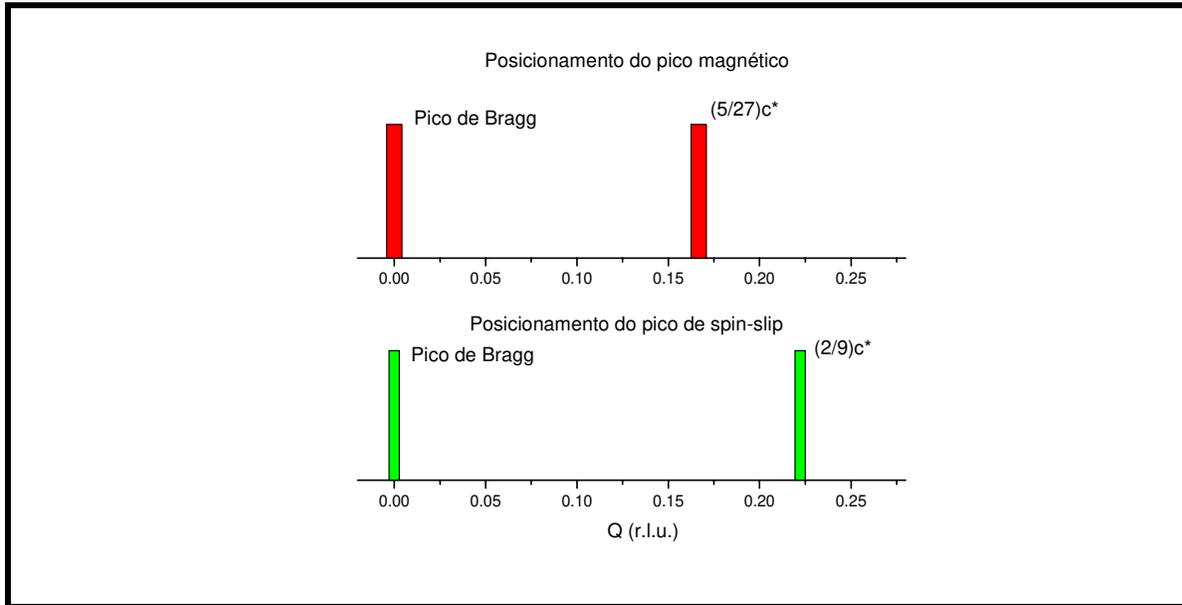


Figura 2.19. Esquemático para o aparecimento de picos devido ao spin-slip considerando o vetor de onda $(5/21)c^*$.

No caso esquematizado acima, e que foi observado pela técnica de difração de raios-X, observa-se um pico de carga na posição apresentada acima, que representa a frequência do spin-slip. Na tabela seguinte apresentamos as possíveis posições de picos de spin-slips relacionados aos vetores de onda das estruturas comensuráveis.

Reescrevendo o vetor de onda da estrutura spin-slip τ_s em função do vetor de onda da estrutura magnética τ_m temos:

$$\tau_s = 12\tau_m - 2 \quad (2.4)$$

Na tabela 2.7 apresentamos os valores do vetor de onda da estrutura de spin-slip obtida pela equação (2.4).

Propriedades Físicas do Holmio

Tabela 2.7. Vetores de onda magnéticos comensuráveis e seus possíveis vetores de propagação dos spins.

τ_m	τ_s
(1/6)	0
(2/11)	(2/11)
(5/27)	(2/9)
(4/21)	(2/7)
(1/5)	(2/5)
(2/9)	(2/3)

6. Histerese.

O comportamento histerético do vetor de onda (ou de qualquer grandeza física medida neste sistema) deve acontecer nas proximidades da temperatura de transição de Curie na faixa de temperatura de 10 K a 50 K (Gibbs, 1985). Em medidas de anomalias em ultrassom, a faixa de histerese foi observada entre temperaturas de 19.8 a 24.5 K (Bates, 1988) Alguns trabalhos tem mostrado que este fenômeno pode existir longe destas faixas, como em medidas de atenuação de ultrassom onde observou-se histerese a 94 K (Simpson, 1976), e medidas de intensidade integrada de reflexões satélites que aparecem devido a estrutura magnética (podendo variar dependendo da amostra e da temperatura em que se inicia o experimento) (Venter, 1990). Observou-se que a natureza da histerese é diferente para o caso de iniciarmos o aumento de temperatura a partir valores menores de 100 K do que se começássemos o mesmo processo com temperaturas acima desta temperatura. Esta temperatura de 100 K é a temperatura de transição no qual a estrutura magnética é supercomensurável. Nas figuras 2.20 e 2.21 apresentamos resultados obtidos neste trabalho do comportamento do vetor de onda da hélice magnética visto para um pico magnético e para intensidade integrada observado para um satélite 2τ , onde evidencia-se a histerese.

A histerese que aparece a baixa temperatura (próxima a transição de Curie) pode ser explicada por estarmos numa região de transição de fase magnética, entre o

Propriedades Físicas do Holmio

antiferromagnetismo e o ferromagnetismo. A explicação para a histerese que se apresenta a altas temperaturas também se relaciona a uma transição de fase: transição entre uma fase onde a estrutura de hélice passa de incomensurável para comensurável.

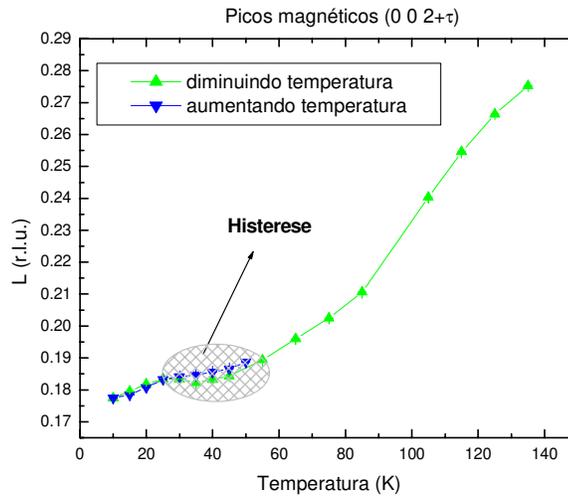


Figura 2.20. Comportamento do vetor de onda da hélice para um pico magnético. Observe a histerese na faixa de 20 a 50 K.

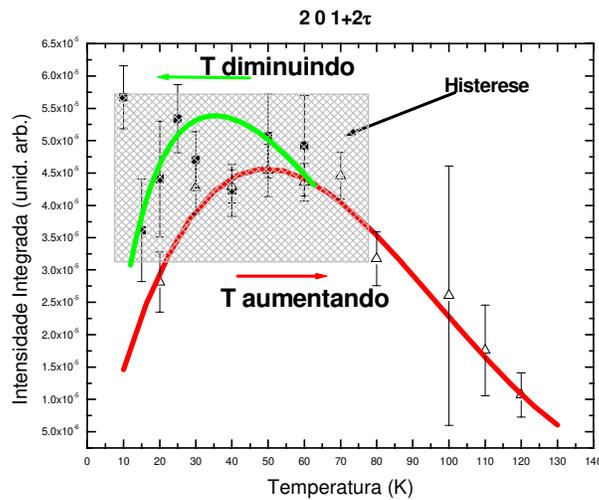


Figura 2.21. Comportamento da intensidade integrada para um satélite 2τ. Observe novamente a histerese na faixa de 20 a 50 K.

Propriedades Físicas do Holmio

Propostas para continuidade de estudo relacionado a este fenômeno é descrito no capítulo Perspectivas.

Espalhamento de Raios-X por Multipolos Elétricos

Neste capítulo apresentamos o desenvolvimento teórico da interação do raios-X com uma distribuição eletrônica não esférica, particularmente para os orbitais $4f$ semi-preenchidos do Ho. A figura 3.1. apresenta um esquema do ordenamento multipolar proposto por Keating para o Ho.

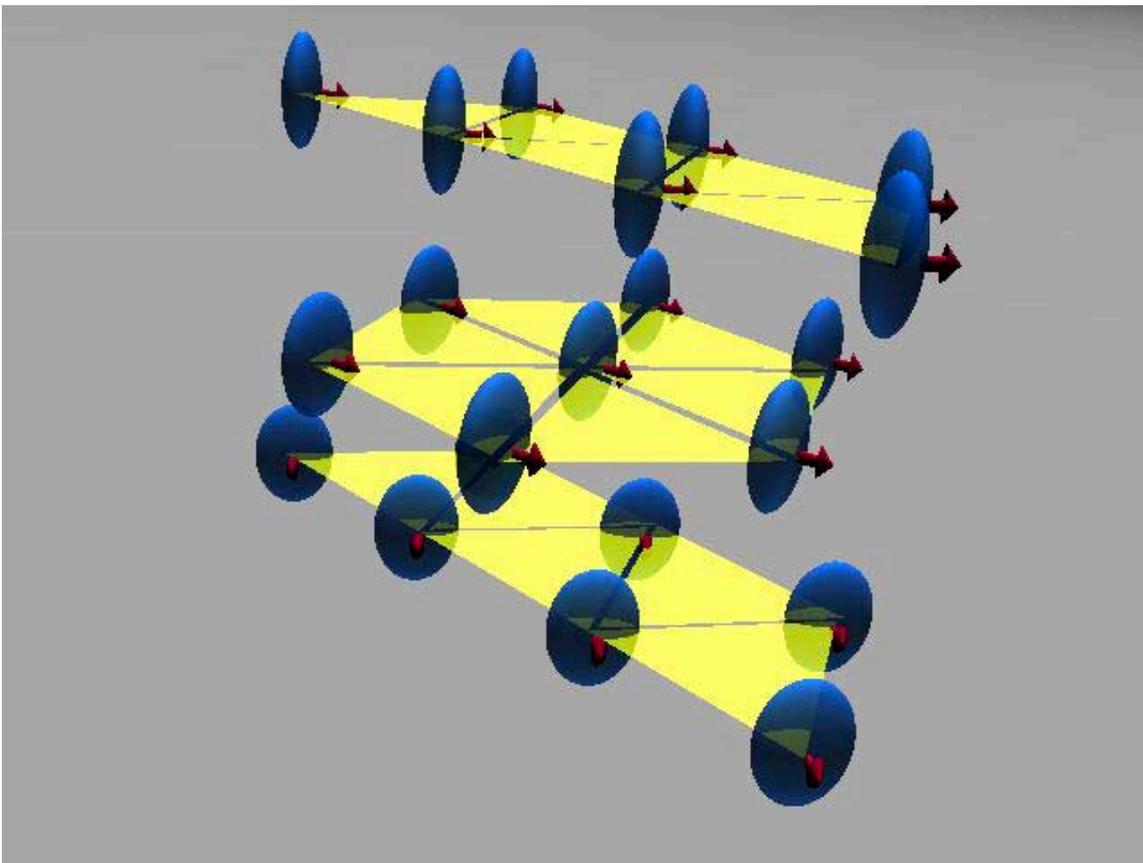


Figura 3.1. Esquemático do ordenamento multipolar elétrico.

1. Ordenamento Multipolar: Prelúdio

Recentemente, muitos trabalhos tem explorado a existência de ordenamentos antiferroquadrupolares em compostos de terras-raras [(Amara, 1995), (Sakakibara, 2002)] (como DyB_2C_2 [(Adachi, 2002), (Hirota, 2000), (Matsumura, 2002), (Tanaka, 1999),

(Yamauchi, 1999)], HoB_2C_2 (Yamauchi, 2000), CeB_6 , [(Nagao, 2001), (Nakao, 2001), (Sakai, 1997), (Uimin, 1997)], TmSe [(Link, 1998), (Nikolaev, 2001)], NdMg (Amara, 1998), PrPb_3 (Tayama, 2001)) e actínídeos (como NpO_2 (Paixão, 2002), Uas (Langridge, 1997), UPd_3 (McMorrow, 2001)), utilizando a técnica de raios-X no regime ressonante. Entretanto medidas relacionadas ao ordenamento quadrupolar devido à asfericidade dos orbitais $4f$ (para terras-raras) e $5f$ (para os actínídeos) tem sido negligenciada devido à dificuldade em se obter amostras que apresentem temperaturas de ordenamentos altas, ou mesmo por exibirem um espalhamento proveniente da superestrutura muito fraco para serem detectadas pelas técnicas de raios-X

Com o desenvolvimento de novas fontes de alto fluxo de raios-X (luz síncrotron), experimentos de difração estão fornecendo detalhes relacionados a distribuição de carga eletrônica, como por exemplo, o ordenamento dos orbitais $4f$ em compostos de terras-raras como CeB_6 , TmTe , PrPb_3 e DyB_2C_2 e em orbitais $5f$ nos actínídeos como UO_2 e NpO_2 . Estes ordenamentos orbitais são descritos nos sistemas f como transições quadrupolares.

Na fase desordenada dos compostos de terras-raras, a distribuição eletrônica dos orbitais $4f$ apresentam a mesma simetria da rede. Os pares de interação das camadas $4f$ levam a ordenamentos nos quais suas densidades eletrônicas não seguem mais as simetrias iniciais: a modificação mais relevante da asfericidade é descrita pelo acréscimo de componentes quadrupolares. Se as simetrias de translação são preservadas, o arranjo é denominado de ferroquadrupolar. Este ordenamento é acompanhado por uma distorção da rede macroscópica, de acordo com a intensidade dos acoplamentos magnetoelásticos. Tal arranjo é geralmente consequência de um ordenamento magnético colinear, mas também pode ser resultado de efeitos cooperativos Jahn-Teller, ou ser desenvolvido devido à fortes pares de interações quadrupolares.

O outro tipo de ordenamento, denominados de ordenamentos antiferroquadrupolares (AFQ), que de algum modo é remanescente da ordem antiferromagnética, consiste de um arranjo de quadrupolos com uma periodicidade que difere da rede cristalográfica. Eles podem ser explicados como sendo provenientes dos ordenamentos magnéticos, ou devido aos fortes acoplamentos antiferroquadrupolares. Um arranjo AFQ, descrito por somente um vetor de onda, não possui uma assinatura

macroscópica direta, sendo necessário a utilização de técnicas microscópicas para observá-la. Uma série de experimentos, utilizando técnicas de difração de nêutrons, em diferentes compostos, foram utilizados para caracterizar a fase AFQ. Uma desvantagem observada por esta técnica foi de não ser trivial relacionar densidades de cargas com densidades magnéticas levando a dúvidas quanto a verdadeira estrutura dos ordenamentos quadrupolares. Assim sendo, apesar de ser um fenômeno intrinsecamente fraco, a técnica de difração de raios-X apresenta-se como a mais direta para a observação de ordenamentos multipolares elétricos. Ainda assim, para alguns compostos, problemas de ordem técnica dificultam a observação destas fases, como por exemplo, na amostra de TmGa_3 , a fase antiferroquadrupolar aparece numa pequena faixa de temperatura de 0.04K e logo abaixo da transição antiferromagnética (temperatura de Néel). No caso da amostra clássica de CeB_6 acoplamentos adicionais (acoplamento Kondo) complicam a análise, onde mudanças de valência acontecem. Muitos destes trabalhos tem utilizado a técnica de difração de raios-X ressonantes para a observação deste fenômeno. No entanto, alguns autores consideram que a técnica de difração ressonante não fornece uma completa compreensão do ponto de vista microscópico pois ela envolve estados excitados do sistema de elétrons durante o processo de espalhamento somado à propriedade tensorial da susceptibilidade de raios-X na vizinhança das bordas de absorção, sendo ainda explicado de forma qualitativa.

Para o presente caso, holmio, estes estudos tiveram início com o trabalho pioneiro de D. Keating na década de 1960 (Keating, 1969). Entretanto, devido ao fraco sinal observado e às dificuldades de análise e interpretação dos resultados, não houve continuidade nestes trabalhos até o momento. O objetivo de nosso trabalho é o de apresentar a teoria proposta por D. Keating para o ordenamento dos orbitais 4f (asfericidade dos orbitais 4f, como ele denominou em seu trabalho), verificar a natureza multipolar dos picos satélites observados (a energias de 8 keV e 11 keV), e propor uma explicação para o deslocamento de fase observado para posição deste satélites no espaço recíproco (capítulo 5), levando-se em conta a teoria do tensor de susceptibilidade anisotrópico (ATS) (capítulo 9), proposto por Dmitrienko na década de 1970 e utilizado em diversos trabalhos por Templeton, ao observar reflexões proibidas para a rede cristalina usual.

2. Teoria Multipolar elétrica (Westfahl, 2003)

O cálculo da amplitude de espalhamento para um cristal de Ho é dado pela seguinte fórmula:

$$A(\vec{q}) = \sum_{\vec{R}} f(\vec{R}, \vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad (3.1)$$

onde

$$f(\vec{R}, \vec{q}) = \sum_{i=1}^{64} \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}_i} \rangle_{\Psi_R} \quad (3.2)$$

Note que o fator de forma depende explicitamente da coordenada R , que é dada por:

$$\begin{aligned} \vec{R}_1 &= 0\vec{a}_1 + 0\vec{a}_2 + 0\vec{a}_3 \\ \vec{R}_2 &= \frac{1}{3}\vec{a}_1 - \frac{1}{3}\vec{a}_2 + \frac{1}{2}\vec{a}_3 \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= 3.577(1,0,0) \\ \vec{a}_2 &= 3.577\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) \\ \vec{a}_3 &= 5.616(0,0,1) \end{aligned} \quad (3.4)$$

desde que cada íon tenha uma orientação diferente para seu eixo de quantização e portanto para um estado quântico diferente. O valor de q é dado por:

$$\vec{q}(H, K, L) = H\vec{b}_1 + K\vec{b}_2 + L\vec{b}_3 \quad (3.5)$$

onde,

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Agora levaremos em conta os efeitos dos orbitais $4f$ no fator de forma. Apresentamos na sequência as formas de seus orbitais para $l=0, 2$ e 3 , e as posições que ela pode assumir no espaço:

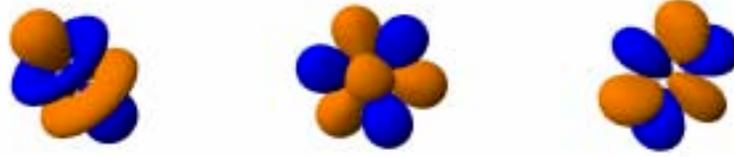


Figura 3.2. Representação dos orbitais 4f.

Devido às camadas 4f serem parcialmente preenchidas, espera-se que a distribuição de carga eletrônica seja esférica, conduzindo a reflexões multipolares. De fato, o eixo de quantização local do íon determina a distribuição de carga eletrônica e portanto o fator de forma.

Usando-se a expansão de ondas planas em esféricos harmônicos, o fator de forma local pode ser dado por:

$$f(\vec{R}, \vec{q}) = 4\pi \sum_{l,m} i^l Y_{ll}^{-m}(\hat{q}_R) \otimes \sum_i \langle LSJ | j_l(qx_i) Y_l^m(\hat{x}_i) | LSJ \rangle \quad (3.7)$$

onde \hat{q}_R e \hat{x}_i são ângulos esféricos (θ, ϕ) em relação ao eixo de quantização local (eixo z). O termo $l=0$ fornece o fator de forma usual do íon esférico Ho^{3+} :

$$f_{\text{Ho}^{3+}}(q) = 4\pi \sum_i \langle LSJ | j_0(qx_i) | LSJ \rangle \quad (3.8)$$

o que vem de todas as camadas preenchidas:

$$f_{\text{Ho}^{3+}}(q) = 4\pi \sum_{n=1}^5 \sum_{l=0}^{n-1} N_{n,l} \langle j_0(q) \rangle_{n,l} \quad (3.9)$$

onde o elemento de matriz $\langle j_0(q) \rangle_{n,l}$ corresponde a integral sobre a função de onda radial e $N_{n,l}$ é o número de ocupação do nível n com momento angular l .

Devido a sua ocupação parcial, os níveis 4f possuirão uma distribuição de carga esférica que conduz a um fator de forma multipolar. Seu elemento de matriz obedece a uma regra de seleção usual para elementos de matrizes esféricos harmônicos, que para l é par ($l=2k$) e $l \leq 6$.

$$f_k(\vec{R}, \vec{q}) = 4\pi \sum_m (-1)^l Y_{2k}^{-m}(\hat{q}_R) \sum_i \langle LSJ | j_{2k}(qx_i) Y_{2k}^m(\hat{x}_i) | LSJ \rangle \quad (3.10)$$

O fator de forma total é então escrito como:

$$f(\vec{R}, \vec{q}) = f_{\text{Ho}^{3+}}(q) + \sum_{k=1}^3 f_k(\vec{R}, \vec{q}) \quad (3.11)$$

Espalhamento de Raios-X por Multipolos Elétricos

Considerando que o elemento de matriz é restrito a 10 elétrons da camada $4f$ com número quântico $n=4$ e $l=3$, a parte radial pode ser fatorada, conduzindo a seguinte expressão:

$$f_k(\vec{R}, \vec{q}) = 4\pi\mu_{2k}(J, M)Y_{2k}^0(\hat{q}_R)\langle J_{2k}(q) \rangle_{4f} \quad (3.12)$$

onde

$$\mu_{2k}(M) = (-1)^k \langle \sum_{i=1}^{10} Y_{2k}^0(x_i) \rangle_{J, M}$$

é a média dos momentos multipolares ($2*2k$ -polar) da distribuição de carga. Note que foi usado o fato de que o valor médio dos harmônicos esféricos não são zero para $m=0$. O elemento de matriz corresponde ao momento multipolar médio da distribuição de carga e pode ser calculado usando-se o teorema de Wigner-Eckart e os fatores multiplicativos de Stevens (Stevens, 1952):

$$\mu_2(T) = \frac{1}{30} \frac{1}{15} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (3\langle M_x^2 \rangle - J(J+1)) \quad (3.13)$$

$$\mu_4(T) = \frac{-1}{11} \frac{1}{2730} \frac{1}{8} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} (35\langle M_x^4 \rangle - (30J(J+1) - 25)\langle M_x^2 \rangle - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2) \quad (3.14)$$

$$\mu_6(T) = \frac{5}{13} \frac{1}{33} \frac{1}{9009} \frac{1}{16} \sqrt{\frac{13}{4\pi}} (231\langle M_x^6 \rangle - 105(3J(J+1) - 7)\langle M_x^4 \rangle + (105J^2(J+1)^2 - 525J(J+1) + 294)\langle M_x^2 \rangle - 5J^2(J+1)^2 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)) \quad (3.15)$$

Onde M é dado pela teoria do campo médio que é calculada no apêndice 2.

O termo seguinte é o esférico harmônico escrito nas coordenadas locais

$$\hat{q}_R \rightarrow (\theta, \varphi)$$

Este sistema de coordenadas locais é tal que z corresponde ao eixo de quantização local. A mudança do sistema de coordenadas para um sistema de coordenadas do laboratório pode ser feito usando-se a seguinte relação geométrica:

$$\cos(\theta) = \cos(\beta)\cos(\gamma) + \sin(\beta)\sin(\chi)\cos(\xi) \quad (3.16)$$

Espalhamento de Raios-X por Multipolos Eléctricos

Tabela 3.1. Valor assumido pelo ângulo χ para reflexões cujo $L=0$.

Reflexões	χ
1 1 0	90°
2 0 0	90°
2 1 0	90°
2 2 0	90°
3 0 0	90°
4 0 0	90°

Finalmente temos as funções de Bessel que foram obtidas dos cálculos de Hartree-Fock. No gráfico seguinte apresentamos estas funções:

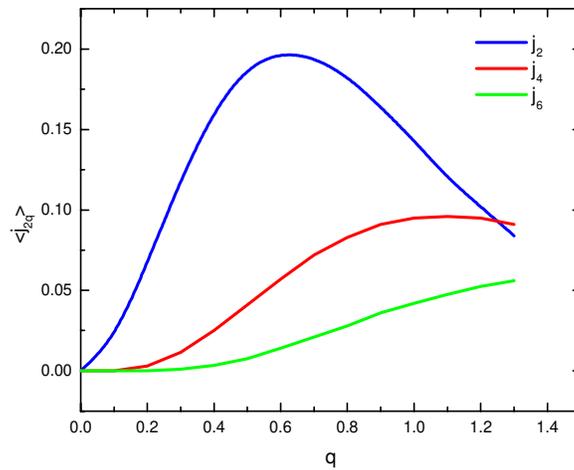


Figura 3.4. Gráfico das funções de Bessel utilizadas para os cálculos dos multipólos eléctricos.

O fator de forma para a componente dipolar é apresentado no gráfico seguinte:

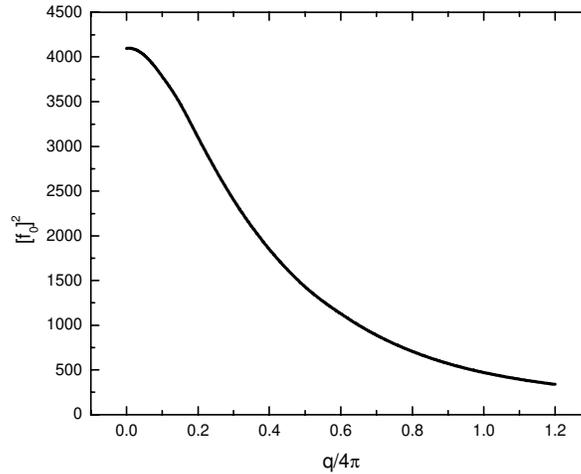


Figura 3.5. Gráfico do fator de forma devido ao espalhamento por dipolos elétricos.

Das equações apresentadas anteriormente podemos obter os fatores de forma quadrupolares, octopolares e dodecapolares .

$$f_2(q, \chi) = \frac{\sin^2(\chi)}{2} \sum_{k=0}^3 Q_{2k}(q, \chi) \langle M_J^{2k} \rangle \quad (3.18)$$

$$f_4(q, \chi) = \frac{\sin^4(\chi)}{2} \sum_{k=0}^3 O_{2k}(q, \chi) \langle M_J^{2k} \rangle \quad (3.19)$$

$$f_6(q, \chi) = \frac{\sin^6(\chi)}{2} \sum_{k=0}^3 D_{2k}(q, \chi) \langle M_J^{2k} \rangle \quad (3.20)$$

No gráfico 3.6. apresentamos a contribuição dos fatores de forma para $\chi=90^\circ$ ($L=0$). O desenvolvimento das equações para este caso é ilustrado no apêndice 3.

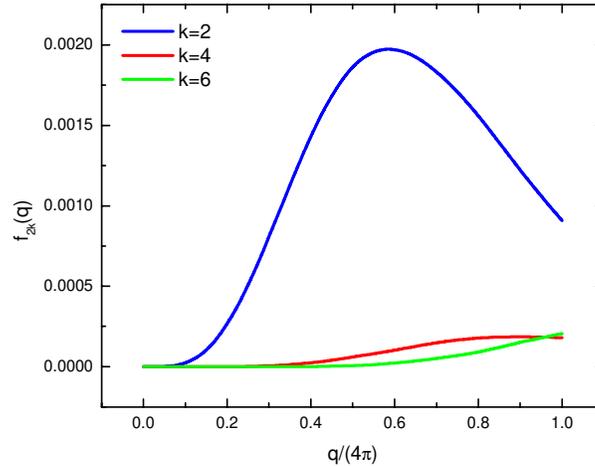


Figura 3.6. Gráfico dos fatores de forma dos quadrupolos, octupolos e dodecapolos elétricos.

Este resultado apresentado corresponde à fase antiferromagnética helicoidal ($\beta=0^\circ$).

Para as famílias de reflexões cujos $L \neq 0$ também foram calculados os valores esperados para o fator de espalhamento atômico para os satélites 2τ .

O ângulo χ para cada direção estudada apresenta os valores diferentes como mostrados nas tabelas 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6:

Tabela 3.2. Valor assumido pelo ângulo χ para reflexões que aparecem na direção 20L.

Reflexão	χ
2 0 0	90,00°
2 0 1	74,58°
2 0 2	61,12°

Tabela 3.3. Valor assumido pelo ângulo χ para reflexões que aparecem na direção 21L.

Reflexão	χ
2 1 0	90,00°
2 1 1	74,22°
2 1 2	67,36°

Espalhamento de Raios-X por Multipolos Elétricos

Tabela 3.4. Valor assumido pelo ângulo χ para reflexões que aparecem na direção 22L.

Reflexão	χ
2 2 0	90,00°
2 2 1	74,22°
2 2 2	67,36°
2 2 3	57,98°
2 2 4	50,17°

Tabela 3.5. Valor assumido pelo ângulo χ para reflexões que aparecem na direção 30L.

Reflexão	χ
3 0 0	90,00°
3 0 1	79,58°
3 0 2	69,81°
3 0 3	61,12°
3 0 4	53,67°
3 0 5	47,41°

Tabela 3.6. Valor assumido pelo ângulo χ para reflexões que aparecem na direção 40L.

Reflexão	χ
4 0 0	90,00°
4 0 1	82,15°
4 0 2	74,58°
4 0 3	67,52°
4 0 4	61,12°
4 0 5	55,41°

Na figura 3.7, apresentamos os resultados teórico obtido para as reflexões HK0 e para as direções 20L, 21L, 22L, 30L e 40L. Observe que a diferença entre os resultados para $L=0$ e para $L \neq 0$ ocorre devido ao valor de χ .

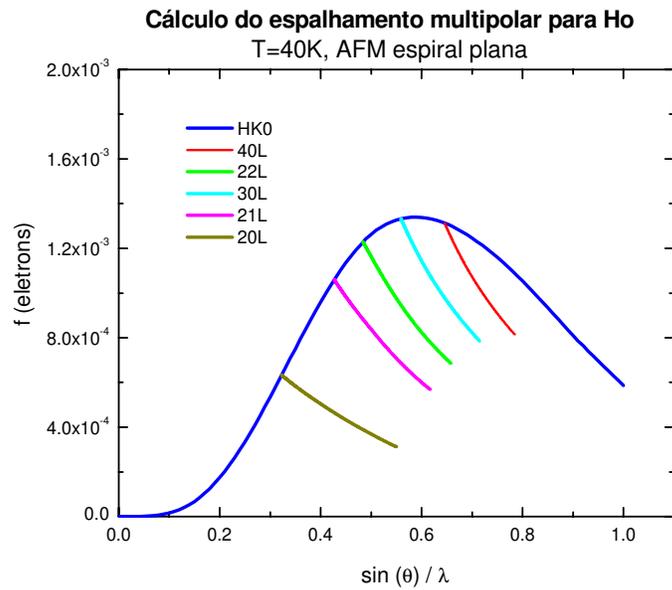


Figura 3.7. Cálculo teórico do espalhamento quadrupolar elétrico para reflexões HK0, 20L, 21L, 30L, 22L e 40L.

Para a fase ferromagnética cônica, considerou-se $\beta=60^\circ$, e obtivemos os resultados apresentado com linhas pontilhadas na figura 3.8.

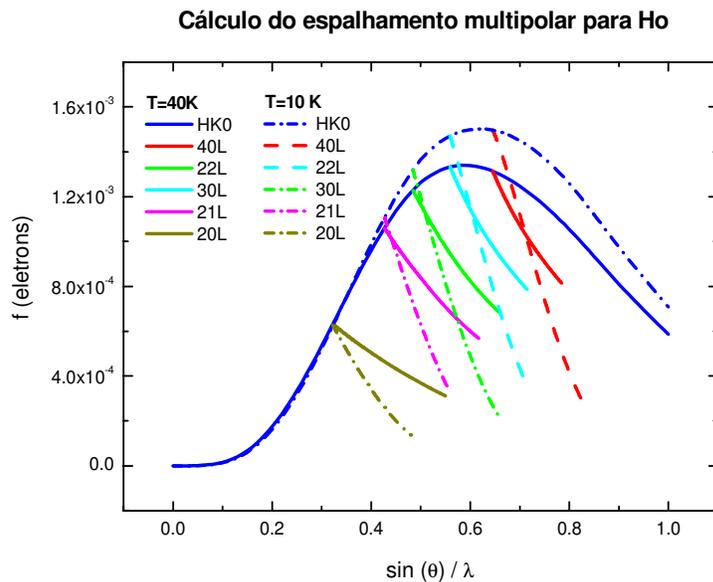


Figura 3.8. Comparação do cálculo teórico do espalhamento quadrupolar elétrico para fases antiferromagnéticas (linha contínua) e ferromagnética (linha pontilhada).

Para os satélites τ não magnéticos que aparecem na fase ferromagnética, o resultado teórico é dado pela equação:

$$f_1(q, \chi) = \frac{\sin(2\chi)}{2} \sum_{k=0}^3 Q_k(q, \chi) \langle M_J^k \rangle \quad (3.21.)$$

e os resultados teóricos são apresentados na figura 3.9.

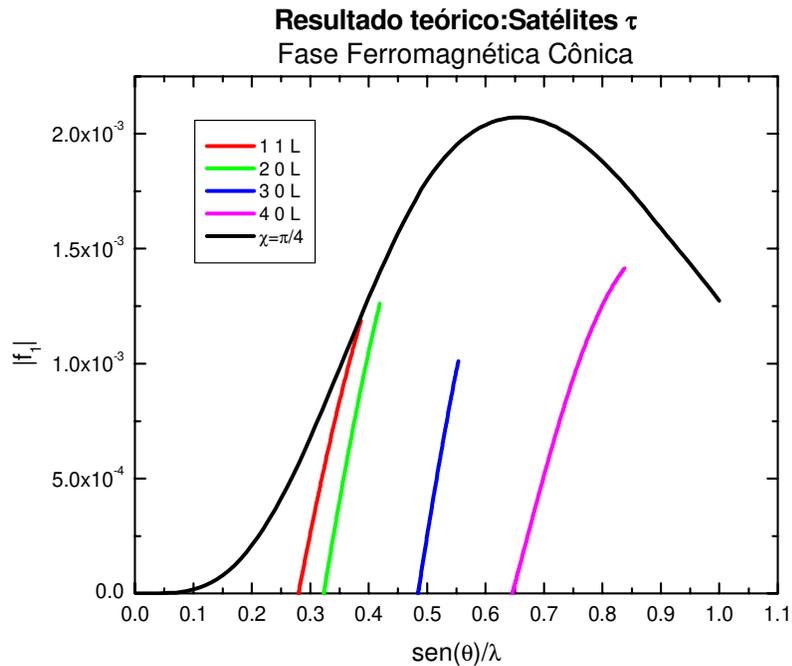


Figura 3.9. Cálculo teórico do espalhamento que resulta na reflexão não magnética τ na fase ferromagnética.

Podemos resumir os cálculos aqui apresentados pelas seguintes figuras:

Amplitude de espalhamento $A(\vec{q}) = \sum_{\vec{R}} f(\vec{R}, \vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}$

$f(\vec{R}, \vec{q}) = \sum_{i=1}^{64} \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}_i} \rangle_{\Psi_R}$ ← Fator de Forma

Expandindo em esféricos harmônicos

$$f(\vec{R}, \vec{q}) = 4\pi \sum_{l,m} i^l Y_{l1}^{-m}(\hat{q}_R) \otimes \sum_i \langle LSJ | j_1(qx_i) Y_l^m(\hat{x}_i) | LSJ \rangle$$

$$f(\vec{R}, \vec{q}) = 4\pi \sum_{l,m} i^l Y_{l1}^{-m}(\hat{q}_R) \otimes \sum_i \langle LSJ | j_1(qx_i) Y_l^m(\hat{x}_i) | LSJ \rangle$$

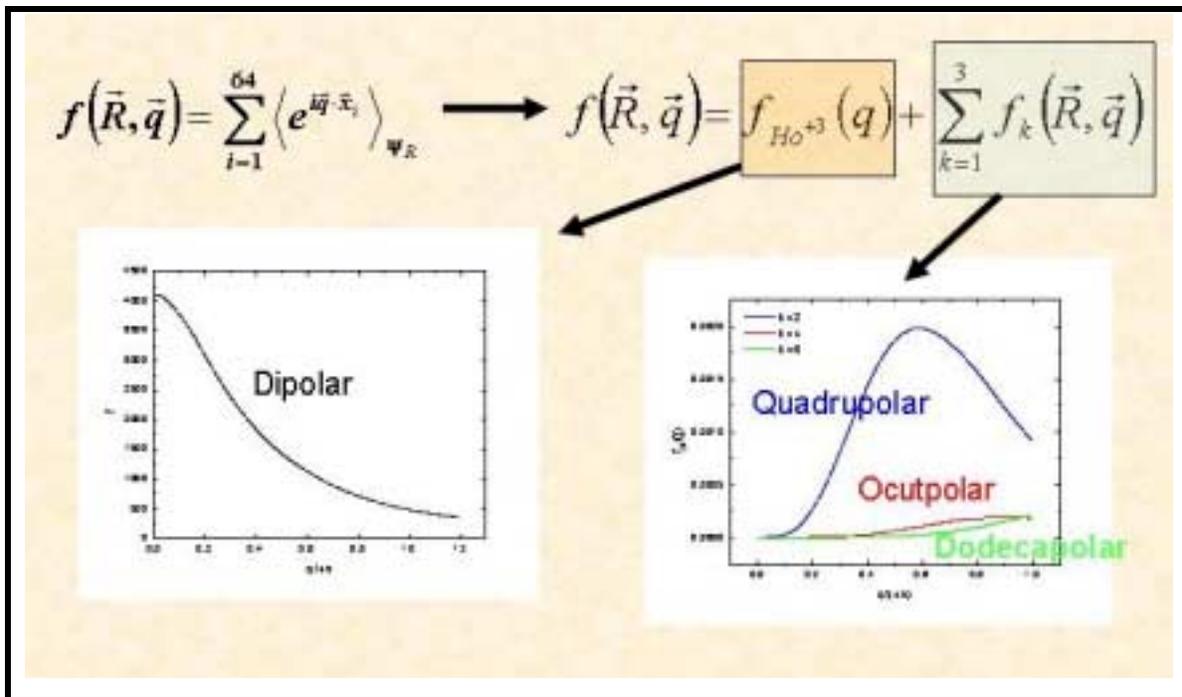
Íon esférico do Ho³⁺

$$f_{Ho^{3+}}(q) = 4\pi \sum_i \langle LSJ | j_0(qx_i) | LSJ \rangle$$

$$f_{Ho^{3+}}(q) = 4\pi \sum_{n=1}^5 \sum_{l=0}^{n-1} N_{nl} \langle j_0(q) \rangle_{nl}$$

Nível 4f incompleto

$$f_k(\vec{R}, \vec{q}) = 4\pi \sum_m (-1)^l Y_{2k}^{-m}(\hat{q}_R) \sum_i \langle LSJ | j_{2l}(qx_i) Y_{2k}^m(\hat{x}_i) | LSJ \rangle$$



Linha de Difração de Raios-X (XRD2)

Os experimentos descritos nesta tese foram realizados na linha XRD2 no laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas. Esta linha de luz foi construída durante o período desta tese com a finalidade de implementar uma nova técnica experimental no Brasil. A primeira aplicação foi a de verificar a capacidade de medir ordenamentos magnéticos ressonantes utilizando uma amostra monocristalina de Ho. Após estas verificações iniciou-se a etapa de coleta de dados explorando o fenômeno de ordenamento multipolar por meio da difração de raios-X como descrito no capítulo anterior. Hoje a linha de luz está aberta aos usuários do LNLS e é dedicada ao estudo de monocristais e multicamadas por meio de espalhamento magnético ressonante e não ressonante na região de raios-X duros.

1. Descrição da Linha de Luz

A fonte de radiação síncrotron no LNLS é baseado em um conjunto de três aceleradores de elétrons. Os elétrons alcançam uma energia inicial de 120 MeV acelerados por um acelerador linear (LINAC). Em seguida estes são levados até um acelerador circular (Booster) que permite elevar a energia dos elétrons reunidos em pacotes espacialmente separados ao redor do anel até 500 MeV. Finalmente os elétrons são injetados no anel de armazenamento de elétrons que produz a aceleração final até atingir a energia de 1.37 GeV. O anel de armazenamento é de segunda geração e a energia crítica da emissão eletromagnética é de 2.08 keV. A circunferência do anel de armazenamento é de 93.21 m e o raio médio é de 14.83 m. A emitância natural é de 100 nm x rad e a frequência de revolução dos elétrons na sua energia final é de 3.2 MHz para a máquina Brasileira.



Figura 4.1. Foto do Anel de Armazenamento de elétrons, onde se percebe o Booster formando um acelerador elíptico. As linhas de luz se encontram do lado externo a parede de concreto.

1.1 A linha XRD2

A luz síncrotron é criada quando os elétrons atravessam os doze dipolos magnéticos que compõem o anel de armazenamento. Em cada dipolo podem ser instaladas duas linhas de luz permitindo um total de até 24 linhas de luz. Os equipamentos instalados na saída de luz constituem o chamado front-end da linha. A linha XRD2 foi instalada na saída D10A correspondendo ao dipolo número 10 e à saída de 4°.

A linha é basicamente formada pelos seguintes componentes:

- Fonte: dipolo magnético (bending magnet)
- Front-end
- Módulo de fendas
- Espelho de raios-X
- Monocromador sagital
- Estação experimental

Na figura 4.2 apresentamos o esquemático da linha de luz XRD2 (sendo que no período de coleta de dados o espelho de raios-X ainda não havia sido instalado).

Linha de Difração de Raios-X (XRD2)

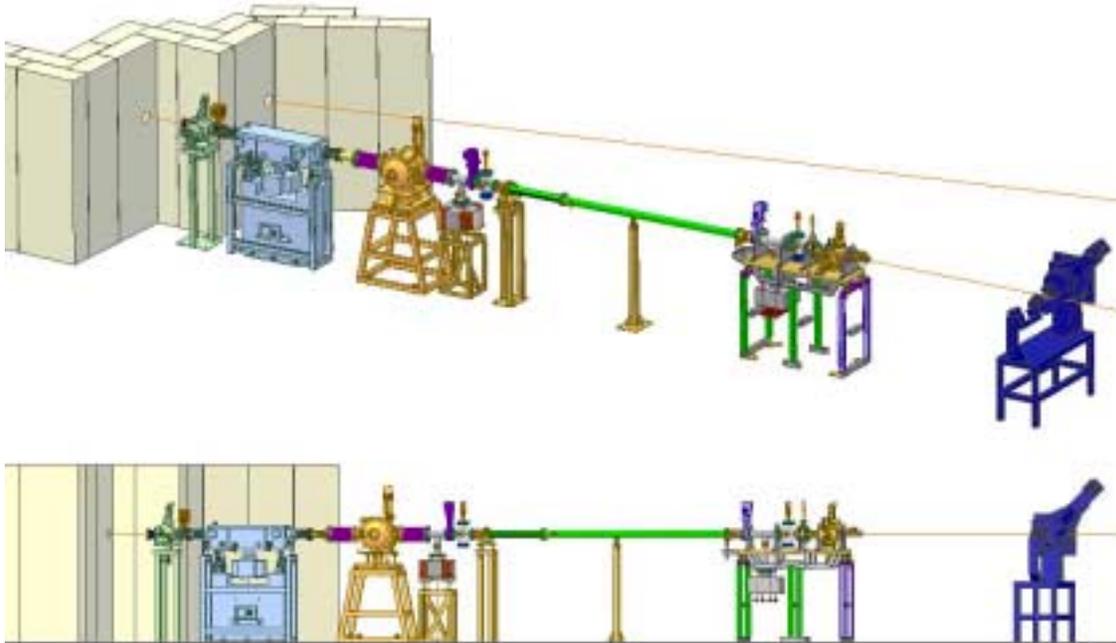


Figura 4.2. Esquemático atual da linha XD2. Acima vista em perspectiva dos principais elementos da linha de luz. Abaixo vista lateral.

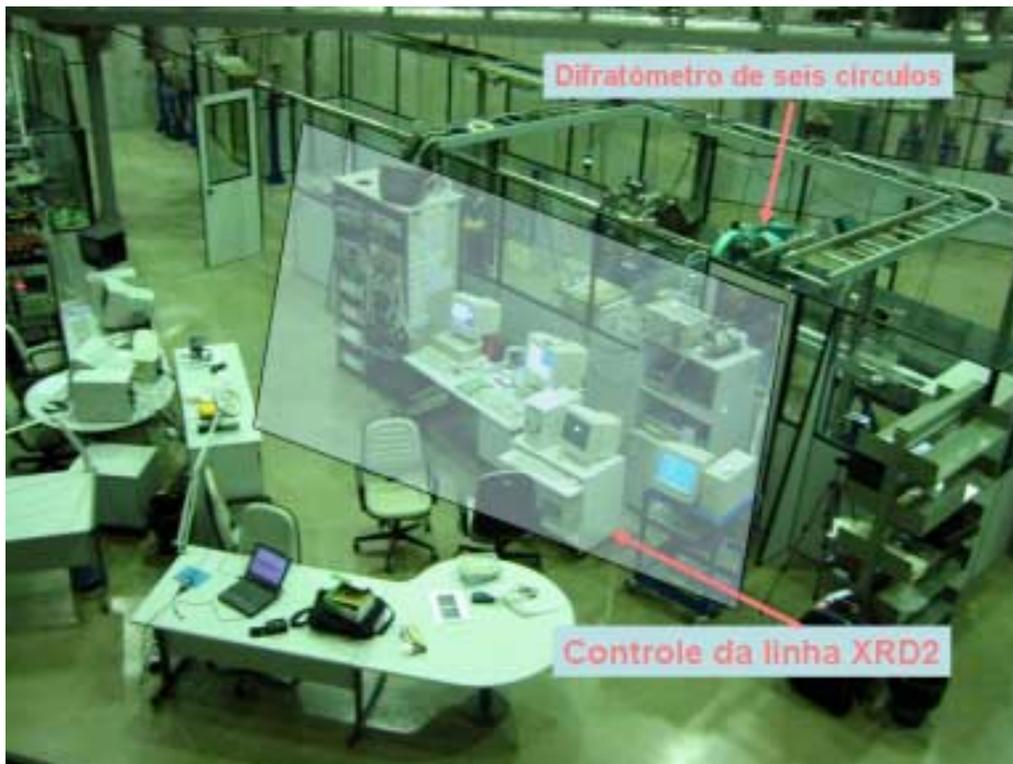


Figura 4.3. Foto da linha XRD2 no LNL. No detalhe indicamos o difratômetro de seis círculos e a sala de controle da linha de luz.

1.2. Óptica.

O feixe de raios-X produzido pelo bending-magnet possui um espectro branco com comprimentos de onda incluindo desde o ultravioleta de vácuo até os raios-X duros. Este feixe deve ser condicionado para ser utilizado em experimentos específicos. O elemento óptico mais importante é o monocromador que permitirá a escolha do comprimento de onda desejado e com características específicas, como a banda passante $\Delta\lambda/\lambda$ e a divergência angular do feixe. O monocromador instalado na linha é um monocromador de duplo cristal com focalização sagital. Este equipamento deve estar em vácuo com pressão de 10^{-3} mbar ou menos e deve permitir que o feixe monocromático continue na mesma direção do feixe incidente. A característica principal do feixe de luz síncrotron produzida por um dipolo magnético (ao contrário dos onduladores e wigglers) é a grande divergência angular horizontal do feixe. Assim sendo uma pequena amostra cristalina de 1 mm de dimensão lateral (típico das amostras estudadas por esta técnica) interceptará um ângulo sólido inversamente proporcional a sua distância da fonte. Tipicamente a 20 m de distância o ângulo horizontal será de apenas 50 urad diminuindo consideravelmente a intensidade luminosa na amostra. Por este motivo é essencial utilizar dispositivos ópticos focalizantes para aumentar o aproveitamento da intensidade produzida pelo dipolo magnético. Esta focalização horizontal é denominada de focalização sagital e é obtida instalando um cristal de silício curvado com raio de curvatura paralelo ao feixe incidente. Idealmente duas configurações da linha são utilizadas nesta geometria e foram inicialmente testadas na linha de luz XRD2.:

- Configuração 1:3- nesta configuração a distância do monocromador à fonte é três vezes a distância do monocromador ao centro do difratômetro (posição da amostra).
- Configuração 1:1 (figura 4.2). Nesta condição as distâncias monocromador-fonte e monocromador-amostra são iguais.

A escolha da configuração ideal para esta linha (configuração 1:1) foi baseada nas características do dispositivo de curvatura do cristal sagital e da faixa em energia de trabalho selecionada para esta linha.

As características do monocromador desenvolvido para esta linha serão descritas a seguir. Toda a linha de luz permanece idealmente em vácuo que está isolado do vácuo do anel por janelas de berílio especialmente confeccionadas para este fim. O tamanho do feixe antes do monocromador é definido pelas fendas primárias e o feixe monocromático é definido por outro conjunto de fendas de espalhamento posicionadas próximo à amostra na estação experimental.

Fendas.

Os dois conjuntos de fendas ajustáveis da linha de luz estão localizadas a 1 m do front-end e a 1 m do difratômetro. O conjunto de fendas é operado em vácuo e possui quatro lâminas de tântalo, cujas bordas foram cortadas de modo a minimizar o espalhamento. O movimento de cada uma das fendas é independente na direção vertical e horizontal e é controlado pelo programa WINDCM, desenvolvido no LNLS.

Elas controlam a divergência vertical e horizontal do feixe de modo independente e pré-definido. As aberturas horizontais e verticais das fendas primárias foram ajustadas a 30 e 1 mm respectivamente, o que está relacionado a aceitação angular de 10 e 0.16 mrad respectivamente.

1.3. Monocromador

Para os experimentos realizados neste trabalho utilizaram-se dois tipos de monocromadores:

Monocromador de cristal channel-cut e monocromador de duplo cristal sagital (Figura 4.4).

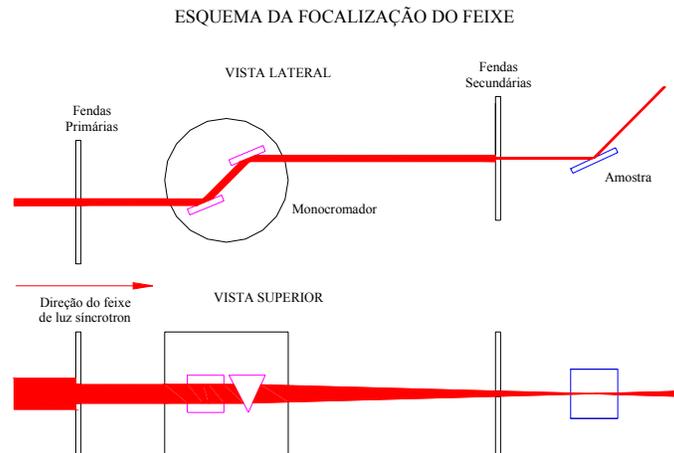


Figura 4.4. Esquemático do monocromador sagital.

Os monocromadores localizam-se a 7.94 m do front-end .

O cristal channel-cut consiste em um monobloco de Si retirado de um tarugo de silício importado da Wacker (Alemanha) e cortado na forma de um canal perpendicular à direção [111]. Este é instalado sobre uma base giratória que permite selecionar o ângulo do feixe incidente permitindo assim o ajuste da energia do feixe monocromático. Os movimentos são realizados remotamente por meio de motores de passo controlados pelo programa WINDCM. Esta montagem tem a vantagem de manter a posição vertical do feixe muito estável porem não permite focalizar o feixe, sendo que a intensidade monocromática é várias ordens de grandeza menor do que aquela obtida por um monocromador sagital, razão pela qual ele foi pouco utilizado.

Os monocromadores de duplo cristal sagitais são compostos de dois cristais de Si (111) independentes, sendo o primeiro cristal na forma de um retângulo, montado sobre uma mesa de translação horizontal e o segundo na forma de um triângulo, montado paralelo ao primeiro sobre uma base de translação vertical.

As dimensões do cristal triangular são: 0,8 mm de espessura, 125,4mm de comprimento e base de 58,0 mm. Este cristal fica preso na sua base e seu vértice repousa sobre um cilindro fixo. A curvatura é obtida ao aplicar um torque sobre a base do cristal triangular. Todo o contrôlo dos motores e seus ajustes, também são realizados pelo

Linha de Difração de Raios-X (XRD2)

programa WINDCM. Utilizando este monocromador conseguimos focalizar um feixe incidente de 10 cm de largura por 1 mm de espessura em um feixe monocromatizado de 11 keV a 7.94 m do monocromador em uma área de 1,0 x1,0 mm. A faixa de comprimento de onda para este monocromador sagital triangular, na configuração de 1:1 encontra-se em 1 a 2 Å.

Os dois tipos de montagens de monocromadores (sulcado e sagital) são instalados sobre um goniômetro, cuja rotação é acionada por uma mesa de translação linear que se encontra fora da câmara de vácuo, conectada por um fino fio de aço a uma mesa giratória (que é definida como tambor), onde é instalado o monocromador. O passo do estágio de translação é de 0.5 µm e o diâmetro do tambor é de 200 mm, resultando desta maneira em uma resolução angular de 5 µrad por passo. O monocromador de duplo cristal sagital opera num modo de compensação que mantém constante a posição vertical do feixe e garante iluminar a mesma região da amostra analisada. Este efeito é obtido ao ajustar a posição horizontal do primeiro cristal e a posição vertical do segundo cristal., através de mesas de translação que se movimentam perpendicularmente uma em relação a outra.

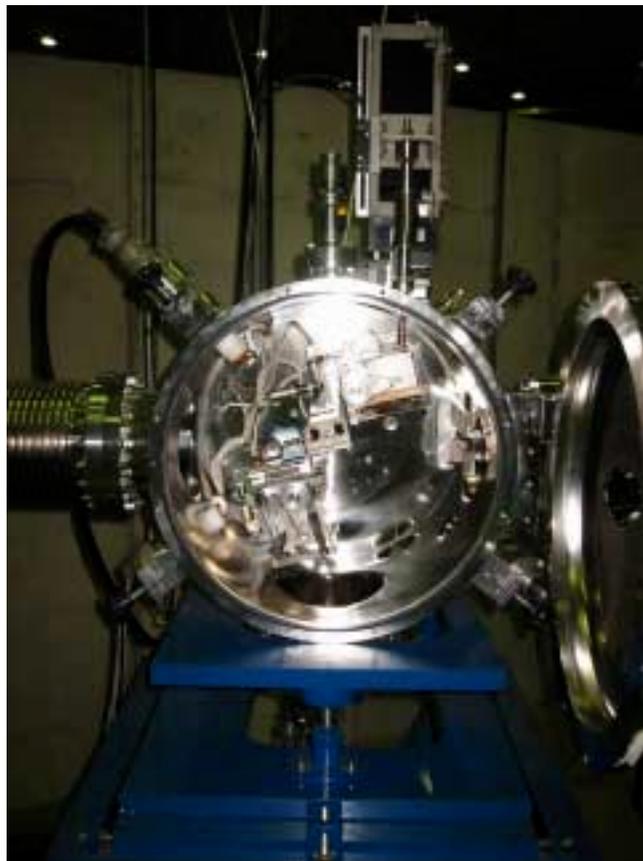


Figura 4.5. Foto do monocromador de duplo cristal sagital.

Por não possuírem um sistema de refrigeração para a estabilização térmica do monocromador, o procedimento utilizado para iniciar o experimento consistia em esperar a estabilização térmica do primeiro cristal por um período de 20 a 30 minutos.

A resolução de energia depois do monocromador pode ser aproximada pela equação:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta E}{E} = \left[\left(\frac{\Delta\theta}{\tan\theta} \right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{d} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4.1)$$

onde $\Delta\theta$ é a distribuição angular do feixe incidente no plano vertical e $\frac{\Delta d}{d}$ a resolução

de energia intrínseca do cristal. $\frac{\Delta d}{d}$ é dado por

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{4d_Q^2 r_0 |F_{Qr}| C e^{-M}}{\pi v_0} \quad (4.2)$$

onde d_Q é a distância interplanar da reflexão utilizada, r_0 o raio clássico do elétron, C o fator de polarização, F_{Qr} a parte real do fator de estrutura, e^{-M} o fator de Debye-Waller e v_0 o volume da célula unitária cristalográfica. Para Si (111), $\frac{\Delta d}{d} = 136 \cdot 10^{-6}$.

1.4. A estação experimental: O difratômetro

A linha XRD2, foi originalmente dedicada para o estudo de difração magnética, e hoje também é utilizada para difração de raios-X de alta resolução, cristalografia de pequenas moléculas, refletometria de raios-X, difração à incidência razante (grazing incidence diffraction, GID), radiografia por contraste de fase e experimentos de tomografia de raios-X.



Figura 4.6. Foto do difratômetro de seis círculos.

A monitoração do feixe monocromático incidente é feita por uma câmara de ionização primária que está localizada na saída do caminho de vácuo após o monocromador.

Para preservar o alto fluxo produzido pela óptica, a estação experimental contém um caminho de vácuo (flight-path) entre a saída da câmara de ionização primária e o local onde é condicionada a amostra no difratômetro, como apresentado na figura 4.6.

O ajuste da energia do monocromador era realizado utilizando-se duas câmaras de ionização e uma amostra padrão (filtro) colocado entre as câmaras, como ilustrado na configuração ilustrada na figura seguinte.

Linha de Difração de Raios-X (XRD2)

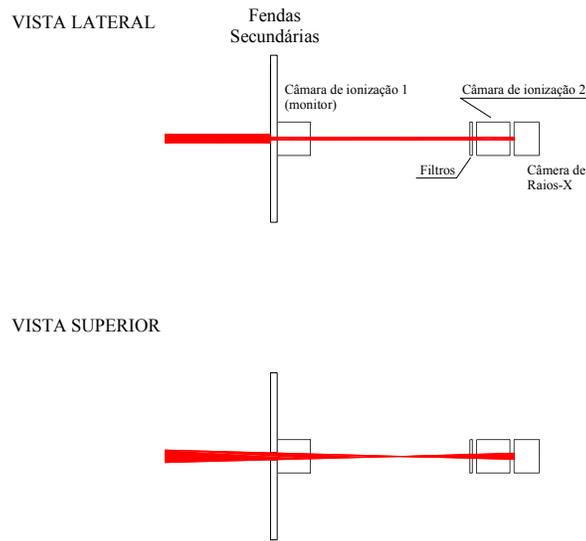


Figura 4.7. Esquema utilizado para definição da energia de trabalho.

Para o monitoramento do feixe incidente utilizamos uma câmara de ionização ou um detector cintilador como nas configurações ilustradas nos esquemas das figuras 4.8, 4.9.

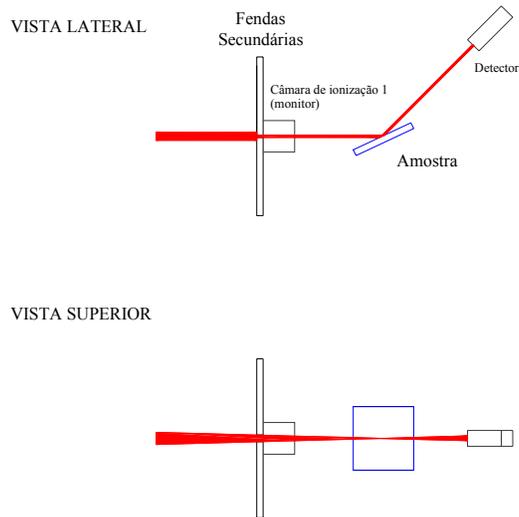


Figura 4.8. Esquema utilizado em uma medida de difração, com monitoramento do feixe incidente pela câmara de ionização 1.

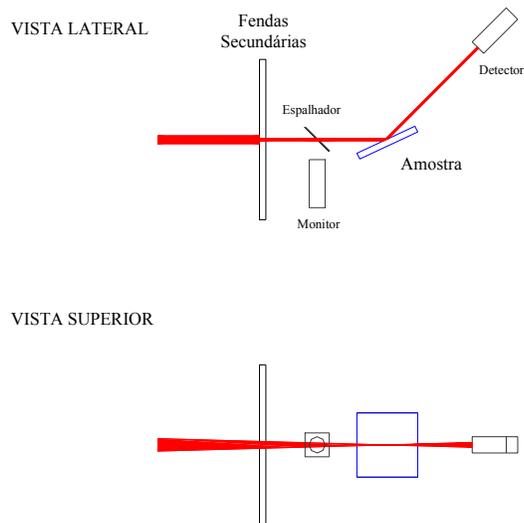


Figura 4.9. Esquema utilizado em uma medida de difração, com monitoramento do feixe incidente por um detector cintilador na configuração de feixe espalhado.

Um difratômetro de seis círculos Huber permite a investigação do espaço recíproco, utilizando-se como software de controle o programa SPEC em ambiente LINUX. Este tipo de equipamento permite realizar experimentos em ambos os planos de espalhamento vertical e horizontal numa geometria de quatro círculos, com uma possível extensão para uma configuração de seis círculos adicionando um analisador theta-dois theta.

Um cristal analisador de energia pode ser montado sobre este difratômetro theta-dois theta no braço do detector. Utilizaram-se monocristais de Ge (001) e grafite pirolítico cortado na direção (006), para executar experimentos de alta resolução em Q ou medidas de espalhamento elástico.

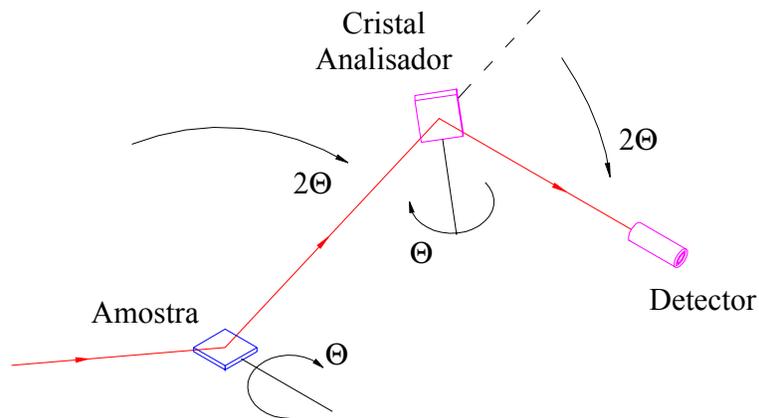


Figura 4.10. Esquema do analisador de energia.

Um analisador de polarização linear pode ser montado no braço do detector para analisar a polarização do feixe espalhado. Este consiste de um monocristal mosaico escolhido de modo a difratar em ângulos de Bragg próximo de 45° . O conjunto do analisador de polarização pode rotacionar ao redor do feixe de raios-X espalhado pela amostra para fazer uma análise de polarização linear completa. Com este difratômetro é possível estudar os dois canais de polarização sem rotacionar fisicamente a polarização incidente.

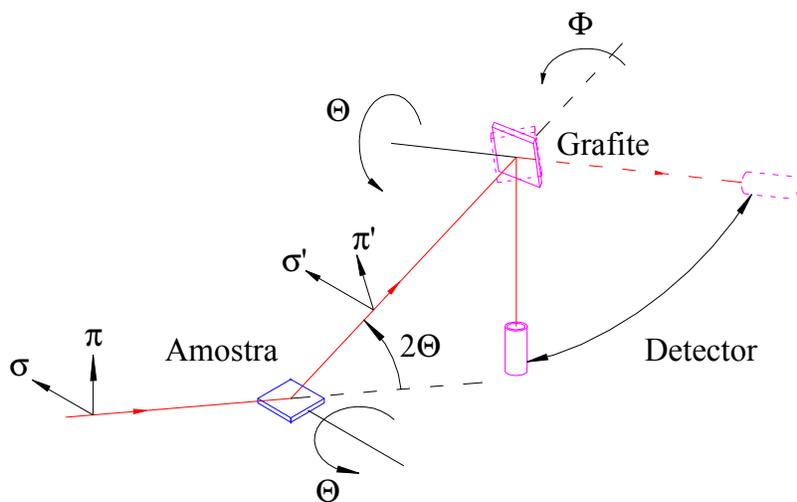


Figura 4.11. Esquema utilizado para análise de polarização.

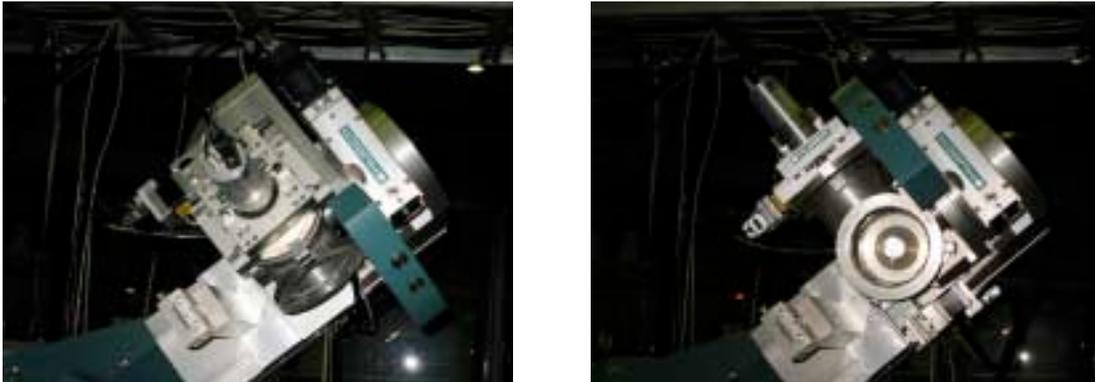


Figura 4.12. Fotos do movimento do analisador de polarização.

Usualmente três rotações são suficientes para definir o espaço recíproco: θ e 2θ definem a reflexão especular e o eixo ortogonal χ alinha a amostra. O eixo ϕ é fixo nas experiências descritas neste trabalho.

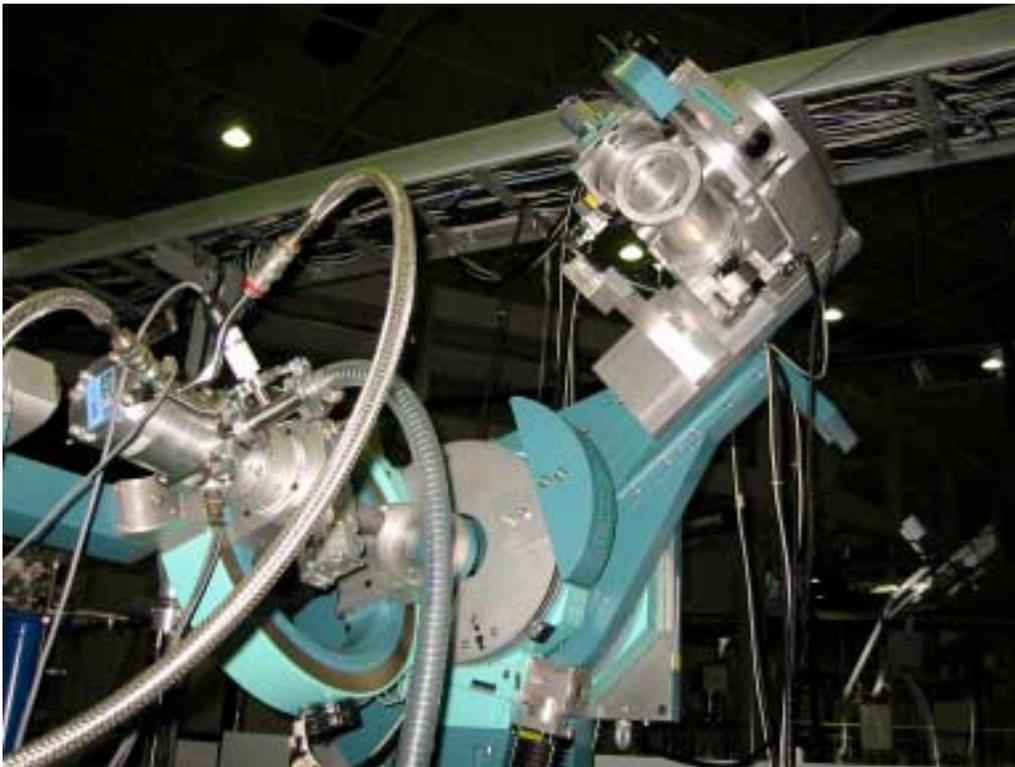


Figura 4.13. Difratorômetro de 6 círculos com analisador de polarização.

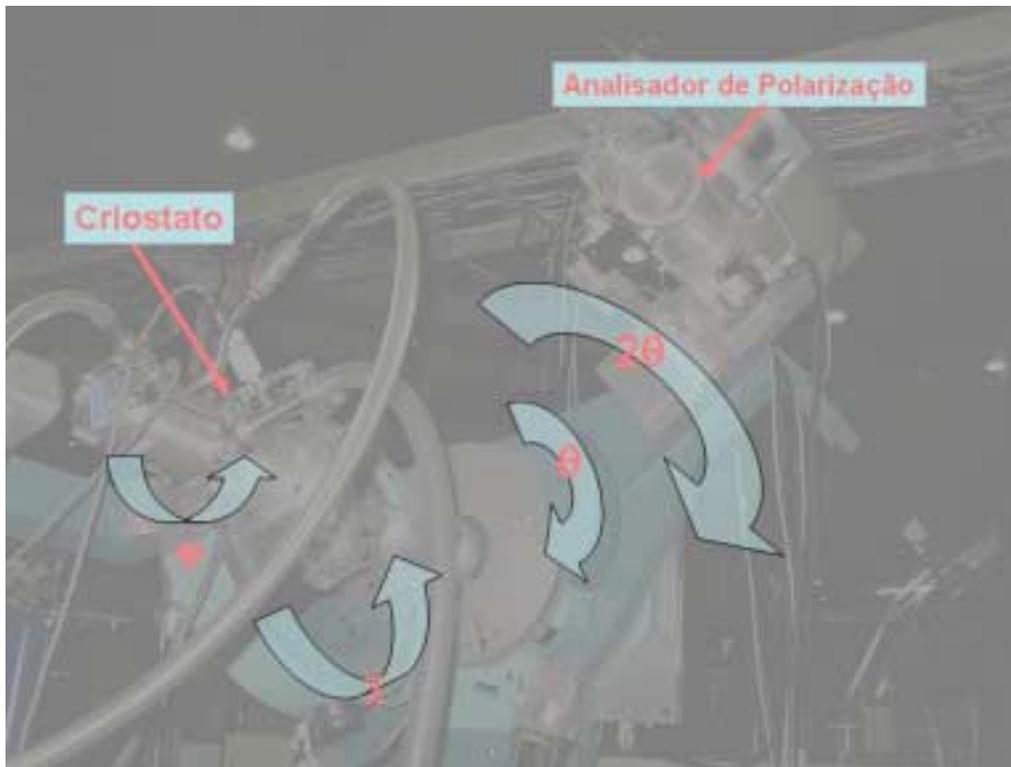


Figura 4.14. Movimentos realizados pelo difratômetro: No berço de Euler temos os ângulos χ e ϕ além dos movimentos θ , e 2θ este último relacionado ao detector.

O difratômetro pode acomodar refrigeradores em ambas as geometrias horizontais e verticais. A configuração de dois eixos horizontal é usada no caso em que são necessários equipamentos como um criostato de hélio de ciclo fechado. Um berço (cradle) provê, em uma faixa angular limitada, as rotações χ e ϕ necessárias para o alinhamento da amostra. Até o presente momento não dispomos de criostatos do tipo crio-magnets para diminuir a temperatura abaixo de 10 K.

Condições de medida da amostra.

Como mencionado anteriormente, diferentes equipamentos puderam ser montados no difratômetro. Utilizamos nos experimentos um refrigerador de He de ciclo fechado

Linha de Difração de Raios-X (XRD2)

que trabalha na faixa de temperatura de 10 K a 300 K, com 0,1 K de resolução (dependendo da faixa utilizada, pudemos chegar a uma resolução $<0.1\text{K}$). Um controlador de temperatura regula a potência do aquecedor e mantém estável a temperatura da amostra com precisão da ordem de 1 K.

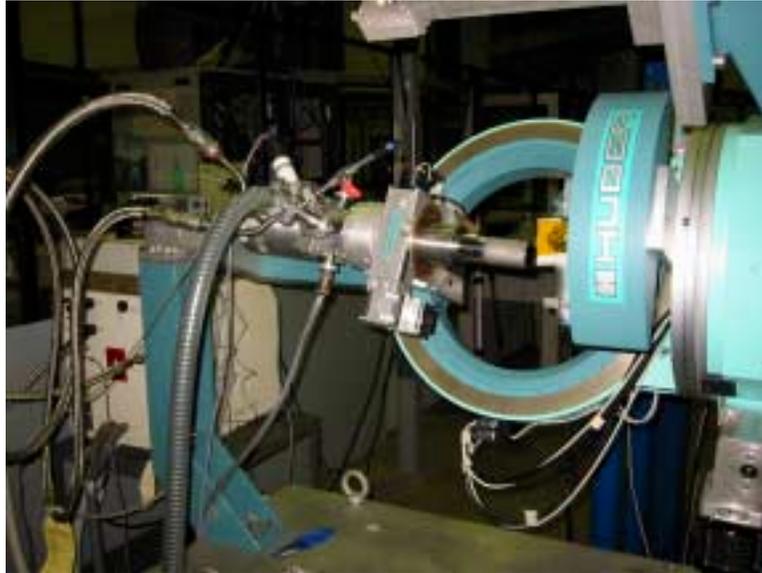


Figura 4.18. Criostato de ciclo fechado de hélio instalado no difratômetro.

Outro refrigerador MMR baseado no efeito Joule-Thomson, também foi utilizado, sendo possível trabalhar numa configuração de geometria vertical, e controlar a temperatura na faixa de 80 K a 400 K.

A polarização.

Os processos de espalhamento de carga e magnético possuem diferentes efeitos na polarização do feixe de raios-X incidente. Por exemplo, o espalhamento de carga não muda a polarização incidente quer ela seja paralela (denominada de π) ou perpendicular (denominada de σ) em relação ao plano de espalhamento. Por outro lado, as transições elétricas dipolares no espalhamento ressonante magnético rotacionam completamente o feixe incidente σ polarizado para uma onda espalhada π polarizada. É importante determinar o grau de polarização dos feixes incidentes e espalhado. O estado de polarização de uma onda eletromagnética é caracterizado pelos quatro parâmetros de

Linha de Difração de Raios-X (XRD2)

Stokes I_0 , P_1 , P_2 e P_3 . Se o campo elétrico E associado com a radiação esta escrito como:

$$\begin{aligned} E_x &= a \cos(kz - \omega t) \\ E_y &= b \cos(kz - \omega t + \delta) \end{aligned} \quad (4.3.)$$

onde Oxyz está numa base ortogonal e a onda propaga-se ao longo da direção Oz, os parâmetros de Stokes são funções das amplitudes a e b , e da defasagem de fase δ :

$$\begin{aligned} I_0 &= \langle a^2 + b^2 \rangle, \\ P_1 &= \langle a^2 - b^2 \rangle, \\ P_2 &= \langle 2ab \cos \delta \rangle, \\ P_3 &= \langle 2ab \sin \delta \rangle \end{aligned} \quad (4.4.)$$

onde $\langle \rangle$ significa o valor médio. Os quatro parâmetros não são independentes.

Diversos casos podem ser distinguidos:

- 1) Se $a = 0$ ou $b = 0$, $I_0 = P_1$ e $P_2 = P_3 = 0$. A onda é linearmente polarizada ao longo dos eixos x e y .
- 2) Se $a = b$ e $\sin \delta = 0$, $E_x = \pm E_y$ e o feixe é linearmente polarizado ao longo do eixo formando um ângulo $\pm \frac{\pi}{4}$ com Ox.
- 3) Se $a = b$ e $\cos \delta = 0$, $I_0 = P_3$ e a onda eletromagnética é circularmente polarizada.

Um feixe não polarizado é descrito por

$$\begin{aligned} \langle a^2 \rangle &= \langle b^2 \rangle \\ \langle 2ab \cos \delta \rangle &= \langle 2ab \sin \delta \rangle = 0 \end{aligned} \quad (4.5)$$

e

$$\begin{aligned} I_0 &= \langle a^2 + b^2 \rangle, \\ P_1 &= P_2 = P_3 = 0 \end{aligned} \quad (4.6.)$$

Vaillant (Vaillant, 1974) mostrou que a intensidade integrada J de um feixe difratado por um cristal idealmente imperfeito está relacionado aos parâmetros de Stokes do feixe, antes do espalhamento através da equação:

$$J(\eta) = \frac{J_0}{2} \{ (1 + \cos^2(2\theta_p)) I_0 + \cos(2\eta) \sin^2(2\theta_p) P_1 + \sin(2\eta) \sin^2(2\theta_p) P_2 \}$$

Linha de Difração de Raios-X (XRD2)

onde η é o ângulo entre o plano de espalhamento da amostra e o plano de espalhamento do analisador, e θ_p é o ângulo de Bragg do analisador. A origem de η é escolhida de tal maneira que os planos de espalhamento da amostra e do analisador coincidem para $\eta=0$. Veremos desta equação que não é possível medir o grau de polarização circular P_3 do feixe incidente com um cristal mosaico. Entretanto, ao medir $J(0)$, $J\left(\frac{\pi}{2}\right)$, $J\left(\frac{\pi}{4}\right)$ e

$J\left(\frac{3\pi}{4}\right)$ é possível determinar os parâmetros $\frac{P_1}{I_0}$ e $\frac{P_2}{I_0}$:

$$\frac{P_1}{I_0} = \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(2\theta)} \right) \frac{J(0) - J\left(\frac{\pi}{2}\right)}{J(0) + J\left(\frac{\pi}{2}\right)} \quad (4.7.)$$

$$\frac{P_2}{I_0} = \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(2\theta)} \right) \frac{J\left(\frac{\pi}{4}\right) - J\left(\frac{3\pi}{4}\right)}{J\left(\frac{\pi}{4}\right) + J\left(\frac{3\pi}{4}\right)}$$

Novamente não é possível com difração por um cristal mosaico determinar o coeficiente de polarização

$$D = \frac{(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2)^{1/2}}{I_0} \quad (4.8.)$$

e distinguir entre luz não polarizada ($P_3 = 0$) e circularmente polarizada ($P_3 = \pm I_0$). É entretanto possível estabelecer um limite a estes valores ao escrevermos para o caso geral:

$$I_0 \geq P_1^2 + P_2^2 + P_3^2 \quad (4.9)$$

Para este trabalho, fizemos um estudo do grau de polarização do feixe incidente, como apresentado na figura 19. O gráfico mostra a intensidade integrada da reflexão (006) do grafite pirolítico em função do ângulo azimutal (α). Ajustou-se uma curva nos dados experimentais que segue a seguinte equação:

$$I(\alpha) = I_0 \cdot (1 + \cos^2(2\theta_B) + \cos(2\alpha) \cdot \sin^2(2\theta_B) \cdot P_1 + \sin(2\alpha) \cdot \sin^2(2\theta_B) \cdot P_2) \quad (4.10)$$

Onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, θ_B é o ângulo de Bragg e P_1 e P_2 são as componentes lineares do vetor de Poincaré da polarização do feixe.

Linha de Difração de Raios-X (XRD2)

Obtivemos os seguintes valores:

Tabela 4. 1. Parâmetros obtidos na linha XRD2 para as componentes lineares do vetor de Poincaré.

Parâmetros	Valores
P_1	$(0,985 \pm 0,008)$
P_2	$(0,0003 \pm 0,006)$
I_0	$(29,99 \pm 0,13)$

Os resultados mostram uma alta polarização linear do feixe de raios-X (98,5%) no plano horizontal .

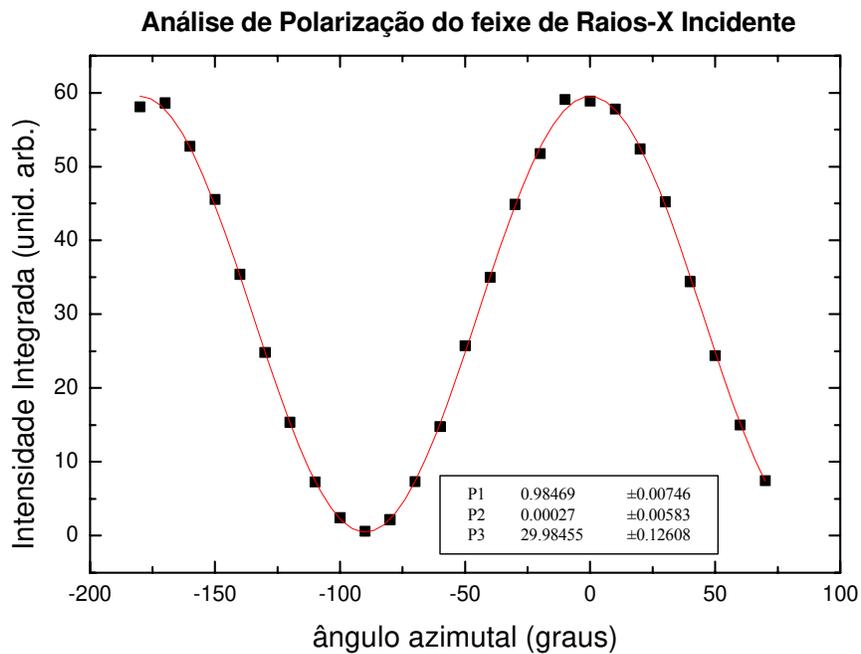


Figura 4.19. Curva da análise de polarização do feixe incidente.

2. Técnicas experimentais.

Nesta seção, apresentaremos as configurações experimentais usadas para os experimentos de difração de raios-X com variação de temperatura, energia e momento

transferido Q. Cada medida requer uma configuração particular do monocromador, do difratômetro e dos detetores e analisadores de energia e polarização. Nas configurações de medidas não ressonantes o monocromador era sintonizado na energia desejada (longe de bordas de absorção) e o difratômetro era configurado para ser operado sem mudanças do comprimento de onda incidente. Nas condições de difração no regime ressonante, o monocromador devia ser sintonizado próximo da borda de absorção e a energia era variada continuamente através da borda de absorção. Este tipo de medida será descrito em detalhe no final desta seção.

Configuração geral dos detetores e analisadores de energia e polarização

O sistema de detecção é baseado em três tipos diferentes de configurações. A mais simples está mostrada na figura 4.20. Neste caso utiliza-se unicamente um detetor de cintilação e se deteta todo o feixe difratado pela amostra. Esta configuração se adapta bem para toda medida no regime não ressonante pois o feixe monocromático está bem definido e não há fontes de ruído que dificultem a medida dos pequenos sinais provenientes do espalhamento multipolar. No regime ressonante é conveniente utilizar a configuração da figura 4.20 com detetor de estado sólido (capaz de separar o feixe monocromático proveniente da difração) do sinal da fluorescência da amostra quando a energia incidente está próxima da borda de absorção. Outra configuração interessante está ilustrada na figura 4.21 onde um analisador de energia, composto de um difratômetro θ - 2θ com um monocristal de Ge permite separar os fótons elásticos dos fótons da fluorescência.

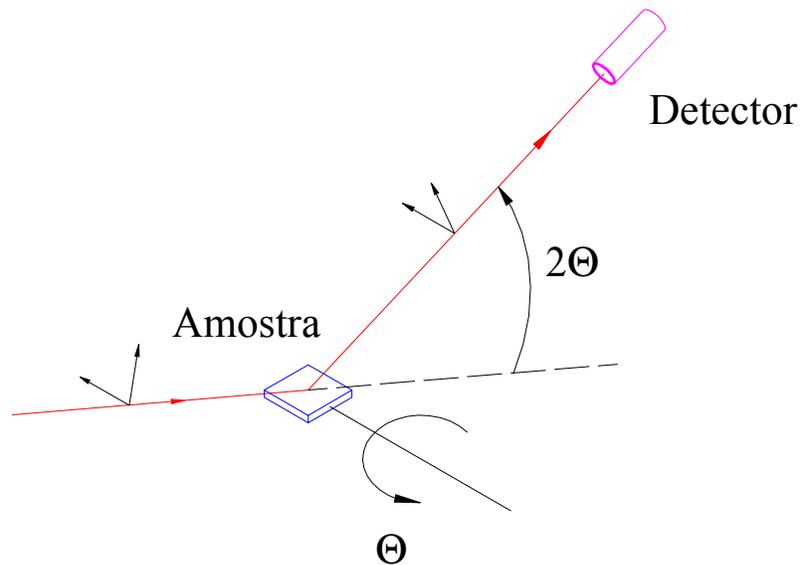


Figura 4.20. Esquema do experimento de difração: utilizando o detector cintilador.

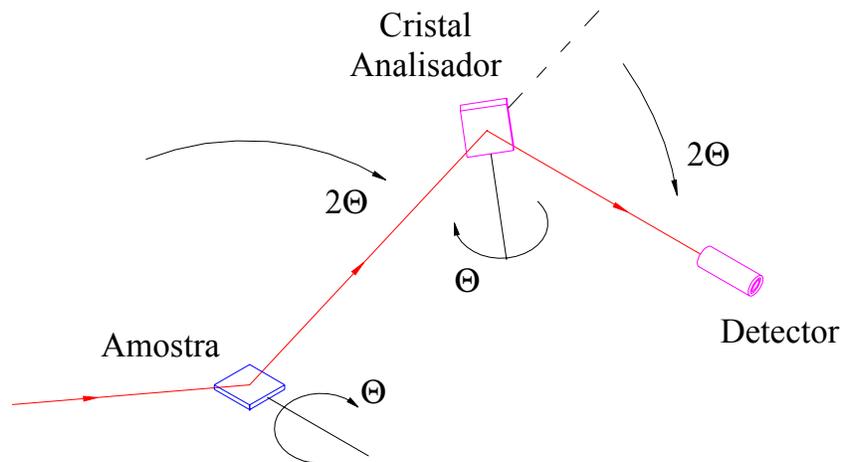


Figura 4.21. Esquema do experimento de difração: utilizando cristal analisador.

Em medidas de difração magnética (ressonante e não ressonante) é importante ser capaz de determinar o estado de polarização do feixe difratado pela amostra magnética. A determinação separada da magnetização orbital e de spin, por exemplo, depende da capacidade de se fazer a análise de polarização do feixe magnético difratado no regime não ressonante. A geometria para análise de polarização está ilustrada na figura 4.22.

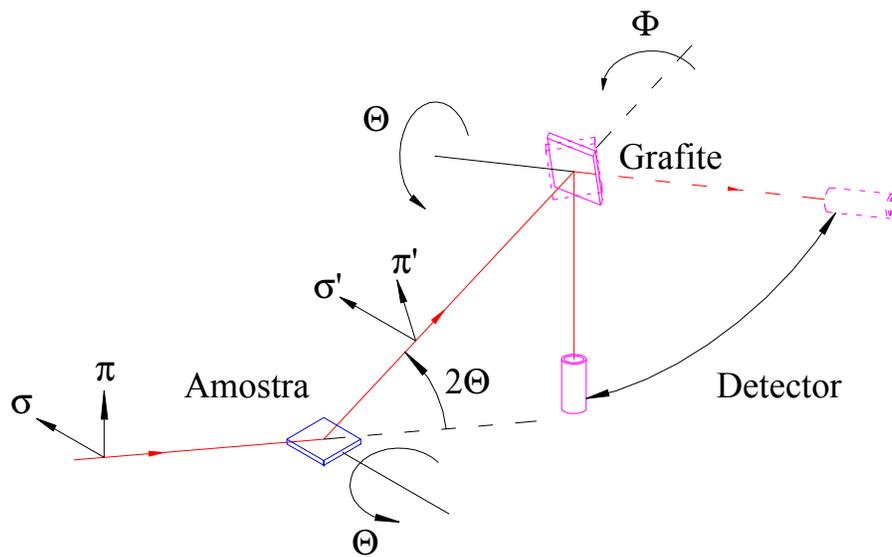


Figura 4.22. Esquema experimental para a análise de polarização do feixe difratado. O plano de difração do cristal analisador pode girar de 90° em torno da direção do feixe proveniente da amostra.

Configurações para medidas com variação de temperatura:

Para este tipo de medida utilizou-se a seguinte configuração experimental:

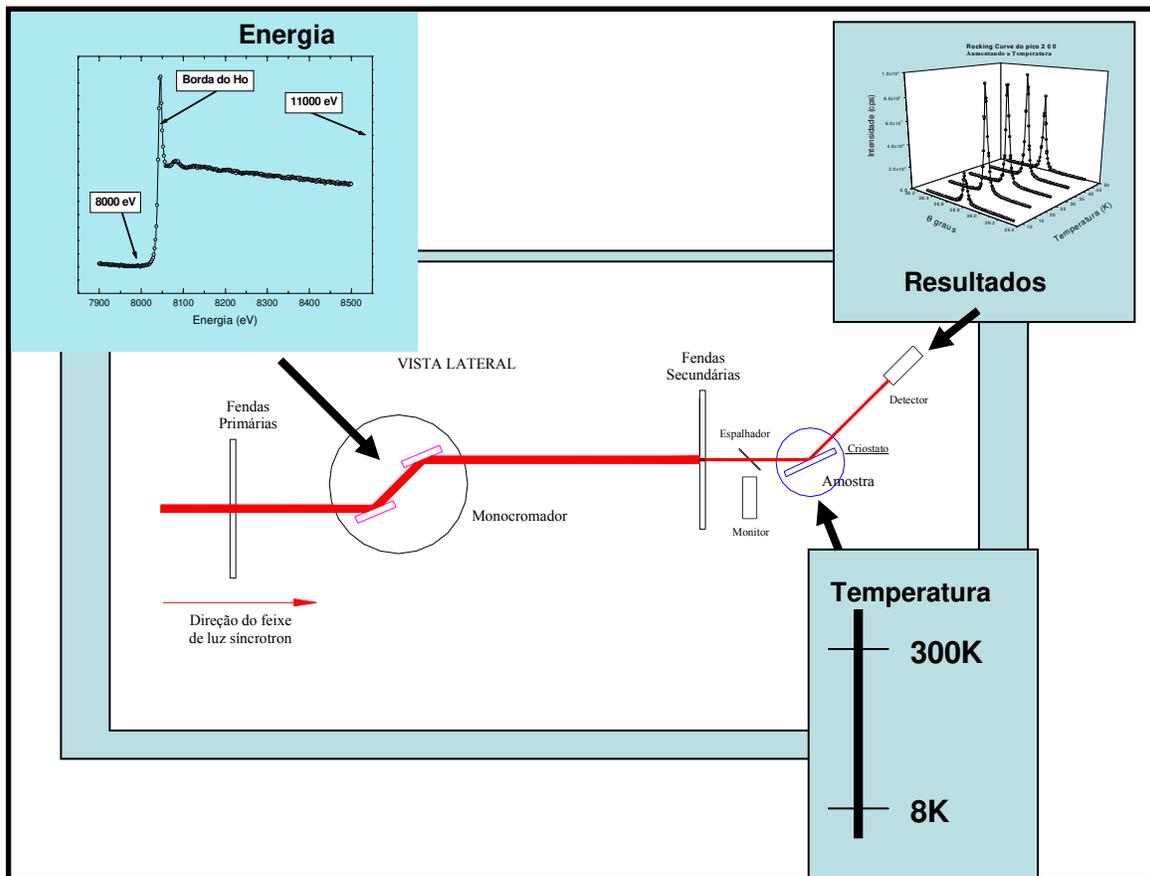


Figura 4.23. Esquema de um experimento com variação de temperatura.

No regime não ressonante trabalhamos em energias longe de bordas de absorção do material. Para o caso presente, as energias utilizadas foram de 8000 eV e 11000 eV (como mostrado na figura do experimento).

Um dos questionamentos que nos fazíamos no início das medidas que envolviam variação de temperatura era de como deveríamos realizar os ajustes do difratômetro de maneira correta para que ele pudesse, automaticamente varrer qualquer região do espaço recíproco a procura de determinada reflexão. Para isto era necessário entrar com diversas informações ao programa de controle do difratômetro como: energia utilizada no experimento, parâmetros de rede da amostra e posicionamento da amostra em relação às coordenadas do equipamento e do laboratório além de definir duas posições do espaço recíproco (que determinam a matriz de orientação do cristal). Os valores de energia eram obtidos de varreduras de bordas de absorção de amostras padrões. Experimentos de Laue

Linha de Difração de Raios-X (XRD2)

nos forneceram a orientação da amostra. Com relação aos valores dos parâmetros de rede da amostra, partimos de informações obtidas na literatura como mostrado na tabelaX:

Tabela 4. 2. Parâmetros de rede obtidos na literatura (Elliott, 1972).

Parâmetros de rede	Valor literatura (Å)
<i>a</i>	3.5735
<i>b</i>	3.5735
<i>c</i>	5.616

Realizou-se um estudo a duas temperaturas (50K e 300K) para observar qual seria a variação destes parâmetros de rede e a real necessidade de se realizar, para cada temperatura, a obtenção de uma matriz de orientação, e chegamos ao seguinte resultado que está resumido na tabela seguinte:

Tabela 4.3. Parâmetros de rede obtidos nos experimentos para duas temperaturas diferentes

Parâmetros de rede	300K (Å)	50K (Å)
<i>a</i>	3.5692	3.5567
<i>b</i>	3.5692	3.5567
<i>c</i>	5.621	5.638

Para a obtenção destes resultados foi necessário realizar varreduras θ - 2θ das seguintes reflexões: (200), (201) e (110). Analisando estes resultados percebemos que os parâmetros sofrem uma variação de 0.3%. (Observe que o parâmetro a sofre uma “contração” e c uma “dilatação” com a diminuição de temperatura, como apresentado em trabalhos de expansividade térmica e como previsto pela teoria). Como verificação, realizaram-se dois procedimentos de medidas com variação de temperatura:

- As medidas de procura de reflexões eram realizadas após o estabelecimento da matriz de orientação que consistia na otimização de duas reflexões (reflexões especular e não especular) com varreduras em torno dos eixos χ , θ e 2θ , para cada temperatura de trabalho.
- Estabelecia-se uma matriz a uma determinada temperatura utilizando-a para as demais temperaturas.

Os resultados referentes aos fenômenos observados com variação de temperatura obtidos para ambos os procedimentos foram os mesmos.

Regime Ressonante: Para este caso trabalhamos na borda L_3 do Ho. A finalidade de trabalharmos nesta energia foi de poder observar reflexões relacionadas a estrutura magnética. Como discutido nos parágrafos anteriores, os mesmos procedimentos foram utilizados.

Medidas com variação do vetor Q:

Para os resultados experimentais obtidos com variação do vetor Q, trabalhamos no regime não ressonante em duas energias: 8 keV e 11 keV.

Na energia de 8 keV, a matriz de orientação utilizada para definir o espaço recíproco a ser explorado foi composta dos vetores (200) e (201). Em 11 keV, os vetores que compunham esta matriz foram (400) e (401).

Foram realizadas medidas em duas fases magnéticas: na fase antiferromagnética helicoidal, onde medimos picos satélites 2τ e 4τ e na fase ferromagnética cônica, onde, além dos já citados satélites, foram também observados picos τ devido a nova forma estrutural.

Linha de Difração de Raios-X (XRD2)

Para a realização das medidas no regime ressonante, utilizamos três procedimentos experimentais:

1) Este procedimento consiste em, para cada energia sintonizada no monocromador (próximo a borda L_3 do Ho), obtinha-se uma nova matriz de orientação para o difratômetro, e realizava-se uma *rocking curve* (RC) da reflexão a ser estudada e/ou varreduras na direção L do espaço recíproco. O resultado final era obtido da análise das intensidades integradas de todas as RC em função da energia, como apresentado no esquema seguinte.

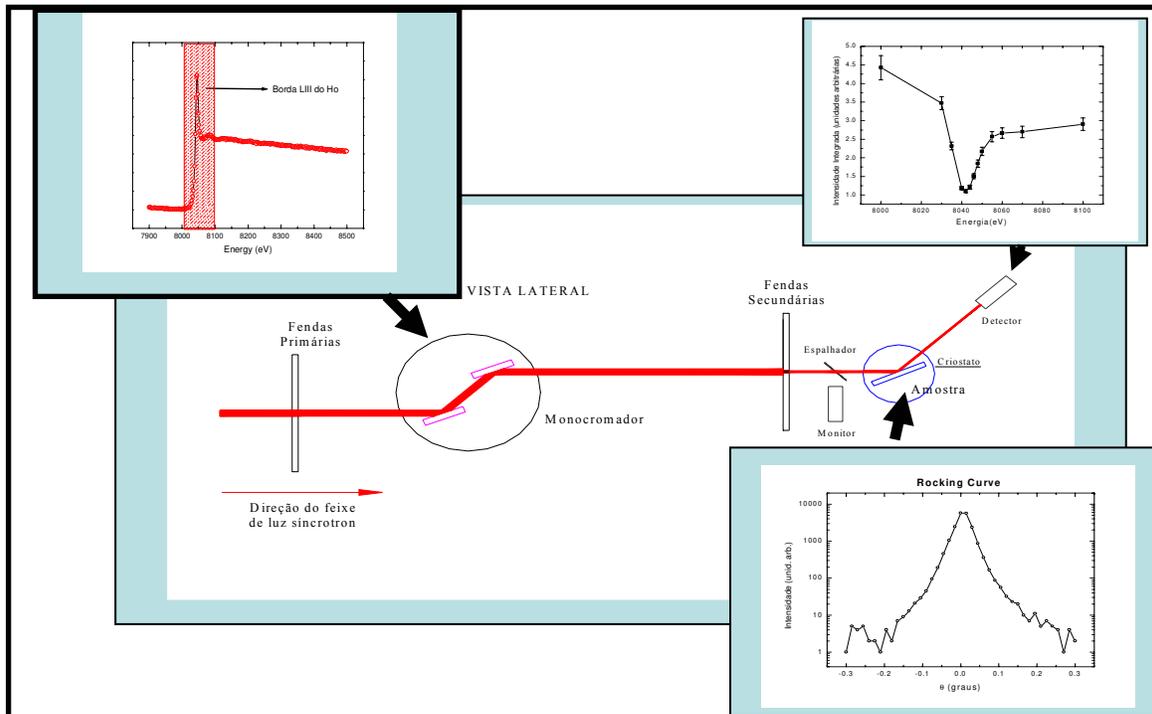


Figura 4.26. Esquema de um experimento com variação de energia.

2) O segundo procedimento consistia em se utilizar de um detector de estado sólido, com janela de aceitação de energia bem estreita (200 eV), sintonizado próximo a borda L_3 do Ho. Este detector apresenta outros canais de detecção que nos permitiu obter o sinal da fluorescência, que é utilizado para corrigir o sinal medido. Este procedimento é ilustrado no esquema seguinte.

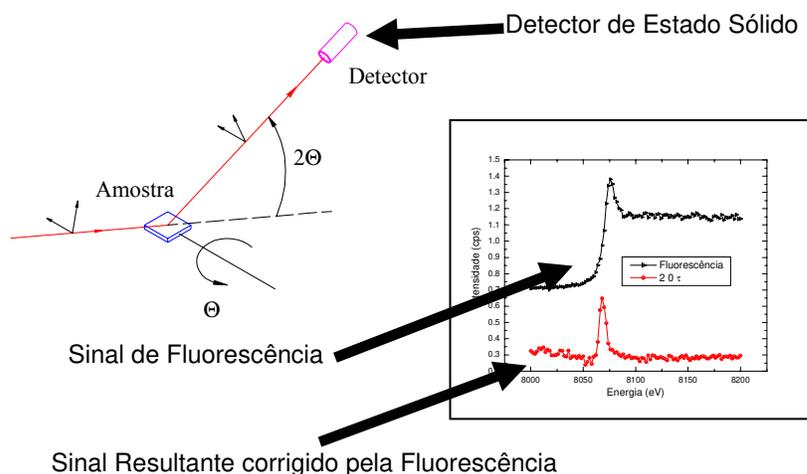


Figura 4.27. Esquema de um experimento com variação de energia utilizando a configuração com detector de estado sólido.

3) O terceiro procedimento utilizado consistiu em utilizar um sistema de analisador de energia (para este trabalho, utilizamos a reflexão (0 0 2) de um cristal de grafite pirolítico), onde, para cada variação de energia realizada no monocromador, tanto o difratômetro quanto o sistema analisador de energia eram ajustados. Os resultados obtidos para este procedimento não precisaram ser corrigidos pela fluorescência, como é observado no esquema seguinte.

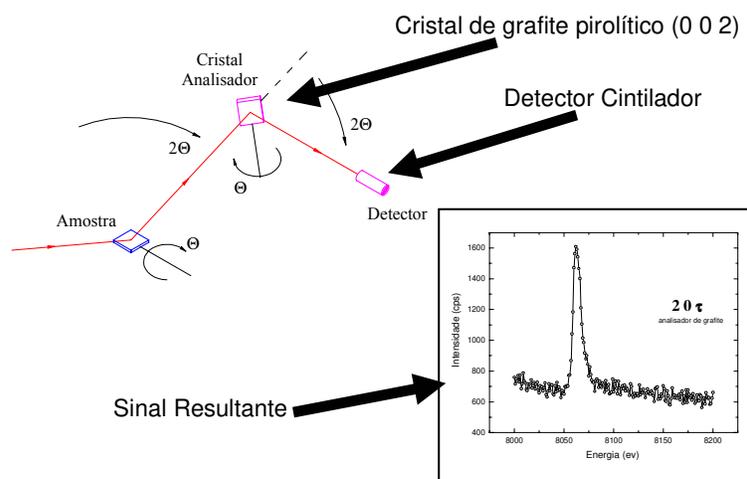


Figura 4.28. Esquema de um experimento com variação de energia utilizando cristal analisador.

3. Procedimentos para a Análise de dados.

Medidas quantitativas para os fatores de forma necessitam de medidas precisas de intensidades integradas como veremos abaixo. A seguir apresentamos o procedimento de obtenção e análise de dados para esta finalidade. Discutiremos também os problemas específicos de correção da absorção relacionados a larga faixa de energia utilizada nas medidas de difração de raios-X ressonante.

A Intensidade Integrada.

Em experimentos de difração, a máxima intensidade de um feixe difratado por um monocristal não é uma quantidade observável própria pois é difícil relacioná-la a uma quantidade física. O pico de intensidade depende das condições experimentais nas quais as medidas são realizadas. Uma quantidade mais útil é a intensidade integrada do feixe difratado, que pode ser calculada e medida. Esta quantidade observável corresponde à potência de espalhamento da amostra. Experimentalmente, a integração é realizada ao rotacionar o cristal de tal modo que o pico de Bragg atravesse a esfera de Ewald.

Cinco tipos de varreduras foram realizadas durante os experimentos: As varreduras angulares ou de *rocking curve* (ou varreduras θ), varreduras θ - 2θ , e três varreduras no espaço recíproco: varreduras em L, H e K. Através destas varreduras, as intensidades integradas de carga e magnéticas foram obtidas. Para comparar os resultados a diferentes energias e extrair ordens de magnitude para amplitudes de espalhamento dos processos não ressonantes e ressonantes, as intensidades integradas foram convertidas em refletividades integradas R . Este parâmetro adimensional que mede a energia difratada total E coletada no detector quando a amostra é rotacionada a uma velocidade v ao redor de um eixo perpendicular ao plano de espalhamento para um fluxo incidente P_0 é dado por:

$$R = \frac{E_V}{P_0} \quad (4.11.)$$

No caso onde a amostra é rotacionada ao redor do ângulo de Bragg a uma posição do espaço recíproco Q , a intensidade integrada é dada por:

$$J = \frac{1}{C} \sum_i I(\theta_i) \Delta(\theta_i) \quad (4.12)$$

onde $I(\theta_i)$ é a intensidade medida na posição θ_i e $\Delta(\theta_i)$ é o passo angular expresso em radianos a θ_i estabelecido. C é a eficiência do cristal analisador quando a análise de polarização do feixe espalhado é realizada. $C=1$ se nenhum cristal analisador é utilizado. Se $I(\theta_i)$ é normalizado ao fluxo incidente, J é adimensional e representa a refletividade integrada medida. A refletividade integrada é independente do modo em que as intensidades integradas são determinadas. Correções tem de ser aplicadas para levar em conta o modo no qual a reflexão de Bragg está atravessando a esfera de Ewald. Normalizando a intensidade para o fluxo incidente, a intensidade integrada é:

$$J = \frac{1}{C} \sum_i I(\theta_i) \Delta(\theta_i) = \frac{1}{C} \sum_i I(Q_i) \Delta(Q_i) W(Q_i) \quad (4.13)$$

onde $I(Q_i)$ é a intensidade medida nas posições Q_i , $\Delta(Q_i)$, o passo no espaço recíproco a um dado Q_i e $W(Q_i)$ a transformação do Q do espaço recíproco para o espaço angular θ . Lebech (Lebech, 1995) derivou a transformação usando considerações geométricas simples. Foi achado que:

$$W(Q_i) = \frac{\lambda \sin(\theta_B + \alpha_Q)}{2\pi \sin(2\theta_B)} \quad (4.14)$$

onde α_Q é o ângulo entre a direção do vetor do espaço recíproco Q e a direção de varredura. Na geometria de espalhamento com varreduras H sobre uma amostra orientada na direção (001), $\alpha_Q = 90^\circ$ e $\sin(\theta_B + \alpha_Q) = \cos(\theta_B)$. No caso de uma varredura longitudinal, $\alpha_Q = 0^\circ$ e $\sin(\theta_B + \alpha_Q) = \sin(\theta_B)$. É as vezes mais conveniente expressar dimensões recíprocas em unidades da rede recíprocas [$r.l.u.$]. Para uma direção paralela ao eixo c^* , $1r.l.u. = \frac{2\pi}{c} \text{ \AA}^{-1}$, e ao longo do eixo a^* , $1r.l.u. = \frac{2\pi}{a} \text{ \AA}^{-1}$. Em consequência, se

$\Delta(Q_i)$ é expresso em unidades da rede recíproca, tem que ser multiplicada pelo fator apropriado.

O cálculo da refletividade integrada pode ser achado na literatura [(Warren, 1969), (Schlenker, 1993)]. No caso de um cristal estendido perfeito sondado por um feixe de raios-X linearmente polarizado perpendicular ao plano de espalhamento, a refletividade integrada é dada por:

$$\frac{Ev}{P_0} = \frac{\lambda^3 r_0^2}{\mu^* \sin(\alpha) v_a^2} \frac{|F|^2}{\sin(2\theta)} \quad (4.15)$$

onde λ é o comprimento de onda do fóton, r_0^2 o raio clássico do elétron, F o fator de estrutura, $\mu^* = \mu \cdot \left(\frac{1}{\sin(\alpha)} + \frac{1}{\sin(\beta)} \right)$ com μ o coeficiente de absorção, α e β os ângulos do feixe incidente e espalhado com a superfície da amostra e v_a o volume da célula unitária. Finalmente podemos escrever:

$$\frac{Ev}{P_0} = \frac{\lambda^3 r_0^2}{\mu^* \sin(\alpha) v_a^2} \frac{|F|^2}{\sin(2\theta)} = \frac{1}{C} \sum_i I(Q_i) \Delta(Q_i) W(Q_i) \quad (4.16)$$

No experimento de espalhamento, o comprimento de onda λ e os ângulos α , β e θ podem ser determinados. Se conhecemos o coeficiente de absorção μ para a faixa de energia investigada, a amplitude de espalhamento pode ser calculada da refletividade integrada medida e comparada aos valores previstos nos modelos apropriados que descrevem o processo de espalhamento.

Coeficiente de absorção.

Ruído de fundo.

Neste trabalho fizemos medidas em torno da borda L_3 do holmio e na energia de 11 keV. Nas faixas de energia em que trabalhamos as absorções devido às janelas de kapton (duas na câmara de ionização), as duas janelas de Be, a proteção de Be no criostato, e os caminhos de ar não afetaram nas medidas. No entanto, na borda de

absorção do Ho tivemos uma grande autoabsorção que fez uma pequena diferença na obtenção dos dados, além da fluorescência aumentar significativamente o espalhamento no detector que prejudicava a relação sinal ruído na medida dos picos multipolares. Para reduzir o ruído utilizou-se fendas e caminhos de vácuo antes do detector. Outra possibilidade foi utilizarmos detectores especiais com resolução de energia (na ordem de 200eV) como detectores de estado sólido.

Correção pelo coeficiente de absorção

A absorção de fótons de raios-X para um dado elemento a uma certa energia é expresso em termos do coeficiente de absorção linear μ ou em termos do coeficiente de absorção de massa $\frac{\mu}{\rho}$, onde ρ é a densidade de massa do elemento. Para um composto contendo diversos tipos de átomos, o coeficiente de absorção linear pode ser expresso como a soma dos coeficientes de absorção de massa $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$ do i -ésimo átomo multiplicado pela fração da massa w_i deste átomo na amostra:

$$\mu = \left[\sum_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i w_i \right] \rho \quad (4.17)$$

onde ρ é agora a densidade de massa do composto. Os coeficientes $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$ são tabulados para um grupo de comprimentos de onda. Longe da ressonância, eles são aproximadamente proporcionais a λ^3 .

Na borda de absorção, a energia do fóton se iguala a transições eletrônicas permitidas e a seção de choque da absorção é diferente por um salto descontínuo.

O coeficiente de absorção de um composto pode ser obtido experimentalmente ao medir a transmissão através de um filme fino ou um pó do mesmo material. Se o pó é homogêneo e o tamanho dos grãos menor do que o comprimento de absorção, o

Linha de Difração de Raios-X (XRD2)

coeficiente de absorção é simplesmente relacionado à razão da intensidade transmitida I e o fluxo incidente I_0 através da relação:

$$I = I_0 \exp(-\mu T) \Rightarrow \mu = \frac{1}{T} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (4.18)$$

onde T é a espessura da amostra.

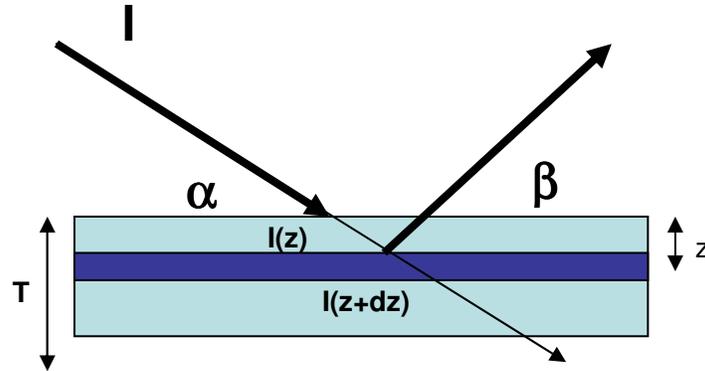


Figura 4.29. Esquemático para correção do coeficiente de absorção

O coeficiente de absorção pode também ser deduzido de um espectro medido de fluorescência [(Eisebitt, 1993), (Sparks, 1980)]. O princípio é o seguinte: a fluorescência de um elemento de espessura dz a uma profundidade z iluminado por um feixe incidente sobre um ângulo incidente α

$$I(z)dz = KI_0 e^{-\frac{\mu}{\sin(\alpha)}z} \mu_a \frac{dz}{\sin(\alpha)} \quad (4.19)$$

onde I_0 é a intensidade incidente que é absorvida em seu caminho dentro da amostra, μ o coeficiente de absorção linear do composto e K um coeficiente que inclui o rendimento da fluorescência. Decomposemos μ como

$$\mu(E) = \mu_L + \mu_a(E) \quad (4.20)$$

onde μ_L é o coeficiente de absorção longe da borda de absorção e $\mu_a(E)$ descreve o aumento da absorção na borda. Longe e abaixo da borda temos

$$\mu = \mu_H \quad (4.21)$$

Assumiremos que a energia da linha de fluorescência E_{flu} está longe o suficiente abaixo da borda para obter

$$\mu(E_{\text{fluor}}) = \mu_L \quad (4.22)$$

A radiação emitida é observada a um ângulo β da amostra como ilustrada na figura 4.29.

A intensidade detectada é proporcional a:

$$I(z)dz = K' I_0 e^{-z \left[\frac{\mu_L + \mu_a}{\sin(\alpha)} + \frac{\mu_L}{\sin(\beta)} \right]} \mu_a \frac{dz}{\sin(\alpha)} \quad (4.23)$$

onde K' contém fatores tais como ângulo sólido do detector e sua eficiência. Integrando sobre toda a espessura T da amostra e usando intensidades, I_H e I_L medidos bem acima e abaixo da borda, conseguimos:

$$\mu_a = \frac{I - I_L}{I_H - I_L} \frac{\mu_H - \mu_L}{\frac{\mu_H}{\sin(\alpha)} + \frac{\mu_L}{\sin(\beta)}} \left[\frac{\mu_L + \mu_a}{\sin(\alpha)} + \frac{\mu_L}{\sin(\beta)} \right] \frac{1 - e^{-T \left(\frac{\mu_H}{\sin(\alpha)} + \frac{\mu_L}{\sin(\beta)} \right)}}{1 - e^{-T \left(\frac{\mu_L + \mu_a}{\sin(\alpha)} + \frac{\mu_L}{\sin(\beta)} \right)}} \quad (4.24)$$

Para uma amostra de grande espessura, os exponenciais desaparecem e o coeficiente de absorção é simplesmente:

$$\mu(E) = \mu_L + \mu_a(E) = \mu_L + \frac{(I(E) - I_L) \left(1 + \frac{\sin(\alpha)}{\sin(\beta)} \right) \mu_L (\mu_H - \mu_L)}{(I_H - I_L) \left(\mu_H + \mu_L \frac{\sin(\alpha)}{\sin(\beta)} \right) - (I(E) - I_L) (\mu_H - \mu_L)} \quad (4.25)$$

Este método para calcular o coeficiente de absorção sofre alguns problemas devido às afirmações necessárias para transformar o espectro de fluorescência. Em particular a intensidade das linhas brancas dependem significativamente dos valores de μ_L e μ_H . No caso de absorção mais forte, somente a região próxima a superfície é sondada. A fluorescência pode ser afetada pelo estado da superfície ou qualquer defeito na região sondada. A geometria usada para medir o espectro de fluorescência também possui regras, desde que o caminho dos fótons fluorescentes na amostra sejam muito menores para um feixe incidente (α pequeno) que para um feixe razante saindo (β pequeno).

Ordenamento Quadrupolar Helicoidal.

Neste capítulo são apresentados resultados experimentais de ordenamentos quadrupolares no Ho. A apresentação dos dados dá ênfase às conclusões alcançadas após análise sistemática de um grande conjunto de dados que foram obtidos durante o período de medidas na linha de luz XRD2. O resultado principal consiste na observação de picos satélites em torno de reflexões de Bragg localizadas a 2τ ao longo da direção L do espaço recíproco que confirma a existência de um ordenamento quadrupolar helicoidal. Vários resultados apresentados não estavam de acordo com a previsão teórica original o que nos levou a considerar novas interpretações para os dados experimentais e estão apresentados neste capítulo e subsequentes. As medidas apresentadas neste capítulo se referem a difração de raios-X não ressonante e a temperatura de 40 K, isto é a fase antiferromagnética.

1. Satélites quadrupolares.

O resultado principal deste capítulo consiste na observação de reflexões satélites nas posições -2τ e $+2\tau$ ao redor de picos de Bragg, isto está ilustrado na figura 5.1 onde observam-se picos satélites muito pequenos em torno do pico de Bragg 401. Esta medida foi realizada na fase antiferromagnética e no regime não ressonante.

As medidas apresentadas por Keating em 1969 obtidas em um laboratório de raios-X convencional, restringem-se à observação e análise dos satélites -2τ e $+2\tau$ ao redor da reflexão 220 para duas temperaturas 27 K e 77 K. Seus dados revelaram que a intensidade integrada destes satélites em relação ao seus respectivos picos de Bragg eram menos intensos do que o esperado.

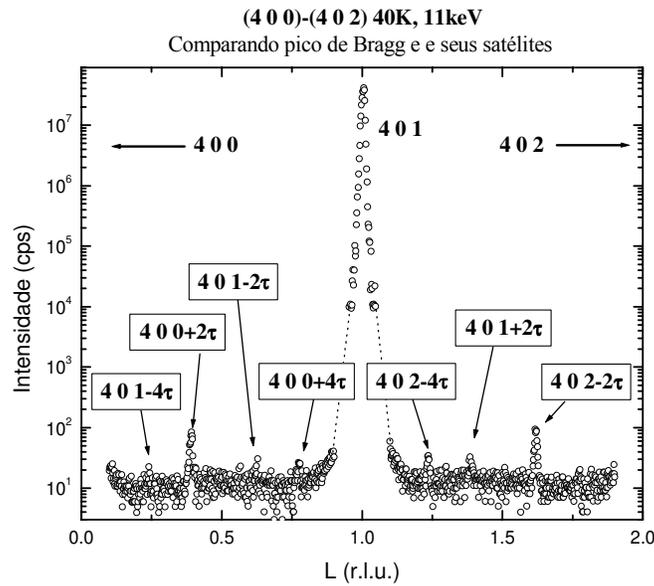


Figura 5.1. Aparecimento de reflexões satélites $\pm 2\tau$ ao redor de picos de Bragg.

A figura 5.1 mostra uma varredura no espaço recíproco entre os picos de Bragg 400 e 402. Os valores das posições dos picos satélites observados correspondem a múltiplos inteiros de τ , demonstrando que estes picos estão acoplados à hélice magnética cujo vetor de onda para esta temperatura é τ . Na tabela seguinte apresentamos as posições observadas dos picos em relação aos seus respectivos picos de Bragg.

Tabela 5.1. Posições das reflexões satélites apresentadas na figura 5.1.

Posição em L	Reflexão de Bragg associada	Designação segundo vetor de propagação da hélice τ	Vetor de onda obtido τ
0.2408	4 0 1	4 0 1-4 τ	0.1898
0.3912	4 0 0	4 0 0+2 τ	0.1956
0.6280	4 0 1	4 0 1-2 τ	0.1860
0.7736	4 0 0	4 0 0+4 τ	0.1934
1.2351	4 0 2	4 0 2-4 τ	0.1912
1.3829	4 0 1	4 0 1+2 τ	0.1915
1.6223	4 0 2	4 0 2-2 τ	0.1889

Ordenamento Quadrupolar Helicoidal

Analisando os resultados obtidos pelas posições dos picos satélites observados, percebemos que o vetor de propagação possui um valor médio de 0.1909 ± 0.0031 unidades do espaço recíproco (r.l.u.). Esta constatação comprova que as reflexões satélites observadas também estão relacionadas à propagação do vetor de onda magnético pois é um múltiplo deste valor.

Consideremos agora a relação de amplitudes entre os picos satélites e os picos de Bragg. Considerando inicialmente as amplitudes dos picos satélites observados numa varredura na direção L do espaço recíproco, montamos a tabela 5.2 para ilustrarmos a relação de amplitudes dos picos. (Considere o valor de ruído de fundo como sendo da ordem de 10 contagens por segundo)

Tabela 5.2. Relação de amplitudes obtidas da figura 5.1.

Reflexão	Amplitude da Reflexão (contagens por segundo)
4 0 1-4 τ	22.59
4 0 0+2 τ	73.19
4 0 1-2 τ	30.29
4 0 0+4 τ	26.51
4 0 1	41380041
4 0 2-4 τ	32.31
4 0 1+2 τ	36.96
4 0 2-2 τ	85.97

Analisando os resultados obtidos para a relação de amplitudes dos picos satélites ao pico de Bragg temos os seguintes resultados:

$$\frac{A_{401-2\tau}}{A_{401}} = 0.732 \cdot 10^{-6} \quad (5.1.)$$

$$\frac{A_{401+2\tau}}{A_{401}} = 0.893 \cdot 10^{-6} \quad (5.2.)$$

Estes resultados apresentam valores de acordo com a teoria proposta por Keating.

Ordenamento Quadrupolar Helicoidal

Apesar dos resultados apresentados para a razão de amplitudes entre picos de Bragg e seus satélites apresentarem a ordem de grandeza de acordo com a teoria, nossos experimentos mostraram que esta razão variava em função do pico de Bragg analisado. Como um exemplo vemos que calculando a relação entre as amplitudes dos picos satélites pelos seus picos de Bragg respectivos, obtemos:

$$\frac{A_{401+2\tau}}{A_{401}} = 0.893 \cdot 10^{-6} \quad (5.3.)$$

$$\frac{A_{400+2\tau}}{A_{400}} = 13.369 \cdot 10^{-6} \quad (5.4.)$$

$$\frac{A_{402-2\tau}}{A_{402}} = 3.819 \cdot 10^{-6} \quad (5.5.)$$

Esta variação para a relação de amplitudes não é normal e poderia estar indicando uma “inversão de fase” entre picos de Bragg e seus respectivos satélites. Isto fica mais claro ao recalcularmos esta razão invertendo-se os picos satélites com os picos de Bragg, obtemos:

$$\frac{A_{400+2\tau}}{A_{401}} = 1.769 \cdot 10^{-6} \quad (5.6.)$$

$$\frac{A_{401+2\tau}}{A_{402}} = 1.642 \cdot 10^{-6} \quad (5.7.)$$

Note que agora, estas razões apresentam resultados semelhantes. Estes resultados confirmam que, os fatores geométricos dos satélites estão trocados acarretando numa “inversão de fase”. Uma explicação para esta inversão está baseada na teoria de anisotropia do tensor de susceptibilidade que será abordada no capítulo 9 .

Medidas sistemáticas dos picos satélites foram realizadas em torno de reflexões de Bragg ao longo da direção L. As direções do espaço recíproco exploradas neste trabalho, para energia de 11 keV abrangem as famílias de reflexões 40L (como apresentado na figura 5.1), 20L, 21L, 30L, 11L e 22L. As três primeiras direções enquadram-se na segunda regra de extinção apresentada na tabela 5.3, onde $H-K=3N \pm 1$. Para as três últimas direções analisadas, vale a primeira regra de extinção apresentada, ou seja, reflexões cujo $H-K=3N$ e L ímpar, não existem.

Ordenamento Quadrupolar Helicoidal

Tabela 5.3. Regras de Extinção para reflexões de Bragg para o holmio.

	$L=\acute{\text{I}}\text{mpar}$	$L=\text{Par}$
$H-K=3N$	0	$4f^2$
$H-K=3N\pm 1$	$3f^2$	$1f^2$

Entretanto, nos experimentos realizados neste trabalho, observou-se reflexões nas posições $H-K=3N$ e L ímpar que deveriam ser inexistentes, as intensidades observadas para estes picos eram da ordem de 10^3 vezes menos intensas que as reflexões permitidas de Bragg. Nas figuras 5.2 e 5.3, ilustramos estes casos para varreduras nas direções $30L$ e $22L$.

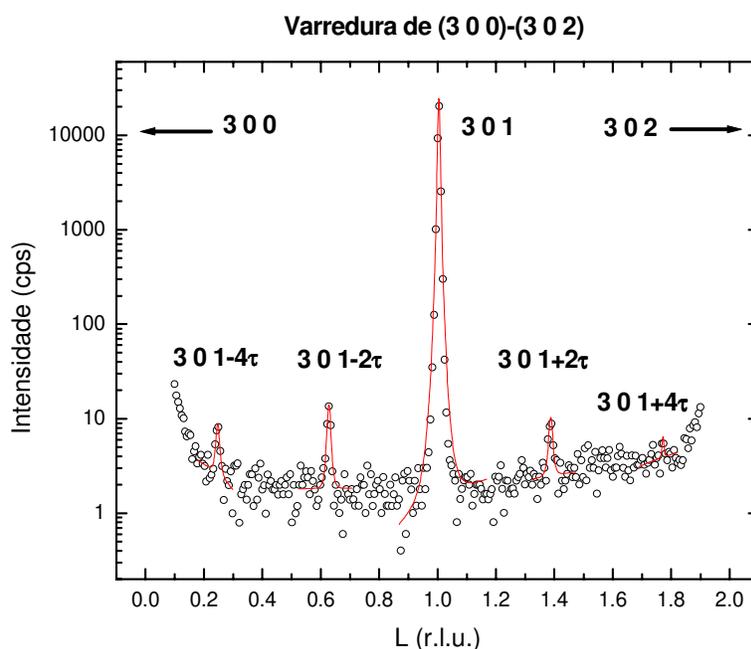


Figura 5.2. Varredura na direção $30L$, onde aparecem picos proibidos (301) e reflexões satélites a eles: $(3\ 0\ 1\pm 2\tau)$ e $(3\ 0\ 1\pm 4\tau)$.

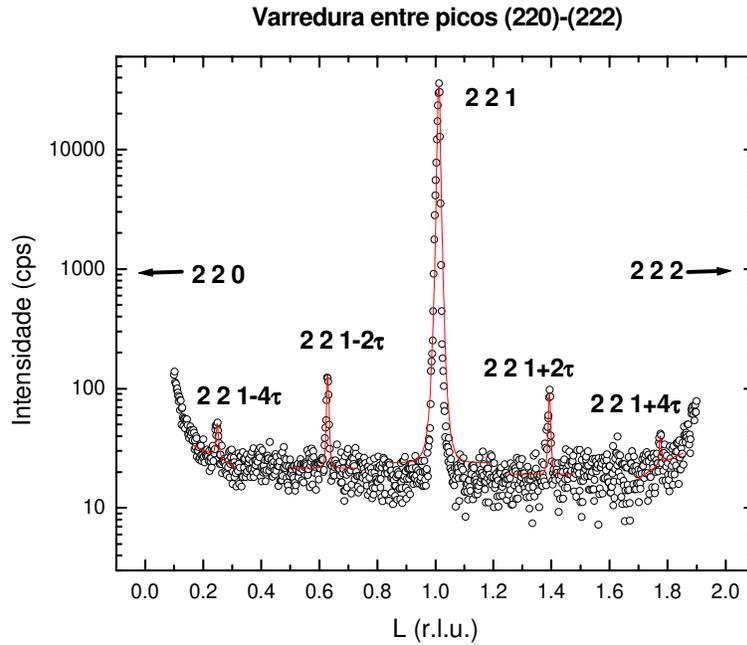


Figura 5.3. Varredura na direção 22L, onde aparecem picos proibidos (221) e reflexões satélites a eles: (2 2 1±2τ) e (2 2 1±4τ).

Para confirmarmos que os satélites observados nas figuras 5.2 e 5.3, pertencem às reflexões proibidas, vamos construir uma tabela similar à tabela 5.1, deste capítulo:

Tabela 5.4. Relação das posições das reflexões satélites apresentadas na figura 5.2.

Posição em L	Reflexão de Bragg associada	Designação segundo vetor de propagação da hélice τ	Vetor de onda obtido τ
0.2437	3 0 1	3 0 1-4τ	0.1891
0.6255	3 0 1	3 0 1-2τ	0.1873
1.3903	3 0 1	3 0 1+2τ	0.1952
1.7703	3 0 1	3 0 1+4τ	0.1926

Ordenamento Quadrupolar Helicoidal

O valor médio obtido para τ , para a direção 30L, é de 0.19105 ± 0.00354 r.l.u. Este valor é semelhante ao obtido para os satélites medidos na direção 40L apresentados na figura 5.1.

Tabela 5.5. Relação das posições das reflexões satélites apresentadas na figura 5.3.

Posição em L	Reflexão de Bragg associada	Designação segundo vetor de propagação da hélice τ	Vetor de onda obtido τ
0.2437	2 2 1	2 2 1-4 τ	0.1891
0.6271	2 2 1	2 2 1-2 τ	0.1865
1.3915	2 2 1	2 2 1+2 τ	0.1957
1.7735	2 2 1	2 2 1+4 τ	0.1934

Para a direção 22L, apresentada na figura 5.3, o valor de τ é de 0.19118 ± 0.00415 r.l.u. Este resultado, como para o caso da direção 30L, também se assemelha com os resultados obtidos para os satélites na direção 40L.

Estas análises demonstram que os satélites observados nestas direções, realmente pertencem as reflexões proibidas.

Vamos ainda analisar as amplitudes dos picos satélites mostrados nas figuras 5.2 e 5.3. Seguindo o formato da tabela 5.2 temos:

(Considere para a direção 30L, um ruído de fundo de 2 contagens por segundo)

Tabela 5.6. Relação de amplitudes obtidas da figura 5.2.

Reflexão	Amplitude da Reflexão (contagens por segundo)
3 0 1-4 τ	7.63
3 0 1-2 τ	12.84
3 0 1	23539.71
3 0 1+2 τ	9.17
3 0 1+4 τ	6.13

Ordenamento Quadrupolar Helicoidal

(Considere para a direção 22L, um ruído de fundo de 19 contagens por segundo)

Tabela 5.7. Relação de amplitudes obtidas da figura 5.3.

Reflexão	Amplitude da Reflexão (contagens por segundo)
2 2 1-4 τ	42.65
2 2 1-2 τ	111.49
2 2 1	32975.15
2 2 1+2 τ	83.25

Fazendo-se um estudo das razões entre as amplitudes das reflexões de Bragg e dos satélites 2 τ temos:

Para a figura 5.2 (direção 30L):

$$\frac{A_{301-2\tau}}{A_{301}} = 545.461 \cdot 10^{-6} \quad (5.8.)$$

$$\frac{A_{301+2\tau}}{A_{301}} = 389.554 \cdot 10^{-6} \quad (5.9.)$$

Para a figura 5.3 (direção 22L):

$$\frac{A_{221-2\tau}}{A_{221}} = 348.444 \cdot 10^{-6} \quad (5.10.)$$

$$\frac{A_{221+2\tau}}{A_{221}} = 252.462 \cdot 10^{-6} \quad (5.11.)$$

Observamos por estas razões que o comportamento dos satélites associados aos picos proibidos apresentam variações na faixa de 10^{-4} em torno do valor $3.89 \cdot 10^{-4}$, indicando que o comportamento destes satélites são semelhantes àqueles em torno dos picos de Bragg permitidos.

2. Aparecimento de Satélites 4τ

O aparecimento de satélites nas posições 4τ , foi previsto por Keating e estariam relacionados a um ordenamento octupolar. Como é observado em sua teoria, os satélites 4τ , para as direções estudadas neste capítulo, deveriam ter uma amplitude da ordem de 10^3 vezes menores do que os satélites 2τ de origem quadrupolar. Entretanto as razões obtidas para as amplitudes destes satélites quando comparados com seus respectivos satélites 2τ , apresentam um comportamento muito diferente do esperado. As razões de amplitude obtidas entre os picos 4τ e 2τ mostrados nas figuras 5.1, 5.2 e 5.3 são as seguintes:

Para a figura 5.1 (direção 40L):

$$\frac{A_{401-4\tau}}{A_{401-2\tau}} = \mathbf{0.7458} \quad (5.12.)$$

$$\frac{A_{400+4\tau}}{A_{400+2\tau}} = \mathbf{0.3622} \quad (5.13.)$$

$$\frac{A_{402-4\tau}}{A_{402-2\tau}} = \mathbf{0.3758} \quad (5.14.)$$

Para a figura 5.2 (direção 30L):

$$\frac{A_{301-4\tau}}{A_{301-2\tau}} = \mathbf{0.5942} \quad (5.15.)$$

$$\frac{A_{301+4\tau}}{A_{301+2\tau}} = \mathbf{0.6685} \quad (5.16.)$$

Para a figura 5.3 (direção 22L):

$$\frac{A_{221-4\tau}}{A_{221-2\tau}} = \mathbf{0.3825} \quad (5.17.)$$

$$\frac{A_{221+4\tau}}{A_{221+2\tau}} = \mathbf{0.4545} \quad (5.18.)$$

O valor desta razão entre os satélites 4τ e 2τ encontra-se na ordem de 0.5119 ± 0.1565 . Este resultado indica que apesar de aparecerem nas posições 4τ , estes picos não são picos

Ordenamento Quadrupolar Helicoidal

provenientes de um ordenamento octupolar como previsto por Keating. As amplitudes observadas são 100 vezes (ou mais) mais intensas do que as esperadas. Este resultado foi observado sistematicamente para picos satélites em torno de outras reflexões, como ilustramos mais detalhadamente na figura 5.4 onde mostramos os satélites correspondentes a reflexão 404.

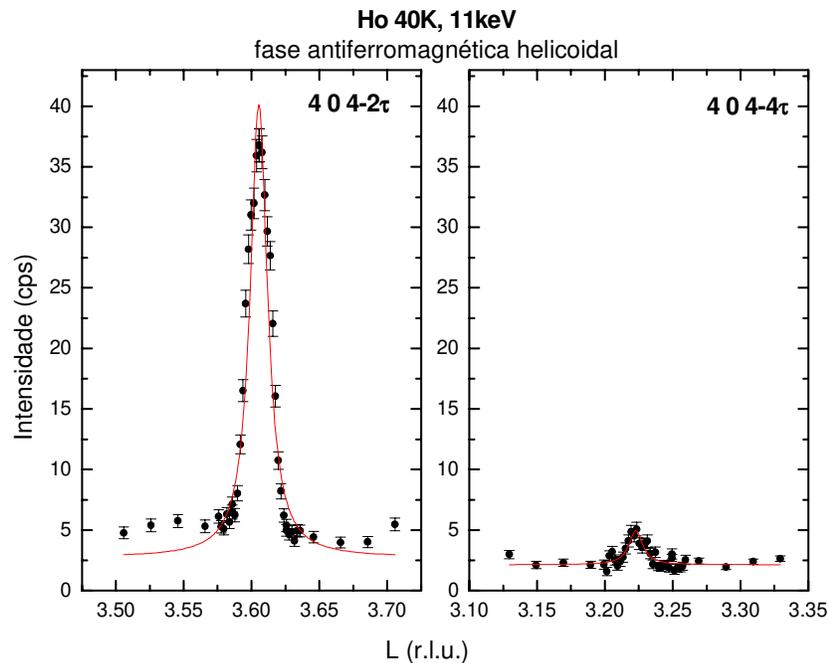


Figura 5.4. Satélites 2τ e 4τ , observados na direção $40L$, em torno do pico de Bragg 404. As intensidades para o satélite 4τ também apresentam-se muito intensas se comparadas a teoria multipolar desenvolvida por Keating.

Uma possível explicação para a origem destes picos satélites é a existência de um ordenamento que não é perfeitamente senoidal. Isto pode acontecer pois existem indícios da formação de dupletos de planos basais em algumas fases do Ho como visto no caso do aparecimento do spin slip (capítulo 2), acarretando assim numa forma de onda não mais helicoidal senoidal, mas uma helicoides ligeiramente quadrada. Estas discussões e uma análise mais detalhada dos resultados experimentais para os satélites 4τ será discutida no capítulo 8.

3. Dependência de Temperatura dos satélites quadrupolares:

Os primeiros trabalhos que envolveram a dependência em temperatura do vetor de onda da hélice magnética (Bohr, 1986), apresentaram o comportamento que é ilustrado na figura 5.6, onde resumem-se dados obtidos pelas técnicas de difração de nêutrons e difração de raios-X não ressonante sobre as reflexões magnéticas observadas nas posições τ relativas a reflexões de Bragg.

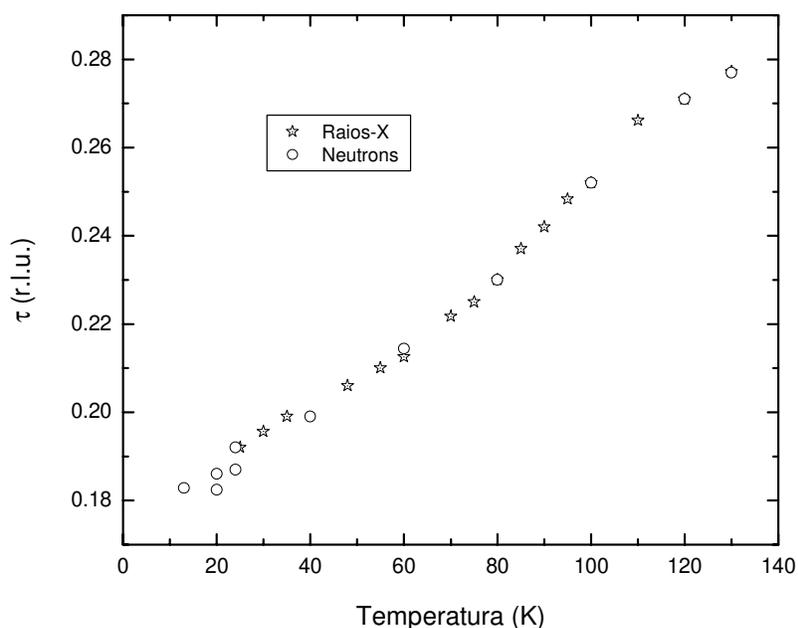


Figura 5.6. Resultados de vetores de onda da hélice magnética, obtidos por medidas de difração de nêutrons e raios-X em regime não-ressonante de reflexões magnéticas encontradas na literatura (Bohr, 1986).

Observando-se a figura 5.6, e de acordo com os trabalhos apresentados na literatura que utilizam-se de outras técnicas para identificar transições de fases, como expansão térmica (Rhyne, 1967) e medidas de constantes elásticas (Rosen, 1968), percebemos que em alguns pontos parecem existir inflexões na curva próximas a transições de fase incomensurável-comensurável-incomensurável (ICI) discutidos no capítulo 2. Nestes pontos o vetor de onda da hélice prende-se a um valor comensurável em um intervalo de temperatura que pode chegar a 1 K, justificando assim as regiões de

Ordenamento Quadrupolar Helicoidal

inflexão da curva da figura 5.6. Um indício destas transições pode ser observado em torno da temperatura de 70 K, onde, segundo alguns trabalhos (Tindall, 1994), o vetor de onda prende-se a posição comensurável $(2/9)$ r.l.u.

Comparando-se com os resultados obtidos neste trabalho (figura 5.7), percebemos que o vetor de onda da hélice formada pelo ordenamento dos quadrupolos também segue o mesmo comportamento em temperatura que o satélite magnético. Cabe ressaltar que na fase ferromagnética, amostras diferentes podem apresentar resultados diferentes, quando surge uma estabilização do vetor de onda em valores diferentes podendo variar do valor de $(1/5)$ r.l.u., para o valor $(1/6)$ r.l.u. como observado pelas técnicas de difração de neutrons sobre os picos magnéticos. Em nossas medidas observamos que o vetor de onda prendia-se ao valor observado pela técnica de nêutrons $(1/6)$ r.l.u.), e que para medidas realizadas na mesma amostra mas em outra configuração os resultados apresentavam um amarramento em outro valor $(1/5)$ r.l.u.) indicando que nossa amostra poderia apresentar regiões com distintas densidades de defeitos. Na figura 5.7, estamos apresentando uma seleção de picos observados a energias próximas a borda de absorção L_3 do Ho, de picos satélites 2τ vistos em regime não-ressonante (8 keV) e picos magnéticos τ , observados em regime ressonante, e onde percebemos que ambos possuem comportamentos semelhantes, confirmando o resultado esperado devido ao forte acoplamento spin-órbita presente nestes materiais.

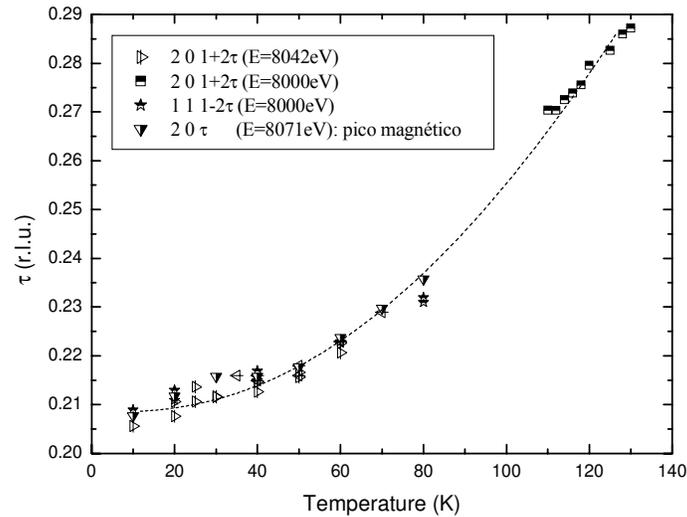


Figura 5.7. Alguns vetores de onda obtidos de satélites 2τ em energias próximas a borda L_3 do Ho, comparadas com um pico magnético visto em regime ressonante. Observe que abaixo da temperatura de 40K, pode ser visto uma histere do comportamento do vetor de onda da hélice em função da temperatura.

Um fenômeno de interferência entre satélites 2τ foi observado neste trabalho, acontecendo a 110 K, próximo à temperatura de transição de Néel ($T_N=130$ K). A interferência é construtiva, como pode ser observado na figura 5.8, onde existe um aumento de intensidade do satélite 2τ . Possivelmente, esta interferência possa estar conectada a transição de fase IC observada na literatura (Tindall,1994). Um estudo mais detalhado nesta região é necessário para estudar esta transição.

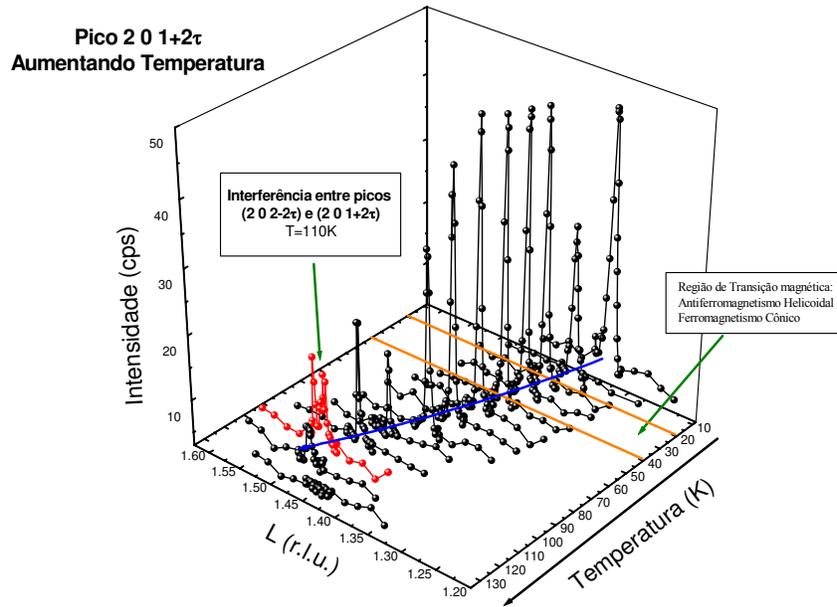


Figura 5.8. Comportamento do satellite 2τ em função da temperatura. Observe a interferência entre os satélites $(20\ 2-2\tau)$ e $(20\ 1+2\tau)$.

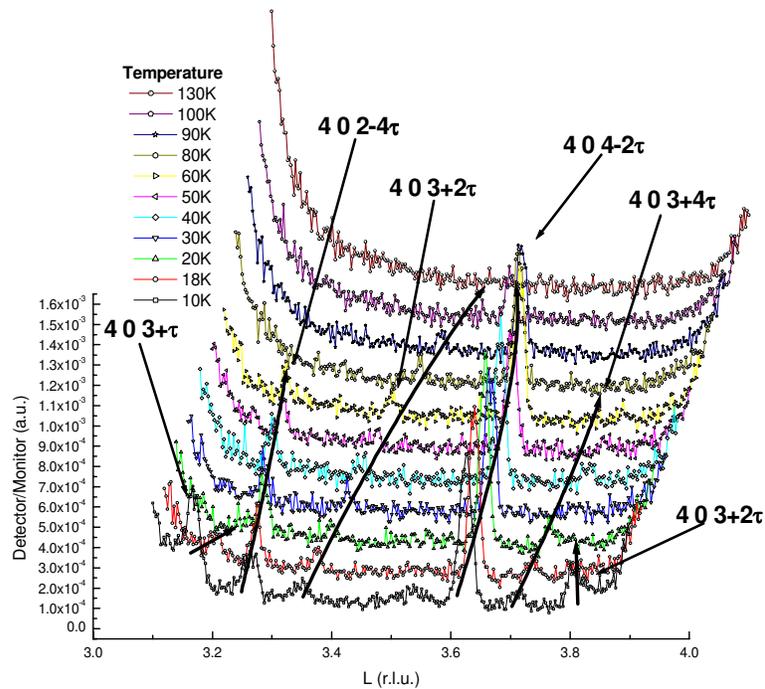


Figura 5.9. Sequência de medidas realizadas na direção $40L$, a energia de 11keV dos satélites 2τ e 4τ em função da temperatura. Observe também o aparecimento de satélites τ na fase ferromagnética.

Estes estudos em temperatura também foram realizados para satélites que aparecem nas direções 40L a 11 keV. O comportamento do vetor de onda para os satélites 2τ e 4τ também foi o mesmo que o observado para a energia de 8 keV. Observe pela figura 5.9 o aparecimento de satélites τ na fase ferromagnética (isto é para temperaturas abaixo de 20K). Sua origem e natureza serão discutidos no capítulo 7 referente aos resultados obtidos na fase ferromagnética.

4. Natureza Quadrupolar.

Nesta seção faremos uma análise quantitativa das intensidades integradas dos picos satélites medidos neste trabalho. Mostraremos os resultados em função do momento transferido Q com a finalidade de identificar a natureza multipolar do espalhamento. De acordo com o desenvolvimento teórico inicialmente apresentado por Keating e reformulado pelo grupo de teoria do LNLS (Westfahl, 2003), os satélites posicionados a $2n\tau$ da reflexão de Bragg, onde n é um número natural, correspondem a multipolos diferentes. Para $n=1$ temos os satélites quadrupolares, $n=2$ octupolares e assim por diante. Aplicando esta teoria multipolar desenvolvida por Keating, e levando em conta a inversão de fases mostrada no início do capítulo, chegamos aos resultados ilustrados na figura 5.10.

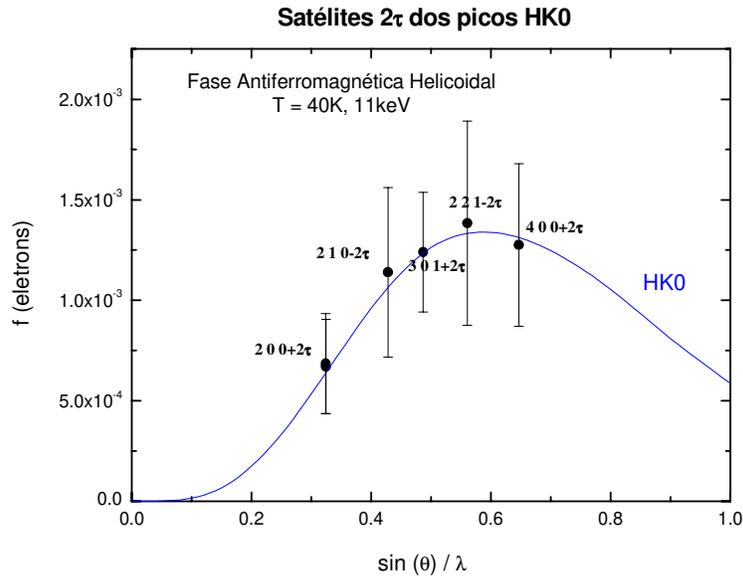


Figura 5.10. Comparação da previsão teórica proposta por Keating para satélites 2τ , observados em torno de reflexões de Bragg HK0.

Os dados experimentais apresentados nas figuras 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13, foram obtidos a partir de intensidades integradas de *rocking curves*, corrigidos pelo fator de Debye-Waller, fator de Lorentz, a geometria do feixe incidente em relação ao refletido e a absorção, além de corrigirmos também pelo fator geométrico. Os resultados experimentais estão em excelente acordo com os previstos pela teoria.

Os experimentos realizados neste trabalho também compreenderam a medida de picos satélites 2τ em torno de reflexões de Bragg com $L \neq 0$. Neste caso prevê-se uma diminuição no fator de espalhamento pois o vetor de espalhamento afasta-se do plano perpendicular à propagação onde se obtém o valor máximo. O modelo teórico apresentado foi desenvolvido pelo grupo de teoria do LNLS, escrevendo um notebook em Mathematica que permitiu o cálculo das curvas apresentadas a seguir (Westfahl, 2003). Resultados teóricos e dados experimentais ajustam-se muito bem, comprovando que a natureza destes satélites também é quadrupolar e que dependem da geometria dos planos cristalinos observados na amostra. As figuras 5.11, 5.12 e 5.13 apresentam os resultados teóricos e experimentais que confirmam este comportamento, relacionado a diferentes direções do espaço recíproco: $40L$, $22L$ e $30L$.

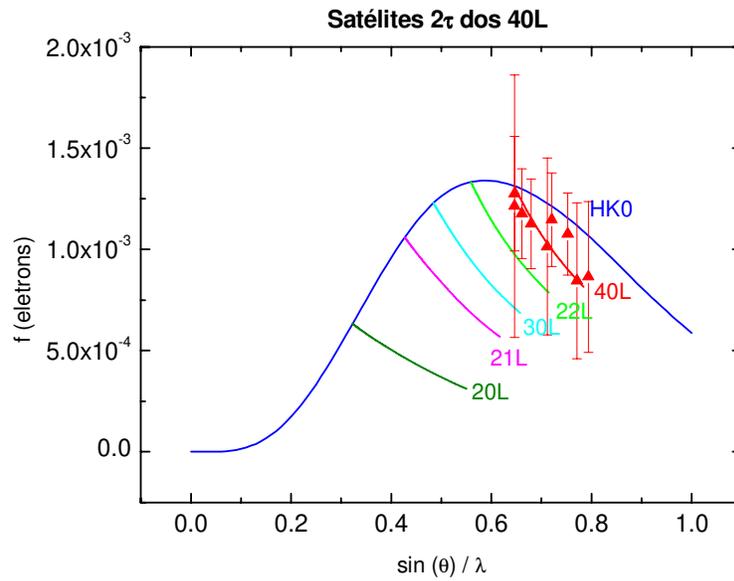


Figura 5.11. Satélites 2τ observados na direção 40L. Resultados teórico ajustam-se perfeitamente sobre os dados obtidos.

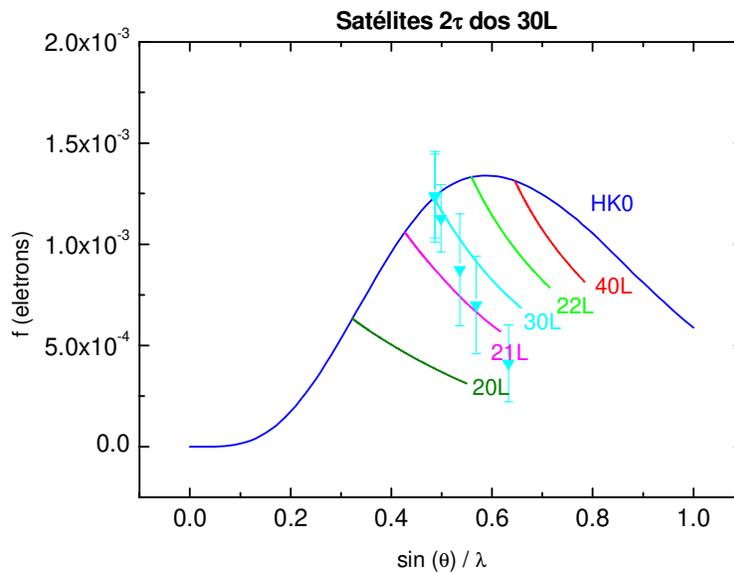


Figura 5.12. Satélites 2τ observados na direção 30L.

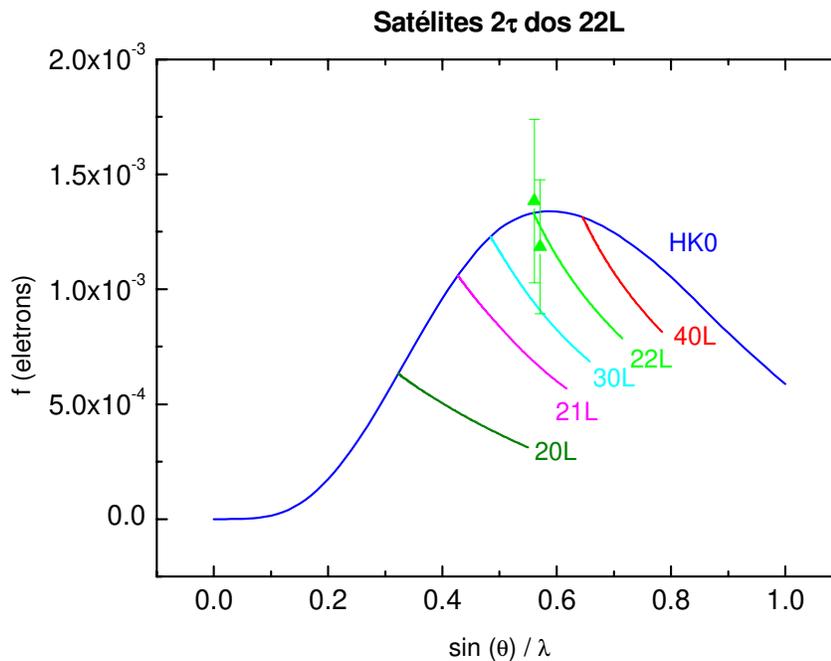


Figura 5.13. Satélites 2τ observados na direção 22L.

5. Conclusões

Os resultados experimentais obtidos para os satélites 2τ confirmam, a existência de um ordenamento antiferroquadrupolar helicoidal dos momentos quadrupolares da camada $4f$ do holmio. A dependência em temperatura do vetor de propagação mostrando o mesmo comportamento que a hélice magnética indica que elas estão fortemente acopladas como esperado. Um resultado inesperado para este fenômeno foi a inversão de fase observada sistematicamente para todas as reflexões satélites medidas. Este fenômeno será tratado no capítulo 9 quando se apresentará a teoria ATS. Resultados quantitativos obtidos a partir da medida de intensidades integradas em função de Q demonstram a dependência quadrupolar esperada confirmando a natureza quadrupolar do espalhamento. Finalmente, picos satélites observados em 4τ muito mais intensos do que os picos esperados para o espalhamento octupolar podem ser oriundos de uma hélice não senoidal e será explorado no capítulo 8.

Espalhamento Ressonante do Ordenamento Quadrupolar Helicoidal

Neste capítulo estaremos apresentando os resultados e as discussões preliminares do resultados obtidos, em regime ressonante (na borda L_3 do $H\alpha$) para os satélites quadrupolares 2τ .

1. Regime Ressonante:

O estudo de sistemas utilizando a técnica de difração de raios-X no regime ressonante (ou seja, quando a energia do fóton incidente está sintonizada próxima a borda de absorção do elemento a ser estudado) tem sido objeto de muitos trabalhos atualmente [(Blume, 1988), (Cooper, 1999), (Gibbs, 1988), (Hannon, 1988), (Hannon, 1989), (Lander, 1995), (Lander, 2002), (Laundy, 1999), (Murakami, 1998)] . Segundo Vettier (Vettier, 2001) , a técnica de difração de raios-X no regime ressonante, não somente tem enriquecido a compreensão de fenômenos relacionados à estrutura magnética (devido ao grande aumento de intensidade das reflexões magnéticas), como tem fornecido informações adicionais sobre ordenamento de carga, como acontece nas manganitas e outros materiais que apresentam estrutura cristalina do tipo perovskitas, ordenamento orbitais relacionados aos elementos que possuem orbitais do tipo d (metais de transição), $4f$ (terras-raras) e $5f$ (actinídeos), além de ordenamentos quadrupolares (e antiferroquadrupolares), podendo este último estar relacionado a quebras de simetrias, espalhamento Templeton e anisotropia do tensor de susceptibilidade elétrico.

De uma maneira genérica, a difração de raios-X no regime ressonante pode ser descrita como uma associação de técnicas espectroscópicas com técnicas de espalhamento, levando consigo as vantagens de cada um destas técnicas.

As técnicas de espectroscopia (EXAFS e XANES) que utilizam energia sintonizadas próximas a borda de absorção dos elementos estudados, tornaram-se bem conhecidas devido ao advento de fontes de luz síncrotron, podem ser consideradas como uma ferramenta de sondagem a estados eletrônicos ocupados e disponíveis com a característica de sondar somente correlações de curta distância.

O espalhamento de raios-X fornece informações de correlações de densidades eletrônicas no espaço e no tempo. Os experimentos de difração revelam correlações estáticas, incluindo estruturas ordenadas de curto e longo alcance, enquanto que experimentos de espalhamento inelástico observam correlações dependentes do tempo.

Em suma: a técnica de espalhamento de raios-X ressonante atinge esta combinação: enquanto que todas as características de espalhamento são mantidas, as propriedades da ressonância fornecem informações similares àquelas obtidas por experimentos de espectroscopia como: espectroscopia de estados eletrônicos não ocupados, seletividade química e sensibilidade à simetria das camadas eletrônicas.

É importante salientar aqui que a simetria local das camadas eletrônicas possuem um papel importante no que se refere a difração de raios-X ressonante. Considerando-se que os estados eletrônicos estão acoplados à simetria da rede, efeitos ressonantes podem ocorrer em espalhamento de raios-X devido a pequenas mudanças na simetria local, fazendo com que a técnica de espalhamento de raios-X ressonante seja uma excelente sonda de simetria locais de sítios cristalinos em sólidos.

Para nosso trabalho, o objetivo do estudo das reflexões satélites 2τ no regime ressonante, seguindo sugestões dos Dr. Doon Gibbs e Dr. Christian Vettier (na ocasião da realização do simpósio satélite da ICM2000 em Campinas), foi o de observar o seu comportamento próximo a borda de absorção L_3 do Ho, e verificar existência de interferências entre estes picos e os satélites magnéticos 2τ que surgem nas regiões pré-borda e pós-borda de absorção, relativas a efeitos de transições entre níveis eletrônicos $2p-4f$ (quadrupolares) e $2p-5d$ (dipolares) respectivamente.

Primeiramente começamos observando o comportamento das reflexões de Bragg na região de ressonância, que está ilustrado na figura 6.1. O procedimento de medida utilizado para os resultados apresentados na figura 6.1, descrita no capítulo relacionado a

montagem experimental, é baseado na medida de intensidades integradas a partir das *rocking curves* para cada energia.

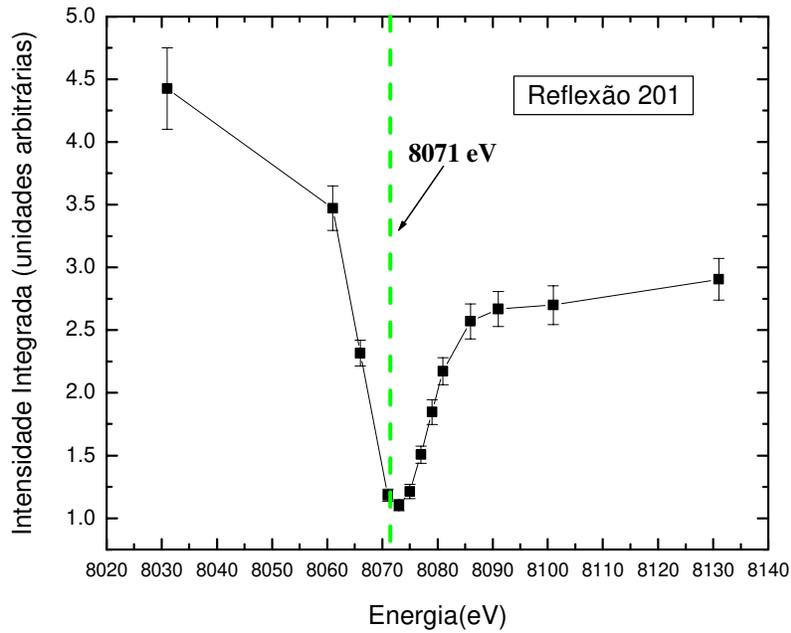


Figura 6.1. Comportamento da intensidade integrada do pico de Bragg 201 na região de energia próximo a borda de absorção L_3 do Ho.

A figura 6.1 mostra, como esperado pela teoria de espalhamento ressonante, que o fator de forma (que é proporcional a intensidade integrada), apresenta a influência de termos ressonantes f' e f'' que tornam-se importantes próximos à borda de absorção para o fator de forma final. Desta forma a intensidade apresenta uma diminuição máxima na borda de absorção devido ao aumento de f'' . A assimetria entre os lados de alta energia e baixa energia é devido ao aumento do coeficiente de absorção acima da borda.

As medidas ressonantes dos picos satélites foram realizadas seguindo diferentes procedimentos. Nas figuras 6.2, 6.3 e 6.4 mostramos uma sequência de varreduras no espaço recíproco ao longo de L para as direções $20L$, $11L$ e $30L$ para valores da energia variando de 8000 eV a 8100 eV passando pela borda de absorção L_3 do Ho em 8071 eV.

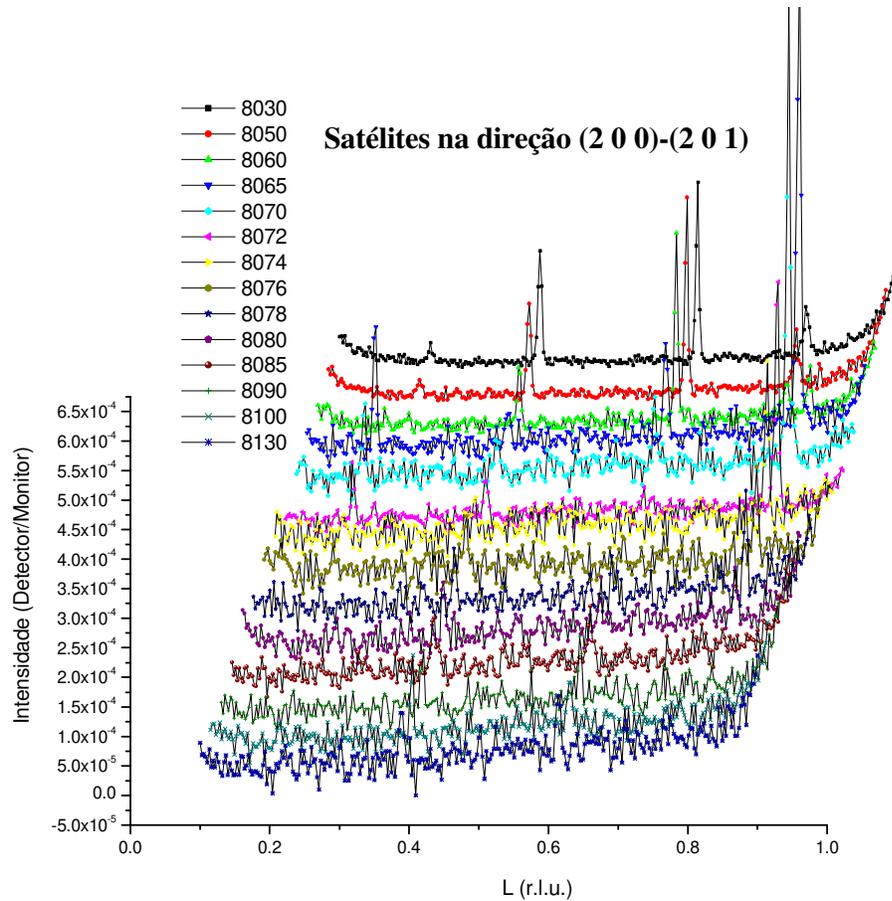


Figura 6.2. Varreduras na direção $20L$ (entre picos 200 e 201) das reflexões satélites quadrupolares 2τ , magnéticos τ e dos picos 4τ em torno da borda L_3 do Ho.

Para a figura 6.2, observamos preliminarmente o aparecimento das reflexões satélites magnéticas τ próximas aos picos 200 e 201 em torno da borda L_3 do Ho na fase antiferromagnética helicoidal (40 K). Os satélites 2τ tendem a desaparecer na borda de absorção. Este comportamento também é observado nas figuras 6.3 e 6.4 (relacionadas às direções $11L$ e $30L$).

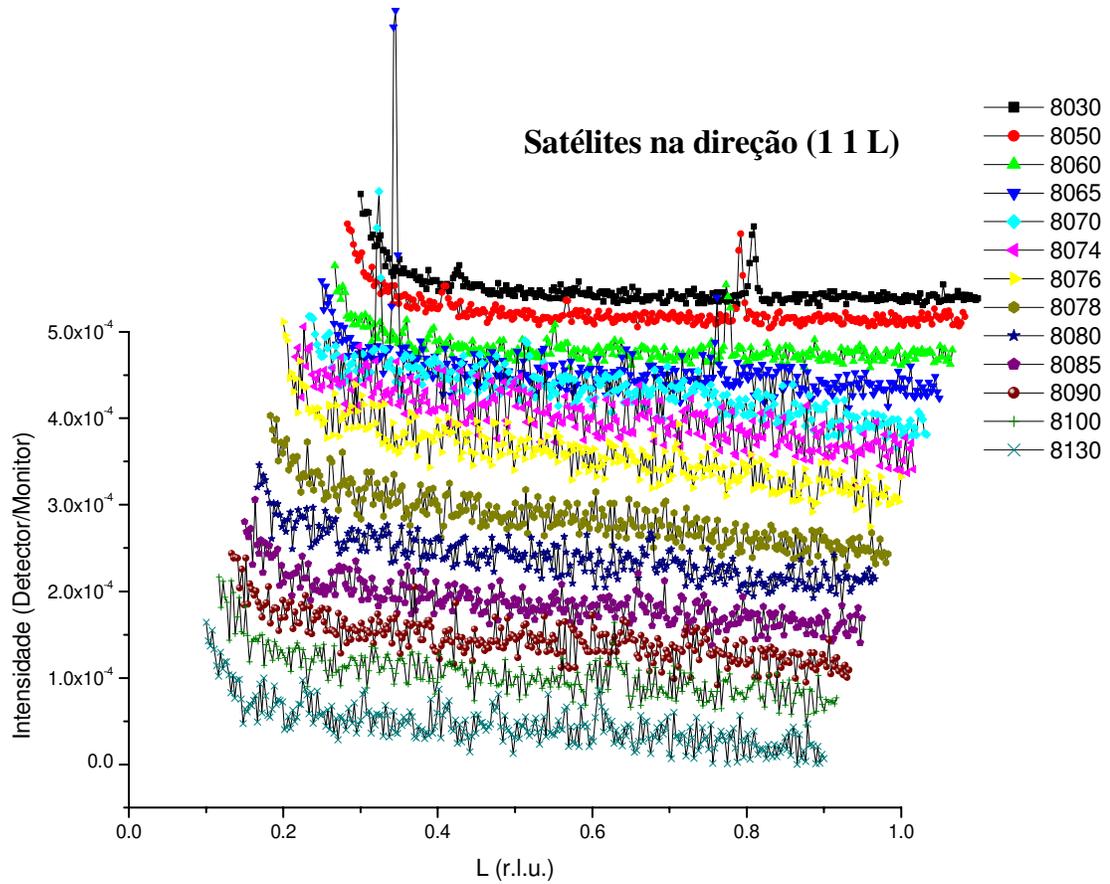


Figura 6.3. Varreduras na direção 11L (entre picos 110 e 111) das reflexões satélites quadrupolares 2τ , magnéticos τ e dos picos 4τ em torno da borda L_3 do H_0

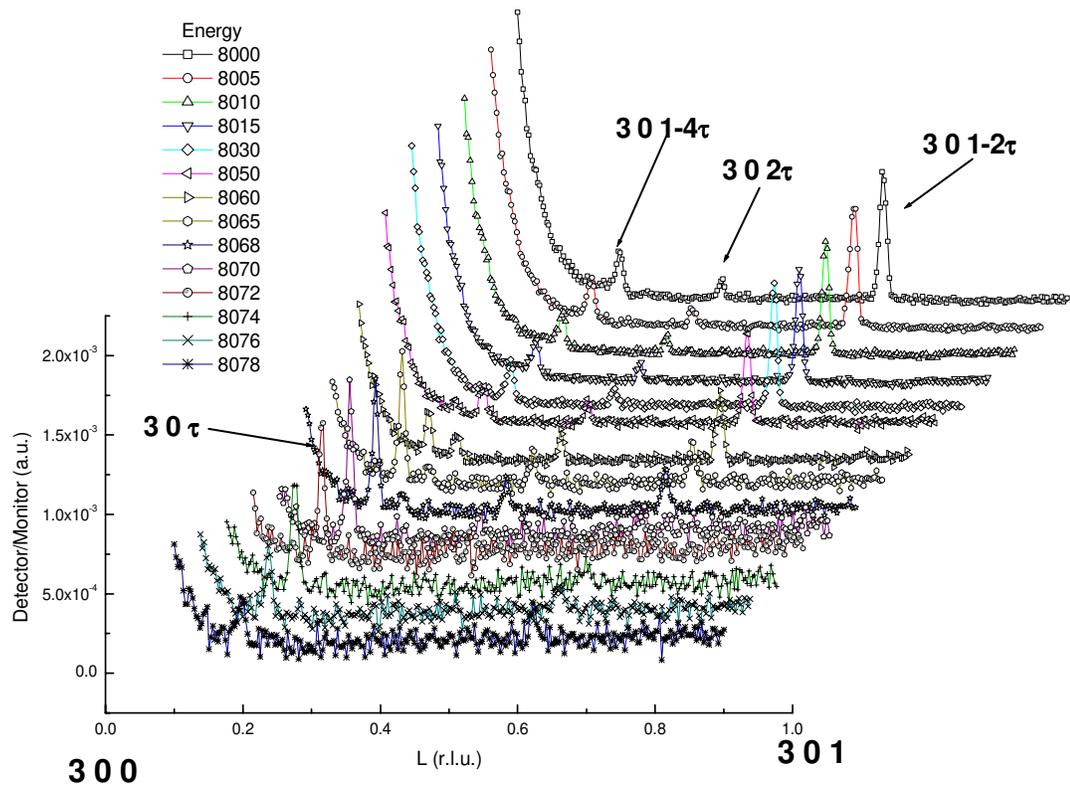


Figura 6.4. Varreduras na direção $30L$ (entre picos 300 e 301) das reflexões satélites quadrupolares 2τ , magnéticos τ e dos picos 4τ em torno da borda L_3 do H_o .

Estes resultados serão discutidos mais adiante. A difração de raios-X em regime ressonante foi exaustivamente estudada e publicada em diversos trabalhos (Gibbs, 1988). O aumento ressonante do pico magnético foi repetido durante nossas medidas para verificação do nosso procedimento experimental e está apresentado na figura 6.5.

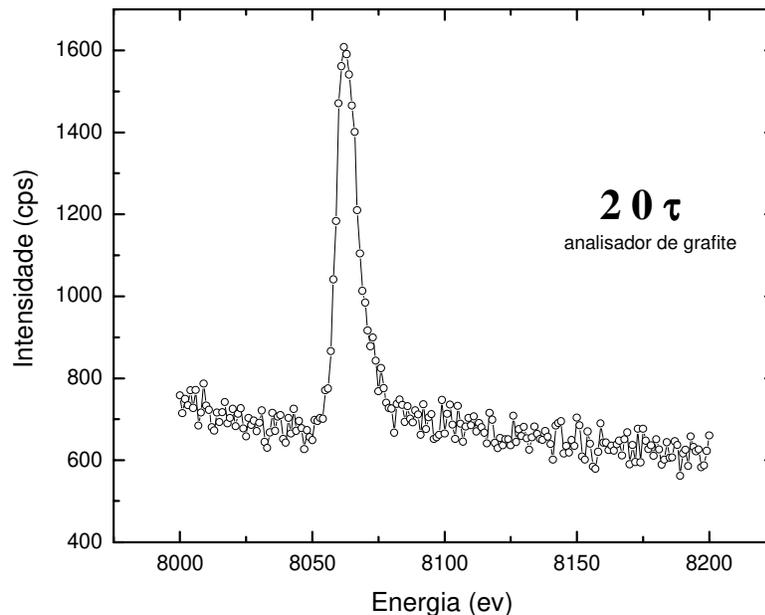


Figura 6.5. Medida do pico magnético 20τ com variação de energia.

Esta medida foi realizada utilizando um cristal analisador de grafite pirolítico, onde utilizou-se os planos 002, de modo a permitir a medida de ambas as componentes de polarização do feixe refletido, isto é com a mesma polarização ou com polarização girada de 90 graus com relação à polarização incidente. Este procedimento está bem ilustrado no capítulo referente a montagem experimental (capítulo 4).

Para os picos magnéticos estudados em regime ressonante, verificou-se o aumento ressonante da intensidade de um fator 50 vezes em relação aos mesmos observados em regime não-ressonante. Também se verificou a dependência em energia da análise em polarização, isto é, que o feixe difratado apresentava componente com mesma polarização que a do feixe incidente (denominada por $\sigma\text{-}\sigma$) e componente de polarização girada de 90 graus (denominada por $\sigma\text{-}\pi$). Além disso, o valor da energia em que ocorre o máximo de intensidade permite determinar a natureza da transição eletrônica que está ocorrendo: se o máximo aparece em valores de energia 3 eV antes da borda de absorção (pré-borda), este fenômeno está relacionado a transições quadrupolares quando elétrons da camada $2p$ transitam para a camada $4f$; quando o máximo aparece a valores de energia

de 3 eV após a borda de absorção, a transição eletrônica é denominada de dipolar e significa que elétrons da camada $2p$ transitam para a camada $5d$. A reflexão magnética τ , em regime ressonante, apresenta, para ambas as polarizações do feixe refletido, a transição entre camadas eletrônicas dipolar. No caso de picos 2τ magnético ressonante, o feixe refletido σ - π possui caráter quadrupolar e o seu canal σ - σ , dipolar.

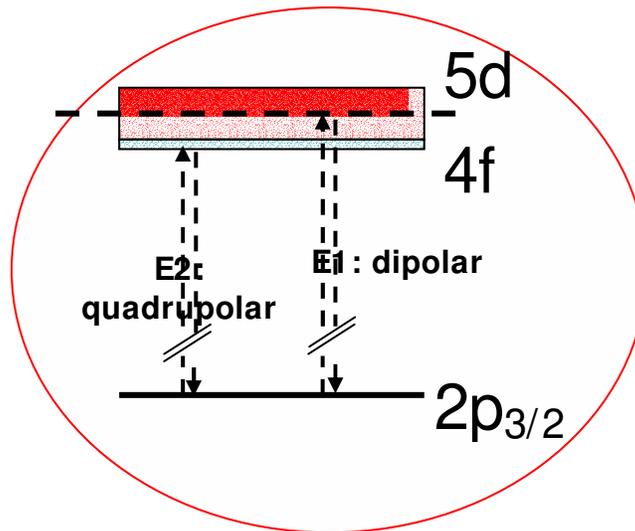


Figura 6.6. Representação das transições entre camadas eletrônicas e seu caráter multipolar: $2p$ - $4f$ quadrupolar, $2p$ - $5d$ dipolar.

Devido ao aparecimento de satélites magnéticos ressonantes na posição 2τ (ver capítulo 2) que coincidem com a posição satélite quadrupolar 2τ , resolveu-se estudar o comportamento de uma possível interferência entre estes dois picos para diversas regiões do espaço recíproco, isto é, em torno de picos de Bragg (ou posições proibidas) com distintos fatores geométricos afim de verificar o comportamento das possíveis interferências entre ambas as contribuições, como ilustrado no esquemático da figura 6.7.

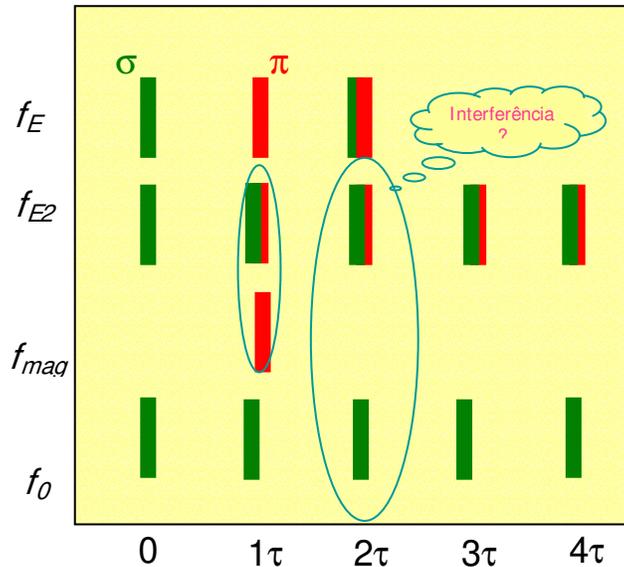


Figura 6.7. Esquemático dos satélites 1τ , 2τ , 3τ e 4τ . As duas primeiras linhas correspondem aos picos magnéticos dipolar e quadrupolar respectivamente. A terceira linha corresponde a difração magnética não ressonante e a última linha mostra os picos de carga devido ao ordenamento multipolar.

O que observamos nas medidas dos diversos satélites 2τ foram quatro tipos diferentes de fenômenos que classificaremos da seguinte maneira:

- **Tipo 1:** Satélites 2τ que aparecem ao redor de reflexões de Bragg cujo fator geométrico é 1. Para este caso temos os satélites $2\ 0\ 2\tau$ e $2\ 0\ -2\tau$.
- **Tipo 2:** Satélites 2τ que aparecem em torno de reflexões de Bragg cujo fator geométrico é $(3)^{1/2}$. Para este caso temos o satélite $2\ 0\ 1-2\tau$.
- **Tipo 3:** Satélites 2τ que aparecem ao redor de reflexões de Bragg cujo fator geométrico é 0. Para este caso temos os satélites $3\ 0\ 1-2\tau$ e $1\ 1\ 1-2\tau$.
- **Tipo 4:** Satélites 2τ que aparecem ao redor de reflexões de Bragg cujo fator geométrico é 2. Para este caso temos os satélites $3\ 0\ 2\tau$.

Nas figuras 6.8, 6.9, 6.10 e 6.11 apresentamos cada um dos 4 casos apresentados acima. O procedimento experimental de coleta de dados para estes casos consistiu em se manter fixa a posição do espaço recíproco sobre o pico satélite 2τ e coletar a intensidade espalhada por este pico variando a energia incidente selecionada pelo monocromador. Estes resultados foram obtidos utilizando-se detectores de estado sólido. Observe que

com este tipo de detector podemos fazer a aquisição da fluorescência em função da energia concomitantemente à coleta das curvas de difração, permitindo-nos escalar os dados em energia ao corrigir pela variação do coeficiente de absorção.

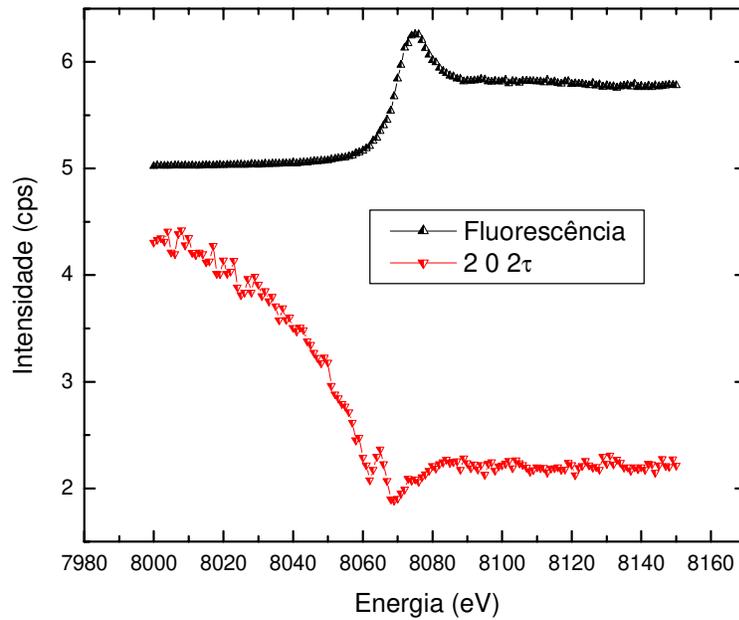


Figura 6.8. Medida do satélite 2 0 2τ. Seu pico de Bragg (200), possui fator geométrico 1. Tipo 1.

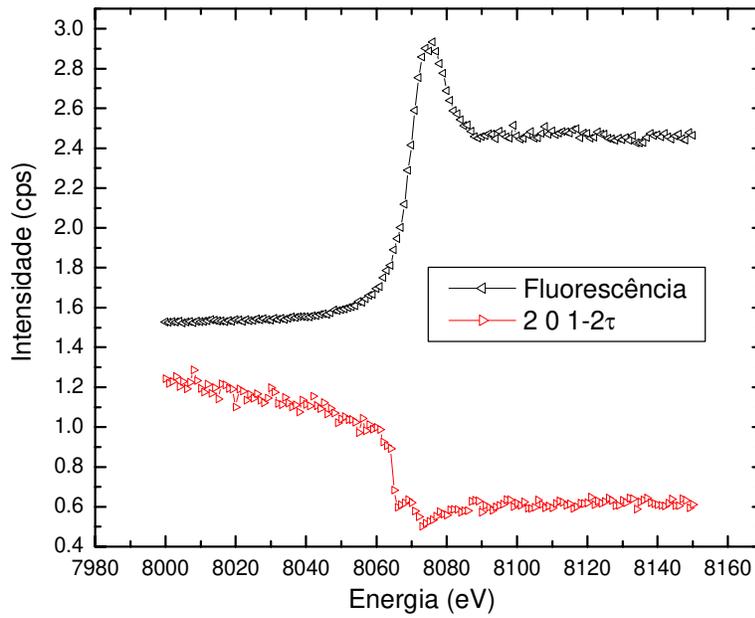


Figura 6.9. Medida do satellite 2 0 1-2 τ . Seu pico de Bragg (201), possui fator geométrico $(3)^{1/2}$. Tipo 2.

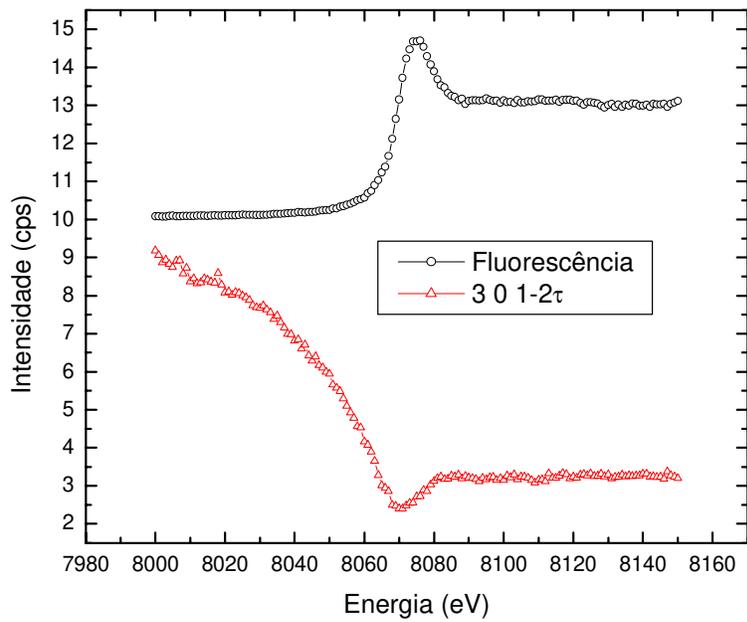


Figura 6.10. Medida do satélite 3 0 1-2 τ . Seu pico de Bragg (201), possui fator geométrico 0. Tipo 3.

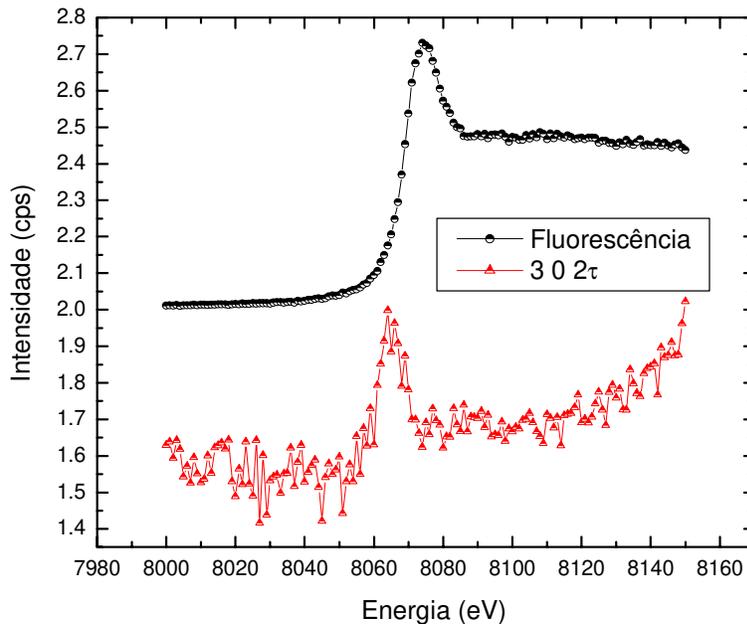


Figura 6.11. Medida do satellite $3\ 0\ 2\tau$. Seu pico de Bragg (201), possui fator geométrico 2. Tipo 4.

Observando preliminarmente estes resultados, percebemos que existe uma diferença entre os perfis das curvas para os quatro tipos de satélites. Isto demonstra que apesar de todos eles apresentarem a mesma posição no espaço recíproco em relação ao pico de Bragg mais próximo, eles possuem características diferentes na ressonância.

Medimos também o comportamento ressonante de uma reflexão satélite 4τ , isto está ilustrado na figura 6.12. A medida destas curvas ressonantes envolviam uma coleta de dados que requer muito tempo de integração, por este motivo não foi possível fazer uma análise sistemática para vários grupos de satélites 4τ , assim como realizado para os satélites 2τ entretanto o seu comportamento não apresenta nenhuma característica diferente do esperado.

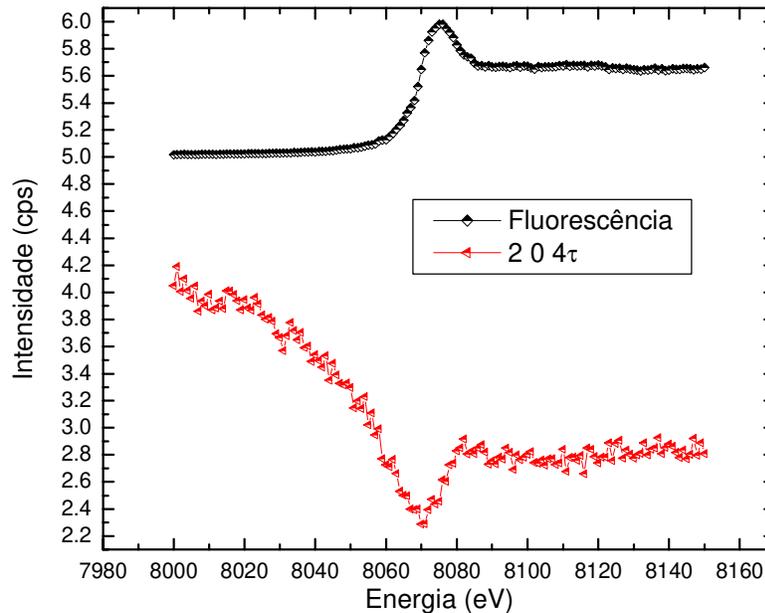


Figura 6.12. Estudo em ressonância do satélite 4τ .

2. Análise de Polarização:

Para uma análise mais completa a respeito do comportamento dos picos satélites 2τ observados em torno da borda L_3 , e de uma possível interferência, foi necessário realizar uma análise de polarização. A descrição do procedimento utilizado para a realização deste experimento está descrita no capítulo 4, na seção relacionada à montagem experimental. Em particular, para este grupo de dados foram realizadas medidas, primeiramente sem análise de polarização (como apresentado nas figuras em cor vermelha), na sequência, medidas com análise de polarização utilizando o canal σ - σ utilizando um cristal de grafite com reflexão 006 (apresentado em preto) e, por fim, para obtermos o sinal do canal σ - π , fez-se uma simples subtração destas duas medidas (apresentado na cor verde). Uma medida direta do canal σ - π não foi realizada por falta de tempo de projeto. Novamente vale a pena salientar que o sinal proveniente dos picos quadrupolares são de apenas algumas dezenas de contagens por segundo e estes eram ainda difratados por um cristal analisador (grafite pirolítico) com baixa refletividade (da

ordem de 3%). Isto tornou esta medida numa verdadeira conquista para uma linha de luz que se encontra em uma fonte de segunda geração como o LNLS.

Nas figuras 6.13, 6.14, 6.15 e 6.16 apresentamos os resultados com análise de polarização para cada um dos tipos de satélites 2τ descritos acima.

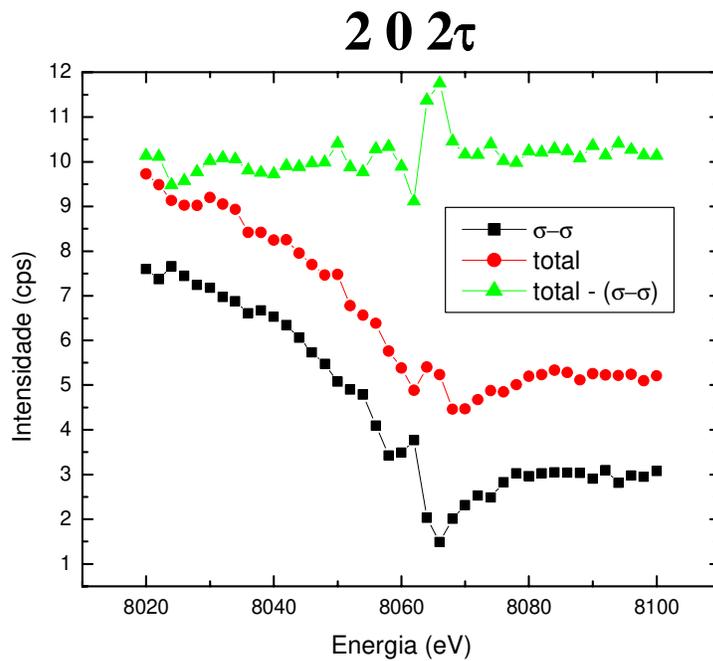


Figura 6.13. Medida do satélite $2\ 0\ 2\tau$. (Tipo 1)

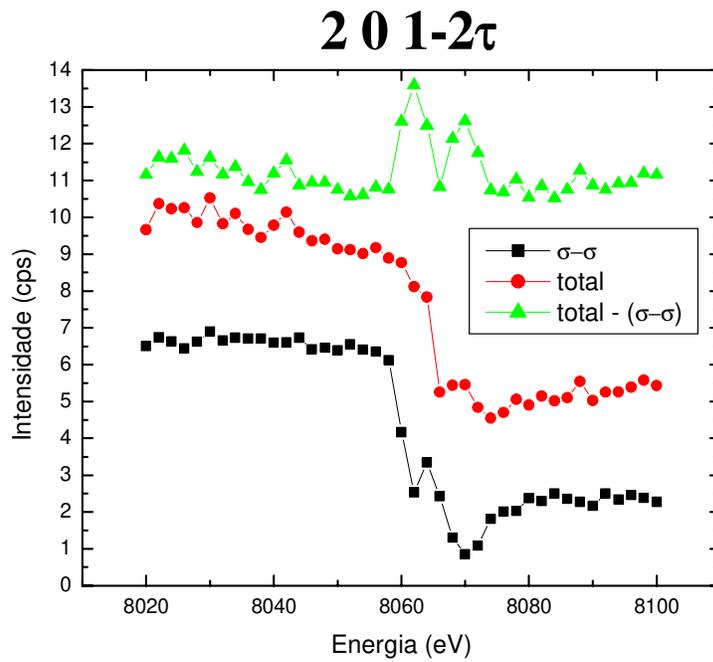


Figura 6.14. Medida do satélite 2 0 1-2 τ . (Tipo 2)

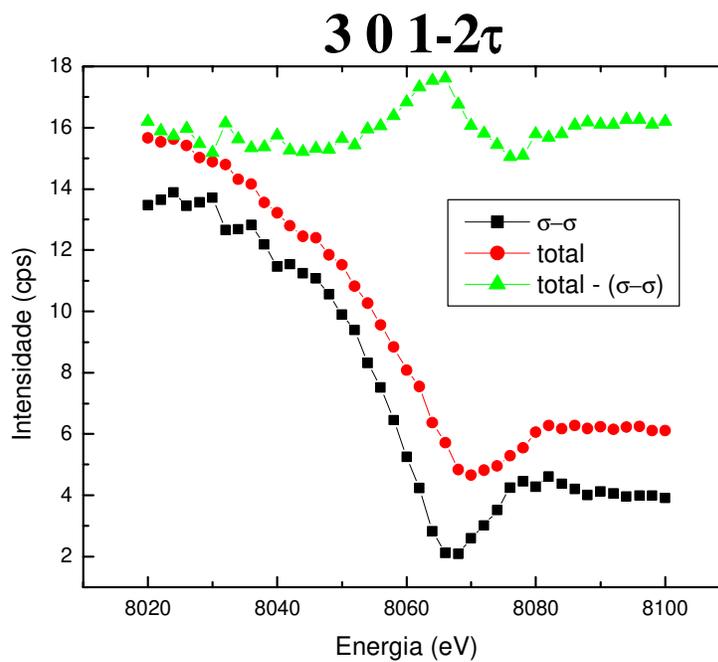


Figura 6.15. Medida do satélite 3 0 1-2 τ . (Tipo 3)

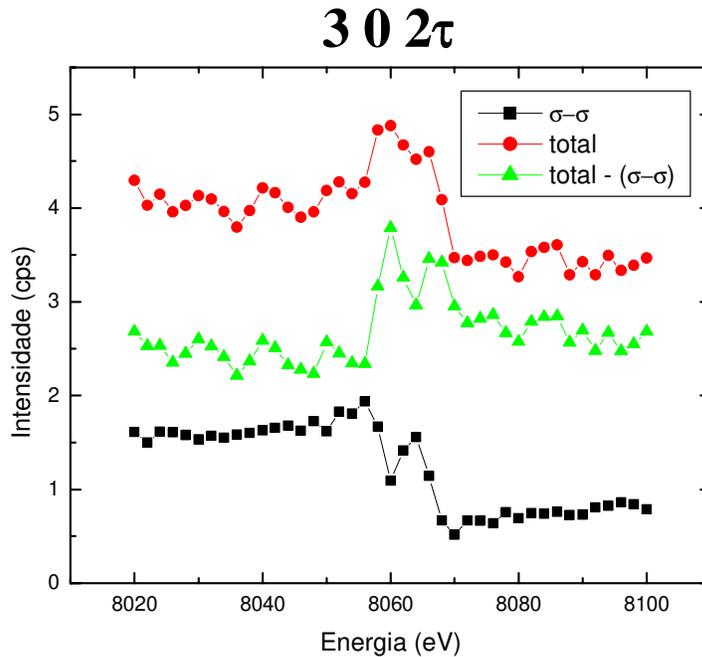


Figura 6.16. Medida do satélite 3 0 2 π . (Tipo 4)

Uma análise detalhada do comportamento observado nestes espectros de difração nos permite chegar as seguintes conclusões:

Observando primeiro o comportamento em energia dos picos satélites 2 π que aparecem nas direções onde $H-K=3N$ e possuem L ímpar, correspondentes ao tipo 3, onde aparece o pico quadrupolar mais intenso (família 301-2 π):

- No canal σ - σ o pico aparece de acordo com o comportamento esperado para um pico de carga através da borda de absorção (ver figura 6.1). No canal σ - π o pico satélite 2 π aparece como um pico ressonante antes da borda de absorção L_3 do Ho (em torno de 8060 eV). Uma possível interpretação para este tipo de aumento ressonante é associado ao pico ressonante que surge devido à anisotropia do tensor de susceptibilidade (ATS).. A transição eletrônica associada a esta ressonância é de natureza quadrupolar (ou seja, uma transição eletrônica entre os níveis $2p$ e $4f$) pois ele surge antes da borda.

Para os picos satélites do tipo 4, isto é, aqueles que surgem em torno de reflexões $H-K=3N$ e possuem L par, que correspondem às posições onde os picos quadrupolares não deveriam aparecer:

- O satélite 2τ observado é um pico puramente segundo harmônico do pico magnético τ , que também possui uma ressonância antes da borda L_3 do H_0 (em torno de 8066 eV) observada no canal de polarização $\sigma-\pi$. Esta ressonância, assim como para o satélite mencionado anteriormente, também possui a mesma transição eletrônica quadrupolar.

O fenômeno que acontece para os satélites 2τ que aparecem nas direções onde $H-K=3N\pm 1$, possuem as seguintes naturezas, de acordo com o valor de L em que se localizam:

- Para L ímpar (satélites do tipo 2, famílias $201-2\tau$), o fenômeno que acontece é uma interferência construtiva, observada no canal de polarização $\sigma-\pi$, entre o satélites 2τ puramente ATS e o segundo harmônico do pico magnético τ .
- Para L par (satélites do tipo 1, famílias 202τ), o fenômeno é uma interferência destrutiva, também observada no canal de polarização $\sigma-\pi$, entre os dois já citados satélites.

Esta diferença entre interferências ocorre devido a onda refletida pelo ordenamento dos quadrupolos estar em fase com a onda refletida pelo ordenamento dos momentos magnéticos. O contrário acontece para L par.

A explicação para estes quatro fenômenos pode ser resumida na simulação apresentada na figura 6.17.

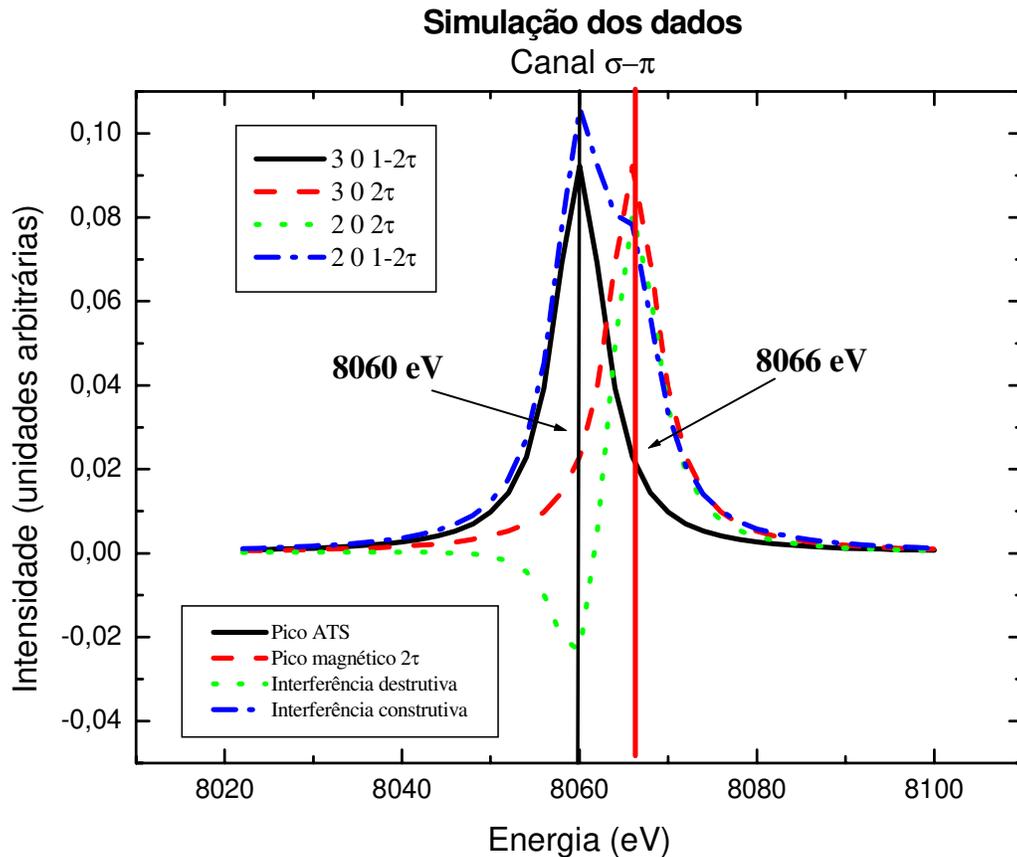


Figura 6.17. Simulação dos dados obtidos para os picos satélites 2τ observados no canal de polarização $\sigma-\pi$

Nesta figura mostramos de maneira qualitativa a simulação da soma (interferência construtiva) e subtração (interferência destrutiva) de duas curvas correspondentes aos picos magnéticos (vermelho pontilhado) e quadrupolar ressonante (aqui chamado de ATS, em linha contínua preta) separados de 6 eV. Em azul pontilhado mostramos a resultante da soma do pico magnético com o pico ATS e em verde pontilhado mostramos o resultado da subtração destas curvas. Os resultados possuem qualitativamente a mesma forma dos perfis medidos para os picos do tipo 2 e tipo 1 respectivamente dando um forte argumento em favor da observação de um fenômeno de interferência entre estes picos.

3. Conclusões:

Os principais resultados das medidas em regime ressonante em torno da borda L_3 do holmio permitem realçar as seguintes conclusões:

- Os picos satélites 2τ relacionados ao ordenamento quadrupolar elétrico apresentam um aumento ressonante antes da borda L_3 do Ho indicando que a sua ressonância ocorre devido a transições eletrônicas quadrupolares ($2p-4f$). A interpretação para este aumento ressonante seria associado ao caráter anisotrópico do tensor de susceptibilidade realçado no processo de promoção de um elétron de caroço para um nível de energia acima da energia de Fermi. Este fenômeno é conhecido e foi denominado de pico ATS.
- Nas direções onde $H-K=3N\pm 1$ observa-se interferência no canal de polarização σ - π entre satélites 2τ quadrupolares elétricos com satélites magnéticos ressonantes que surgem como hârmônicos dos picos magnéticos na posição 2τ .
- A interferência, depende do valor de L , para $H-K=3N\pm 1$, pode ser construtiva ($L=\text{ímpar}$) ou destrutiva ($L=\text{par}$).
- Nas direções onde $H=K=3N$, observa-se picos puramente ATS quando L é ímpar, ou picos puramente magnéticos (segundo harmônicos) quando L é par.

Ordenamento Multipolar Helicoidal na Fase Ferromagnética

A beleza do fenômeno de ordenamento multipolar no holmio está associada à riqueza de informações e fenômenos que ocorrem neste composto simples. Isto fica aparente quando ao abaixar a temperatura do holmio para a fase ferromagnética conseguimos observar picos multipolares que aparecem nas posições correspondentes a múltiplos ímpares de τ . Devido à pequena seção de choque deste ordenamento (onde apenas os multipolos elétricos da camada $4f$ participam do espalhamento) somente foi possível medir o primeiro satélite ímpar em τ . Neste capítulo apresentaremos os resultados da dependência em Q no regime não ressonante (energia incidente de 11 keV) e da dependência em energia próximo da borda L_3 do holmio dos picos satélites multipolares não magnéticos.

1. Aparecimento de satélite τ

Como mostrado no capítulo 3, a teoria de espalhamento quadrupolar proposto por Keating previu a existência de satélites τ , 3τ e 5τ próximos a picos de Bragg na fase ferromagnética no espectro de difração de raios-X. Estes picos satélites deveriam surgir na mesma posição que os picos satélites correspondentes à hélice magnética, porém sua origem seria de natureza multipolar elétrica e não magnética. Na fase antiferromagnética quando a hélice é plana, é normal esperar que um ordenamento helicoidal de carga tenha a metade da periodicidade da hélice magnética e se apresente na posição 2τ . Porém quando entramos na fase ferromagnética onde a hélice plana se torna cônica, pela inclinação do momento magnético de spin para fora do plano basal, a periodicidade da hélice dos multipolos passa a ser igual à periodicidade da hélice magnética dando origem a picos satélites ímpares. Este fenômeno está ilustrado na figura 7.1.

Ordenamento Multipolar Helicoidal na Fase Ferromagnética

A seguir descreveremos a observação dos picos multipolares na fase ferromagnética assim como uma análise qualitativa e em seguida quantitativa da amplitude de espalhamento obtidos neste trabalho. Mostraremos também os resultados obtidos no regime ressonante de difração de raios-X.

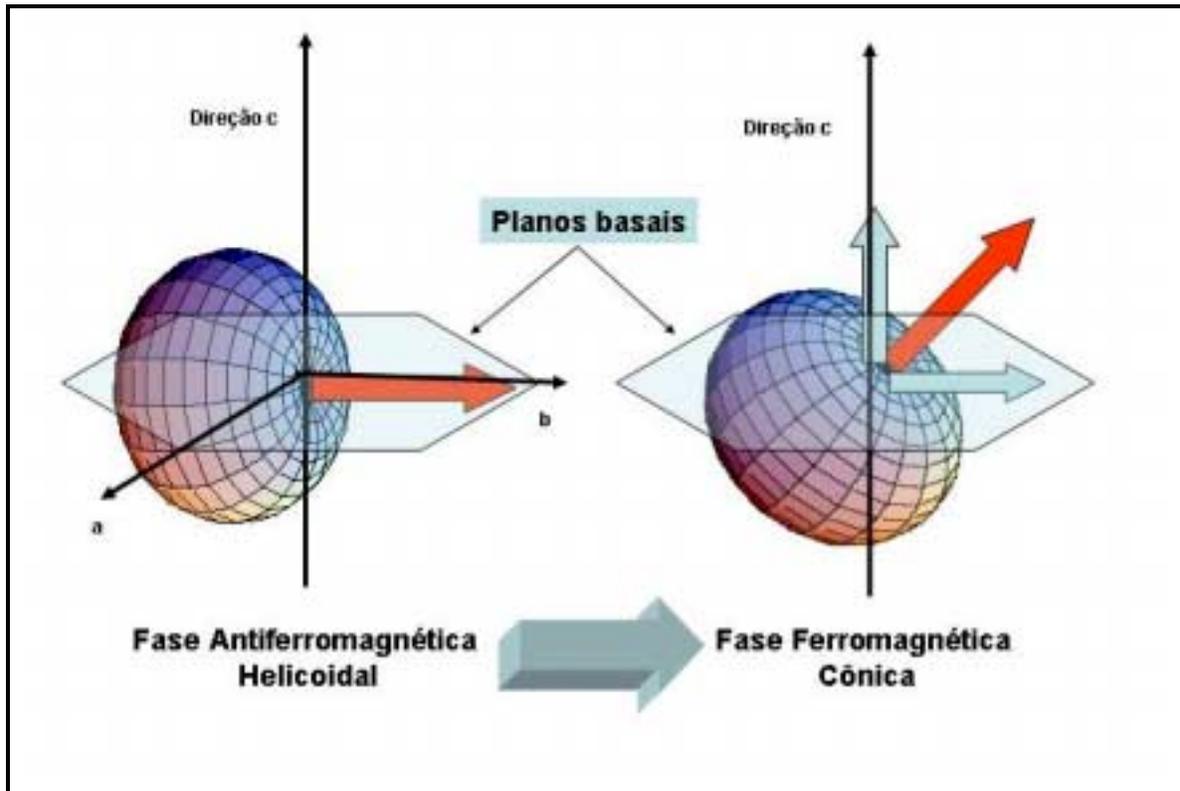


Figura 7.1. Esquemático dos momento magnéticos nas fases antiferromagnética helicoidal e ferromagnética cônica.

Apesar da previsão teórica destes satélites na fase ferromagnética ter sido feita em 1969, esta é a primeira observação experimental destes satélites. A figura 7.2 apresenta uma varredura no espaço recíproco ao longo da direção L entre os picos de Bragg 403 e 404. Além dos satélites quadrupolares 2τ e dos 4τ , percebe-se também o surgimento de satélites não magnéticos τ associados ao ordenamento multipolar na fase ferromagnética cônica. A partir das posições em L dos picos satélites calculamos o valor dos vetores de onda obtidos para cada satélite, estes valores se encontram na tabela 7.1.

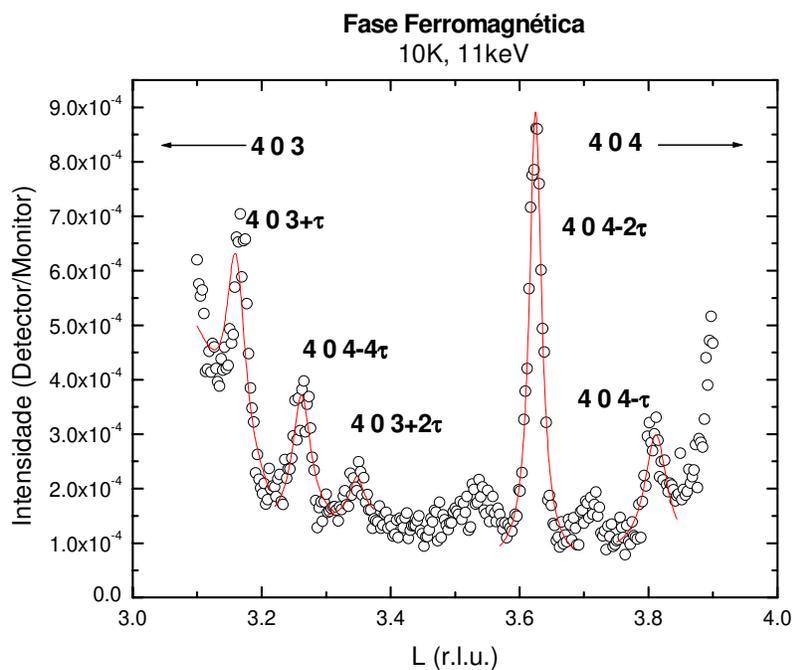


Figura 2. Aparecimento de reflexões satélites $\pm\tau$ próximo a picos de Bragg, além dos satélites quadrupolares 2τ e 4τ .

Tabela 7.1. Relação das posições das reflexões satélites obtidas a partir dos dados da figura 2.

Posição em L	Reflexão de Bragg associada	Designação segundo vetor de propagação da hélice τ	Vetor de onda obtido τ
3.1747	4 0 3	4 0 3+ τ	0.1747
3.2650	4 0 4	4 0 4-4 τ	0.1837
3.3450	4 0 3	4 0 3+2 τ	0.1725
3.6258	4 0 4	4 0 4-2 τ	0.1871
3.7187	4 0 3	4 0 3+4 τ	0.1797
3.8074	4 0 4	4 0 4- τ	0.1926

Analisando os resultados obtidos da figura 7.2 para as posições dos satélites observados, obtivemos que o vetor de onda de propagação da hélice possui um valor

Ordenamento Multipolar Helicoidal na Fase Ferromagnética

médio de 0.1817 ± 0.0076 r.l.u. Estes resultados comprovam que tanto os já estudados satélites quadrupolares 2τ quanto os novos satélites τ não magnético estão relacionados ao vetor de onda da hélice magnética por se encontrarem em posições que são múltiplos inteiros de um mesmo valor de τ .

Na tabela 7.2 apresentamos uma comparação preliminar entre as amplitudes dos picos satélites τ , 2τ e 4τ a partir da figura 7.2 (considere o ruído de fundo como sendo da ordem de 1 contagem por segundo).

Tabela 7.2. Relação de amplitudes obtidas da figura 7.2.

Reflexão	Amplitude da Reflexão (contagens por segundo)
4 0 3+ τ	6.3
4 0 4-4 τ	3.7
4 0 3+2 τ	2.2
4 0 4-2 τ	8.8
4 0 3+4 τ	2.0
4 0 4- τ	2.9

Comparando as amplitudes dos picos satélites τ não magnéticos de natureza elétrica com os satélites 2τ quadrupolares elétricos adjacentes temos as seguintes relações:

$$\frac{A_{403+\tau}}{A_{403+2\tau}} = 2.864 \quad (7.1.)$$

$$\frac{A_{404-\tau}}{A_{404-2\tau}} = 0.329 \quad (7.2.)$$

Numa análise preliminar percebemos uma discrepância nos resultados, indicando que os satélites τ não apresentam a “inversão de fase” citada no capítulo 5. Recalculando as relações, considerando agora os satélites 2τ invertidos temos:

$$\frac{A_{403+\tau}}{A_{404-2\tau}} = 0.716 \quad (7.3.)$$

$$\frac{A_{404-\tau}}{A_{403+2\tau}} = 1.318 \quad (7.4.)$$

Observe que as razões agora são semelhantes. Para reforçar esta constatação, fizemos o mesmo cálculo com os picos de Bragg adjacentes e obtivemos os seguintes resultados:

$$\frac{A_{403+\tau}}{A_{403}} = 0.143 \cdot 10^{-6} \quad (7.5.)$$

$$\frac{A_{404-\tau}}{A_{404}} = 0.126 \cdot 10^{-6} \quad (7.6.)$$

Estes resultados comprovam que os satélites τ não sofrem a mesma influência que os satélites 2τ . Considerando esta análise preliminar vemos que os satélites τ possuem o mesmo fator geométrico que os respectivos picos de Bragg e não sofrem a inversão de fase observada para os picos 2τ . Na figura 7.3 apresentamos medidas mais detalhadas dos picos satélites $404+n\tau$ (com $n = 1, 2$ e 4) realizadas entre os picos de Bragg 404 e 405, onde percebe-se que o problema discutido anteriormente, repete-se para esta direção.

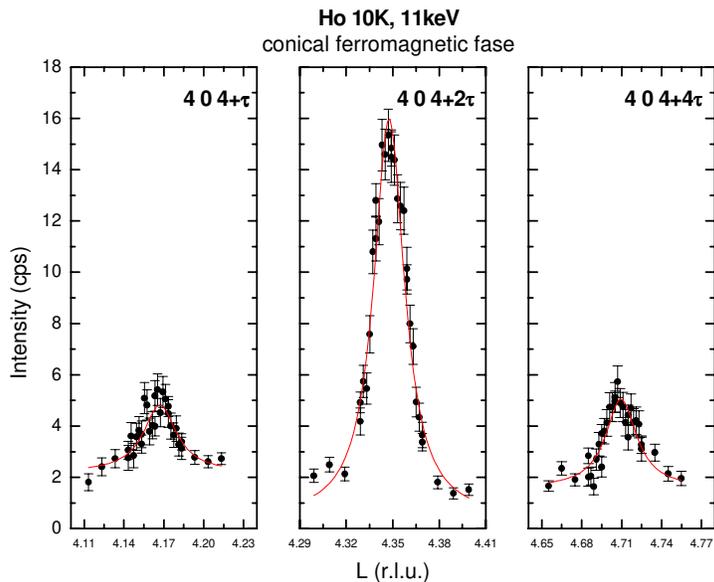


Figura 7.3. Satélites τ , 2τ e 4τ observados entre os picos 404 e 405. O problema da inversão aparece somente para os satélites $n\tau$ quando n =par.

2. Dependência em Q dos satélites τ .

O fator de forma de espalhamento para os picos satélites multipolar em τ ($f_i(R, q)$) foi apresentado no capítulo 3. A dependência em Q para estes picos foi calculada tanto para as reflexões com $L=0$ quanto para as famílias de reflexões com $L \neq 0$. Os resultados experimentais obtidos a partir das intensidades integradas de uma série de picos satélites τ estão sobrepostos às curvas experimentais na figura 7.4. Os valores encontrados estão dentro da ordem de grandeza esperada. Observe no entanto que segundo a teoria proposta, é previsto que o fator de forma dos satélites τ tendam a zero quando $L=0$. Já os resultados experimentais observados não apresentam esta tendência (pelo menos para valores de $L=0,1$ e 2). Uma possível explicação para esta discrepância seria a existência de uma onda de tensão (strain wave), devido ao ordenamento ferromagnético, que estaria aparecendo na direção c com mesma periodicidade que a helice cônica e se sobrepondo ao pico quadrupolar nesta direção.

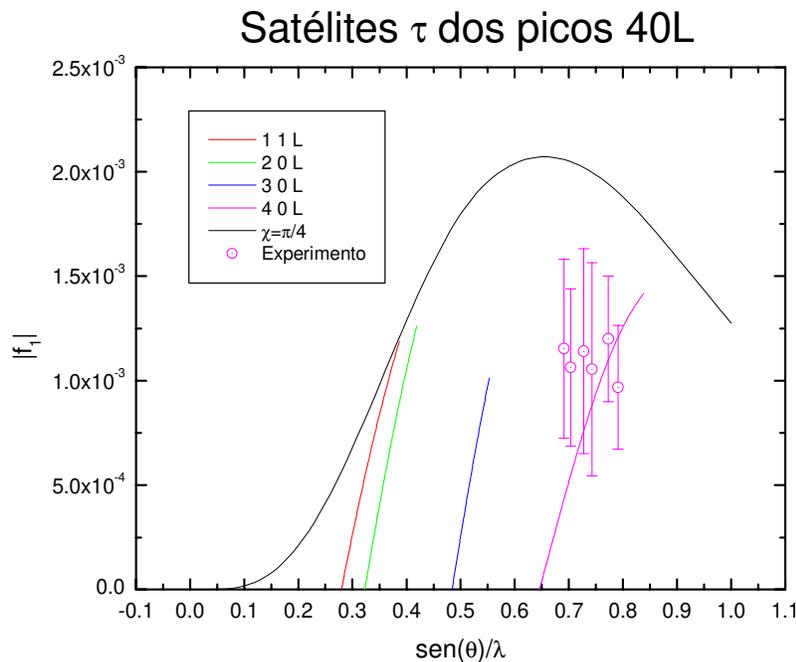


Figura 7.4. Comparação da previsão teórica proposta no capítulo 3 deste trabalho para os satélites não magnéticos τ que aparecem na fase ferromagnética cônica.

3. Dependência em Q dos satélites 2τ

O estudo do comportamento dos satélites 2τ quadrupolares elétricos também foi realizado para a fase ferromagnética cônica, tanto teórica como experimentalmente. Os resultados, como ilustrado na figura 7.5, mostram um bom acordo dos dados experimentais com os calculados. As linhas contínuas correspondem aos valores de f_2 para a fase antiferromagnética (40 K) e as linhas tracejadas correspondem aos valores de f_2 para a fase ferromagnética (10 K). Observe que com a diminuição de temperatura, mesmo para a fase ferromagnética cônica, o fator de forma aumenta. Os dados que são exibidos na curva, para a temperatura de 10 K, são obtidos a partir das intensidades integradas de *rocking curves* de reflexões $403\pm 2\tau$, $404\pm 2\tau$ e $405\pm 2\tau$. Pela tendência em que aparecem os pontos, podemos concluir que os demais satélites quadrupolares que aparecem próximos a 400, 401 e 402, tenderam a coincidir com a curva teórica proposta.

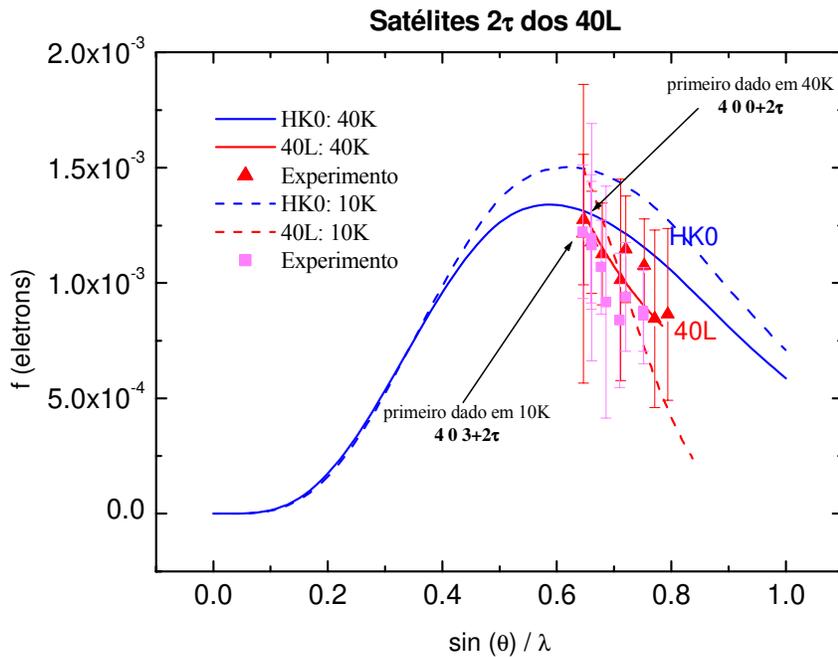


Figura 7.5. Comparação da previsão teórica com dados experimentais obtidos para a fase antiferromagnética helicoidal (40K) e para a fase ferromagnética cônica (10 K).

4. Espalhamento Ressonante de satélites quadrupolares na fase ferromagnética.

O mesmo estudo realizado no capítulo referente ao espalhamento dos satélites quadrupolares na fase antiferromagnética foi realizado para a fase ferromagnética. Com a mudança da direção do eixo de quantização dos quadrupolos espera-se um comportamento diferente para a interferência entre os picos quadrupolares elétricos e os picos magnéticos ressonantes. As figuras 7.6, 7.7 e 7.8 apresentam as intensidades difratadas em função da energia incidente com análise de polarização dos picos satélites 2τ quadrupolares aparecendo em torno dos picos de Bragg, 200, 201 e 300.

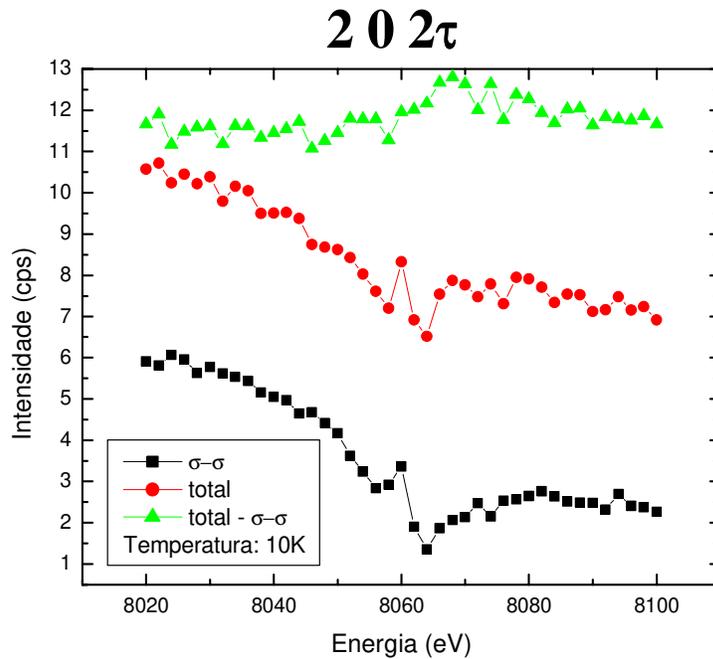


Figura 7.6. Medida do satélite 2 0 2 τ . (Tipo 1)

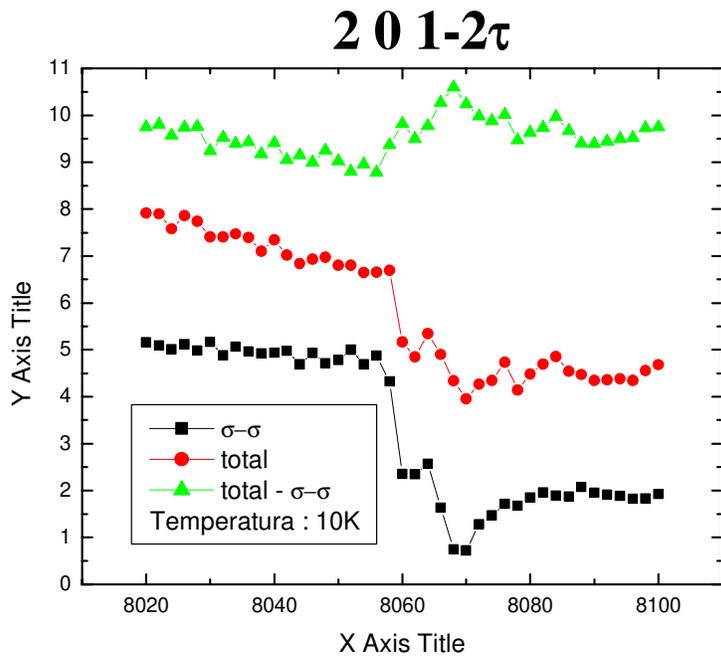


Figura 7.7. Medida do satélite 2 0 1-2 τ . (Tipo 2)

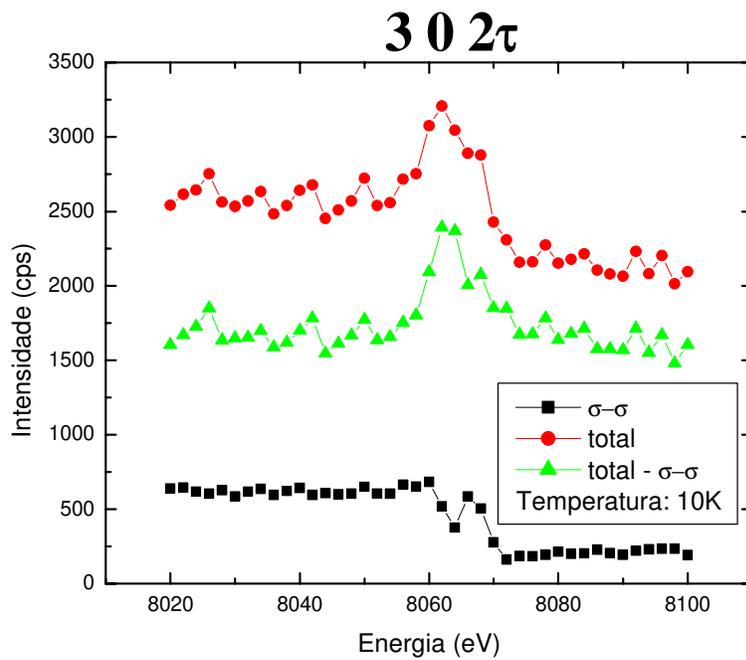


Figura 7.8. Medida do satélite 3 0 2 τ . (Tipo 4)

Comparando-se com os resultados obtidos para a fase antiferromagnética podemos extrair os seguintes comportamentos:

Para os satélites 2τ que aparecem próximos a picos de Bragg cujo $H-K=3N$ e L é par (que correspondem aos picos tipo 4, figura 7.8), observamos picos correspondentes aos picos magnéticos ressonantes que são harmônicos do ordenamento magnéticos τ , agora medidos na fase ferromagnética.

Para os satélites 2τ que aparecem em torno dos picos de Bragg cujo $H-K=3N\pm 1$, a influência do pico ATS ressonante tanto para a interferência destrutiva (como pode ser observado para $2\ 0\ 2\tau$, figura 7.6) como para a interferência construtiva (como pode ser observado para $2\ 0\ 1-2\tau$, figura 7.7) diminui.

Uma análise qualitativa semelhante àquela realizada no final do capítulo 6 é mostrada na figura 7.9. Superpondo um pico ATS (menor devido ao ordenamento cônico, linha contínua preta) sobreposto a um pico magnético (linha vermelha tracejada) produz-se um padrão de interferência construtiva mostrado em linha azul tracejada, que ocorre como esperado para o canal de polarização σ - π . Os resultados obtidos através do experimento e mostrado na figura 7.7 são muito semelhantes aos obtidos através desta análise qualitativa.

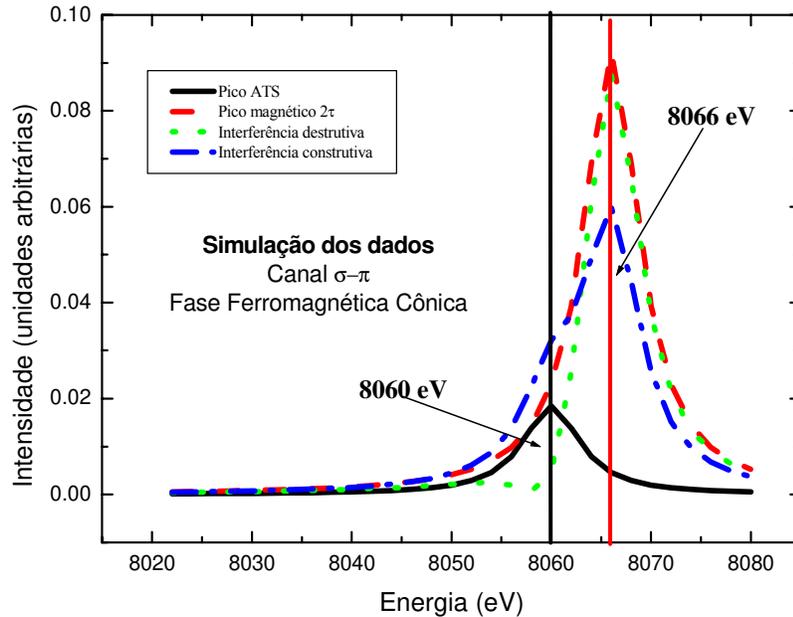


Figura 7.9. Simulação dos dados obtidos para os picos satélites 2τ observados no canal de polarização σ - π para a fase ferromagnética cônica.

5. Conclusão

Para o estudo da fase ferromagnética pudemos concluir que:

- Observou-se o aparecimento de uma reflexão satélite na posição τ não magnética cuja origem provém do ordenamento helicoidal cônico dos quadrupolos elétricos.
- O satélite multipolar τ tem uma dependência com Q como esperado por cálculos teóricos, porém não é observado o fenômeno da inversão de fase que ocorre para o satélite quadrupolar 2τ .
- O fator de forma quadrupolar para os satélites 2τ aumentam com a diminuição da temperatura, de acordo com a previsão teórica e comprovado experimentalmente.
- Na ressonância, para o canal de polarização σ - π , o efeito do satélite quadrupolar 2τ ressonante ATS diminui, devido ao ordenamento cônico da fase ferromagnética.

Satélite 4τ : Segundo Harmônico Quadrupolar

Os momentos de octupolo elétrico contribuem para o espectro de difração de um ordenamento multipolar com picos satélites na posição 4τ . O fator de espalhamento para esta contribuição é no entanto no melhor dos casos dez vezes menor do que o fator de espalhamento para o momento de quadrupolo como mostrado no capítulo 3. Portanto as intensidades medidas para os picos satélites 4τ devem ser pelo menos 100 vezes menor do que aquelas para os satélites 2τ . Certamente os picos observados em 4τ , que possuem intensidades muito maiores do que o esperado devem surgir de algum outro fenômeno. Neste capítulo apresentamos a dependência em Q do fator de forma dos satélites 4τ , nas fases antiferromagnética helicoidal e ferromagnética cônica. Os resultados experimentais para os satélites 4τ são então interpretados como provenientes de uma anarmonicidade do ordenamento helicoidal possivelmente provenientes do lockin (amarramento) em dubletos de planos basais da hélice.

1. Análise dos satélites 4τ .

Na figura 8.1 mostramos os picos satélites que aparecem entre os picos de Bragg 404 e 405 no regime não ressonante (11 keV) e na fase antiferromagnética (40 K). Podemos identificar a presença dos picos 2τ e 4τ associados a cada pico de Bragg. A posição de cada pico no espaço recíproco é a assinatura da origem do satélite (se corresponde a um pico 2τ ou 4τ). Uma verificação deste fenômeno é realizada na tabela 8.1 onde relacionamos as posições encontradas para os picos satélites da figura 8.1 assim como o valor de τ encontrado ao dividir a parte incomensurável em L por um múltiplo de 2 ou 4 para cada caso.

Satélite 4τ : Segundo Harmônico Quadrupolar

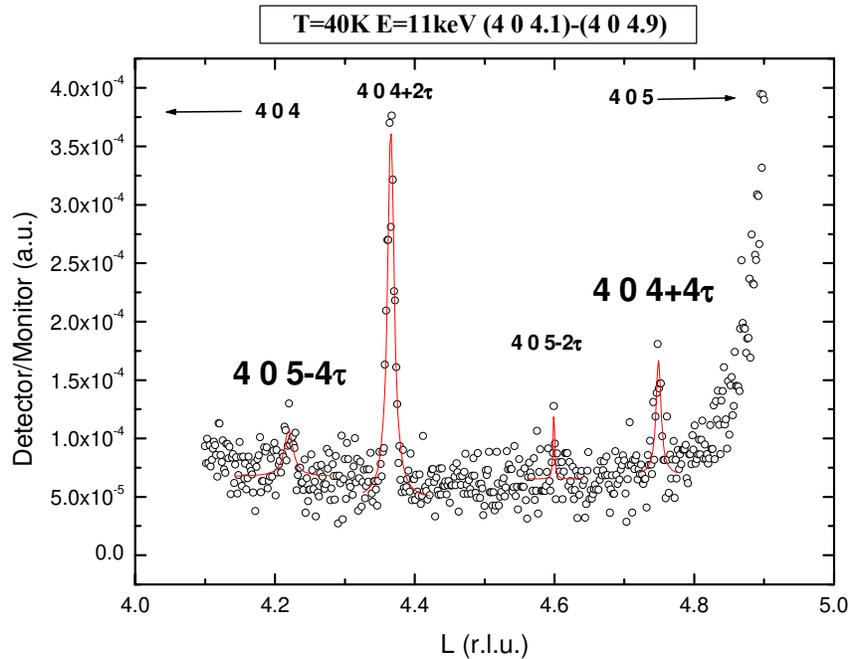


Figura 8.1. Varredura no espaço recíproco ao longo de L entre picos de Bragg 404 e 405, onde aparecem os satélites 2τ quadrupolares e os satélites 4τ . Note que a diferença de intensidade entre eles não é a prevista pela teoria dos multipolos.

Tabela 8.1. Relação das posições das reflexões satélites obtidas a partir dos dados da figura 8.1.

Posição em L	Reflexão de Bragg associada	Designação segundo vetor de propagação da hélice τ	Vetor de onda obtido τ
4.2199	4 0 5	4 0 5- 4τ	0.1950
4.3663	4 0 4	4 0 4+ 2τ	0.1832
4.5988	4 0 5	4 0 5- 2τ	0.2006
4.7501	4 0 4	4 0 4+ 4τ	0.1875

O valor médio obtido para o vetor de onda é de 0.1916 ± 0.0077 r.l.u. e que cada satélite está muito próximo do valor múltiplo de τ esperado. Estes resultados mostram que os picos satélites 4τ realmente estão relacionados com o ordenamento helicoidal.

Satélite 4 τ : Segundo Harmônico Quadrupolar

Uma análise das amplitudes dos picos satélites observados na figura 8.1, e mostrados na tabela 8.2 permite encontrar uma relação de intensidades entre os satélites 4 τ e os satélites quadrupolares 2 τ (considere como ruído de fundo 3 contagens por segundo):

Tabela 8.2. Relação de amplitudes de satélites quadrupolares 2 τ e dos 4 τ .

Reflexão	Amplitude da Reflexão (contagens por segundo)
4 0 5-4 τ	10.05
4 0 4+2 τ	37.63
4 0 5-2 τ	11.86
4 0 4+4 τ	16.68

Podemos então calcular as seguintes relações:

$$\frac{A_{405-4\tau}}{A_{405-2\tau}} = 0.847 \quad (8.1.)$$

$$\frac{A_{404+4\tau}}{A_{404+2\tau}} = 0.443 \quad (8.2.)$$

que permite verificar uma intensidade muito maior do que o esperado para os satélites 4 τ octupolares. A dependência em Q do fator de forma permite caracterizar a natureza multipolar do pico satélite 4 τ , para isto realizamos medidas sistemáticas de picos satélites 4 τ medidos para diferentes valores de Q afim de compará-los inicialmente com a dependência em Q esperada para os satélites quadrupolares 2 τ .

2. Fase antiferromagnética Helicoidal

As varreduras no espaço recíproco dos picos satélites 2 τ e 4 τ ilustrados na figura 8.2, permitem uma medida precisa da posição em L. As medidas em intensidade devem ser feitas através de varreduras angulares (*rocking curves*) de onde pode-se calcular a intensidade integrada e finalmente obter o fator de forma. Nesta seção apresentamos os resultados para as medidas realizadas na fase antiferromagnética helicoidal.

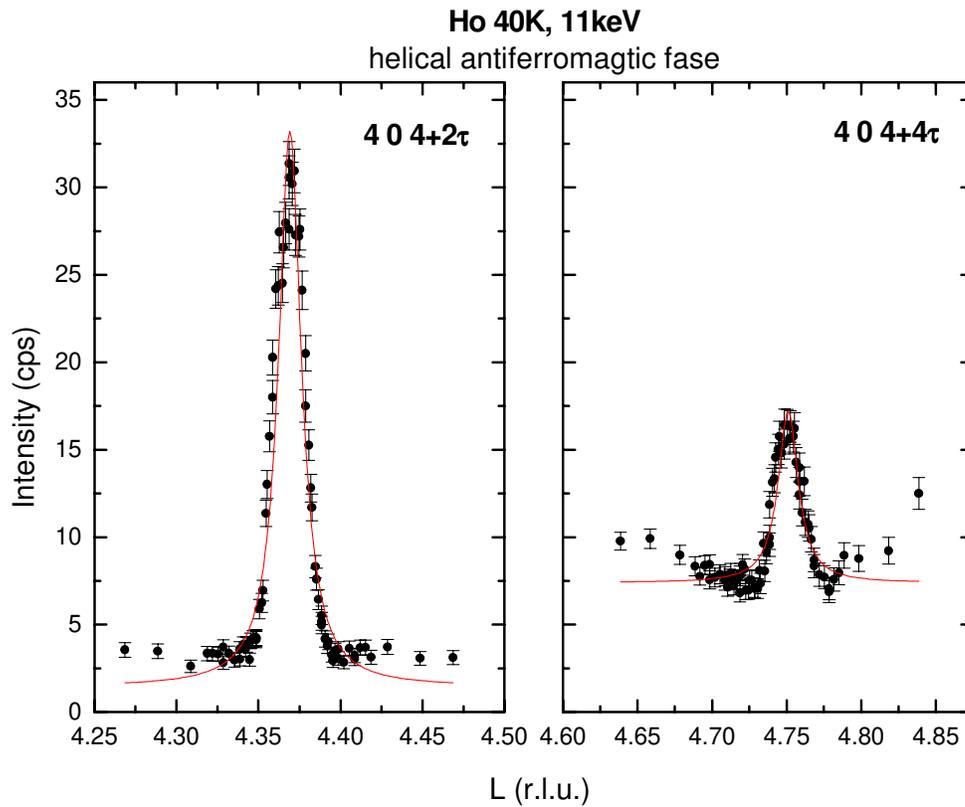


Figura 8.2. Satélites 2τ e 4τ , observados na direção $40L$, em torno do pico de Bragg 404 . As intensidades para o satélite 4τ também apresentam-se muito grandes para serem atribuídas aos picos octupolares.

A tabela 8.3 reúne os resultados encontrados das intensidades integradas para os satélites 2τ e 4τ medidos em torno de reflexões de Bragg 200 , 221 e 400 . Estes picos satélites correspondem àqueles que estão próximos da condição de se ter um vetor de espalhamento perpendicular à direção de propagação da hélice, isto é as reflexões $HK0$. À esquerda da tabela se encontram as intensidades integradas para os picos 2τ e à direita se encontram os valores correspondentes para os picos 4τ . Na última coluna calculamos a razão de intensidades integradas 4τ sobre 2τ .

Satélite 4 τ : Segundo Harmônico Quadrupolar

Tabela 8.3. Comparação entre as intensidades dos satélites quadrupolares 2 τ e 4 τ obtidos de intensidades integradas de Rocking Curves.

Satélites quadrupolares 2 τ associados	Intensidades Integradas (10 ⁻⁴) dos satélites 2 τ	Denominação dos satélites 4 τ	Intensidades Integradas (10 ⁻⁴)	Razão (4 τ)/(2 τ)
4 0 0-2 τ	12.7	4 0 0-4 τ	3.3337	0.2625
4 0 0+2 τ	12.8	4 0 0+4 τ	3.2323	0.2525
2 0 0-2 τ	6.7	2 0 0-4 τ	1.7087	0.2550
2 0 0+2 τ	6.8	2 0 0+4 τ	1.0169	0.1495
2 2 1-2 τ	13.8	2 2 1-4 τ	2.8135	0.2039

A média das razões encontradas na última coluna é 0.2247 ± 0.04798 . Observando estes resultados percebemos que o satélite 4 τ possui uma mesma relação constante de intensidades com os picos 2 τ correspondentes. Este fato permite verificar que a dependência em Q dos picos 4 τ segue o mesmo comportamento daqueles em 2 τ . Este é um forte indício de que os satélites 4 τ podem ser harmônicos dos picos satélites 2 τ e serem de natureza quadrupolar elétrica.

A partir destes resultados podemos obter uma relação de escala entre os fatores de forma para os satélites 2 τ e 4 τ :

$$f_{4\tau} = A \cdot f_{2\tau} = 0.2247 \cdot f_{2\tau} \quad (8.3.)$$

onde A é a média da razão entre os fatores de forma obtida das intensidades integradas medidas a partir das *rocking curves* dos satélites quadrupolares 2 τ e 4 τ . Esta relação parece nos fornecer um fator de escala para as amplitudes dos fatores de espalhamento. É interessante notar que ao aplicar este fator de escala A à curva teórica de f_2 proposta no capítulo 3 e comparando com os resultados experimentais obtidos a partir da tabela 8.3, para os satélites associados às reflexões HK0, obtemos um bom acordo quantitativo (figura 8.3).

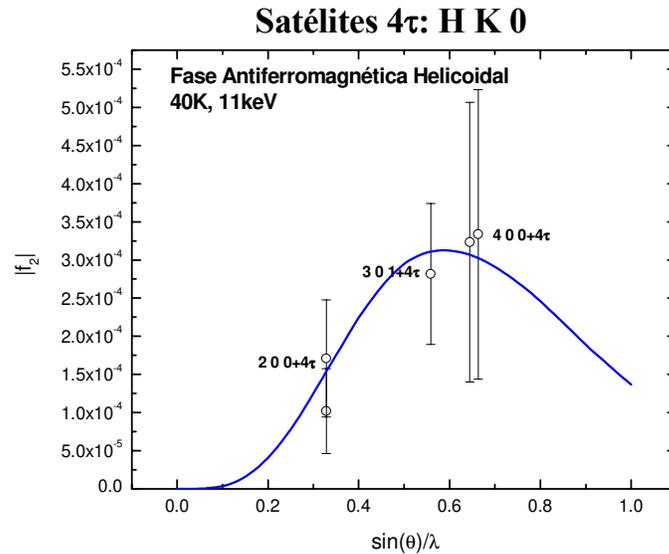


Figura 8.3. Comparação do fator de forma calculado f_2 multiplicado pelo fator de escala A (equação 8.3.) com dados obtidos a partir das intensidades integradas para satélites 4 τ correspondentes às direções HK0.

Observa-se que os dados experimentais ajustam-se muito bem à curva teórica, comprovando a indicação quanto ao caráter quadrupolar elétrico dos satélites 4 τ . Refazendo esta análise para os picos satélites 4 τ que aparecem em torno das reflexões cujo vetor de espalhamento está fora do plano perpendicular ao vetor de propagação da hélice, isto é aqueles em que $L \neq 0$ obtemos a tabela 8.4.

Tabela 8.4. Comparação entre as intensidades dos satélites quadrupolares 2 τ e 4 τ obtidos de intensidades integradas de Rocking Curves, para as direções HKL com $L \neq 0$.

Satélites quadrupolares 2 τ associados	Intensidades Integradas (10^{-4}) dos satélites 2 τ	Denominação dos satélites 4 τ	Intensidades Integradas (10^{-4})	Razão (4 τ)/(2 τ)
4 0 1-2 τ	12.1	4 0 1-4 τ	3.2323	0.2671
4 0 1+2 τ	12.8	4 0 1+4 τ	3.3337	0.2604
4 0 2+2 τ	11.3	4 0 2+4 τ	2.3390	0.2070
4 0 3+2 τ	10.1	4 0 3+4 τ	1.9574	0.1938

Satélite 4τ : Segundo Harmônico Quadrupolar

O valor médio obtido para a razão é de 0.2321 ± 0.3710 , que é da ordem do valor calculado para as direções HK0. Utilizando este mesmo fator de escala na comparação dos dados experimentais medidos em torno de reflexões com vetor de espalhamento fora do plano, com os calculados usando o notebook desenvolvido pelo grupo de teoria do LNLS (Westfahl, 2003) (figura 8.4):

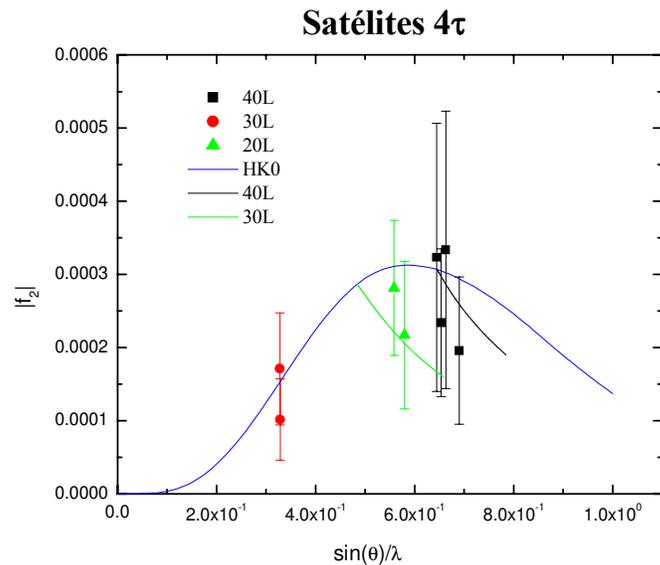


Figura 8.4. Comparação do fator de forma calculado f_2 multiplicado pelo fator de escala A (equação 8.3.) com dados obtidos a partir das intensidades integradas para satélites 4τ , observados nas direções HKL com $L \neq 0$.

Vamos tentar criar um modelo para a forma do ordenamento helicoidal que dá origem a um satélite 4τ . A forma da hélice resultante para o ordenamento quadrupolar é a soma das componentes 2τ e 4τ , sendo este último considerado um segundo harmônico do satélite quadrupolar 2τ . A interpretação para este resultado é de que a hélice que descreve o ordenamento dos quadrupólos elétricos não é uma senoide pura, mas possui outros componentes tendendo a uma hélice quadrada. Adicionando duas ondas com periodicidades uma o dobro da outra e com amplitudes diferentes e determinadas pelo fator de escala encontrado na equação (8.3.) obtemos uma nova função que está ilustrada

Satélite 4τ : Segundo Harmônico Quadrupolar

na figura 8.5. Percebe-se que o caráter mais ou menos quadrado da onda depende do fator de escala utilizado.

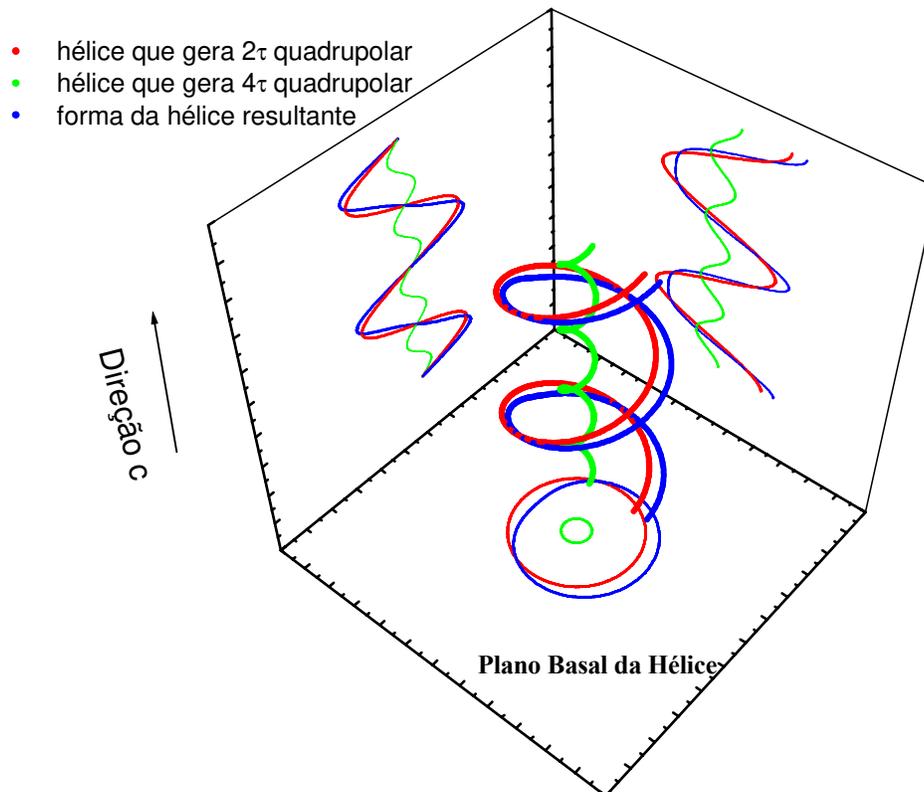


Figura 8.5. Esquemático da hélice dos ordenamentos quadrupolares considerando a contribuição dos satélites 2τ e 4τ com amplitudes determinadas pelo fator de escala 0,23.

3. Fase Ferromagnética Cônica

Na fase ferromagnética cônica além do aparecimento do satélite não magnético τ , os satélites quadrupolares 4τ são observados como uma intensidade relativa maior do que na fase antiferromagnética, como é mostrado na figura 8.6.

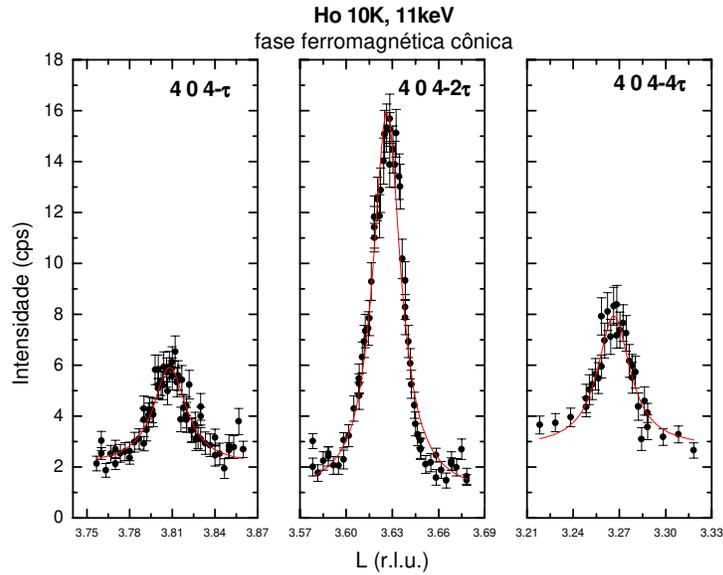


Figura 8.6. Satélites τ , 2τ e 4τ , observados na direção $40L$, em torno do pico de Bragg 404 na fase ferromagnética cônica. As intensidades para o satélite 4τ também apresentam-se muito intensas.

Realizando uma análise similar àquela descrita para a fase antiferromagnética descrita na seção anterior podemos obter, apesar da pouca quantidade de dados, um novo valor de A para a relação de intensidades descrita na equação (8.3.). Estes dados estão descritos na tabela 8.5.

Tabela 8.5. Comparação entre as intensidades dos satélites quadrupolares 2τ e 4τ obtidos de intensidades integradas de rocking curves, para as direções HKL com $L \neq 0$ para fase ferromagnética ($T=10K$).

Satélites quadrupolares 2τ associados	Intensidades Integradas (10^{-4}) dos satélites 2τ	Denominação dos satélites 4τ	Intensidades Integradas (10^{-4})	Razão $(4\tau)/(2\tau)$
$4 0 4-2\tau$	9.40	$4 0 4-4\tau$	5.1339	0.5462
$4 0 4+2\tau$	8.79	$4 0 4+4\tau$	3.9669	0.4513

Satélite 4 τ : Segundo Harmônico Quadrupolar

O valor médio da razão, para a fase ferromagnética é de 0.4988 ± 0.0671 . Logo, o fator de forma para os satélites 4 τ , possuem a seguinte relação de escala com aquele para os satélites 2 τ :

$$f_{4\tau} = A \cdot f_{2\tau} = 0.4988 \cdot f_{2\tau} \quad (8.4.)$$

Este resultado é uma indicação de que a hélice fica mais "quadrada" nesta fase. Uma possível interpretação para este fenômeno pode ser apreendido ao percebermos que em torno de 10 K o vetor de propagação da hélice magnética fica amarrado (locked) à rede em um valor próximo de $1/6 c^*$. Este valor corresponde a um ângulo de giro de 30 graus indicando que são necessários 12 planos cristalinos para completar uma volta completa. Porém como mostrado no modelo do spin slip (capítulo 2), na fase ferromagnética cônica observou-se uma tendência para os spins se alinharem a cada dois planos ao longo de uma única direção correspondendo à direção de fácil magnetização e os dois planos seguintes se alinharem a 60 graus do primeiro e assim sucessivamente. Este ordenamento também tem um vetor de propagação de $1/6 c^*$. Este fenômeno certamente contribui para aumentar o caráter "quadrado" da onda de propagação e a aumentar a intensidade relativa dos picos satélites 4 τ em relação aos picos 2 τ , isto é, espera-se um fator de escala maior do que o encontrado para a fase antiferromagnética.

Na figura 8.7, apresentamos os resultados calculados e experimentais, onde leva-se em conta os fatores de escala diferentes para as curvas calculadas correspondentes às fases antiferromagnética helicoidal e ferromagnética cônica. Os valores experimentais foram obtidos seguindo o mesmo procedimento descrito na seção anterior. Verifica-se um bom acordo entre as observações e o modelo proposto.

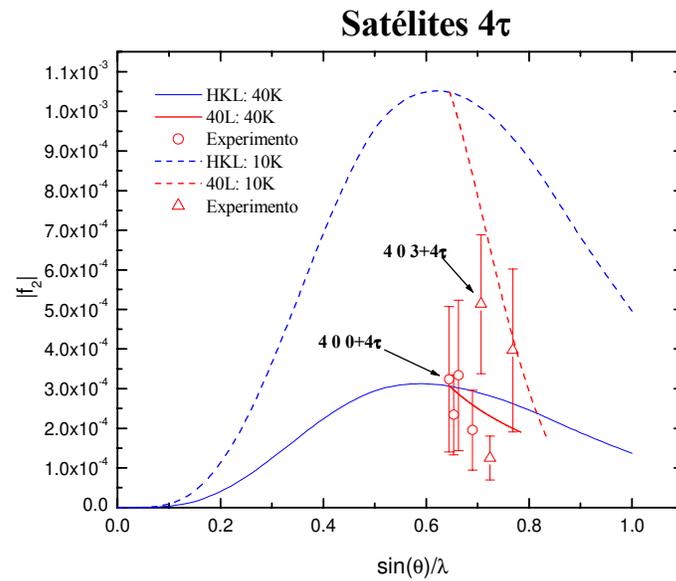


Figura 8.7. Comparação da previsão teórica com dados experimentais obtidos para a fase antiferromagnética helicoidal (40K) e para a fase ferromagnética cônica (10 K).

Finalmente mostramos na figura 8.8 o modelo para a hélice correspondente à fase ferromagnética. Uma onda helicoidal é obtida da soma de duas ondas com frequências uma o dobro da outra e com as amplitudes obedecendo o novo fator de escala determinado a partir da razão de intensidades. Percebe-se claramente que a forma da hélice segue um caráter mais "quadrado" do que aquele na fase antiferromagnética.

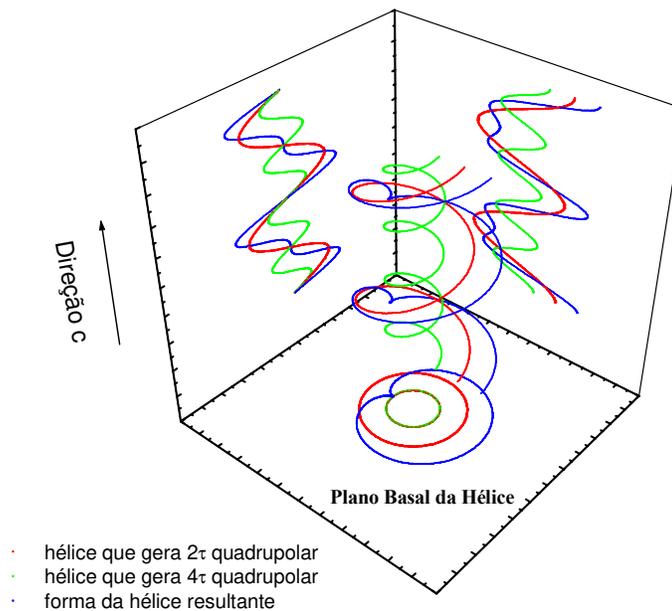


Figura 8.8. Esquemático da hélice dos ordenamentos quadrupolares considerando a contribuição dos satélites 2τ e 4τ para fase ferromagnética cônica.

4. Conclusões

Neste capítulo mostramos uma interpretação para os resultados experimentais correspondentes aos satélites 4τ . A partir das intensidades integradas destes picos chegamos a um fator de escala que ajusta bem a dependência em Q dos fatores de forma medidos experimentalmente com aqueles calculados teoricamente. Este resultado comprova a origem destes picos como conectados a um caráter não senoidal da onda de propagação do ordenamento quadrupolar, se tratando de uma componente harmônica dos satélites 2τ . Verificamos também uma mudança de comportamento na fase ferromagnética onde a onda de propagação se torna acentuadamente mais "quadrada" do que na fase antiferromagnética helicoidal. Este resultado está de acordo com o modelo de ordenamento magnético onde existe a formação de pares de planos cristalinos amarrados às direções de fácil magnetização criando um ordenamento que não pode mais ser descrito por uma forma senoidal pura.

Teoria do Tensor de Susceptibilidade Anisotrópica (ATS) para um Sistema Incomensurável: Explicação para a Inversão de Fase.

A medida de picos de difração de raios-X em estruturas cristalinas ganhou uma nova dimensão com a possibilidade de se dispor de fontes de raios-X tão intensas quanto as disponíveis com luz síncrotron. Este fato fica claro quando se considera o caso das reflexões proibidas em uma determinada estrutura cristalina. Pequenos desvios da esfericidade da densidade de carga ou a quebra da isotropia cristalina local pode ser suficiente para retirar a extinção de certos picos cristalinos. Este fenômeno foi explorado desde antes da era "luz síncrotron" por David e Liselotte Templeton e Vladimir Dmitrienko no final da década de 1970. A percepção destes pequenos efeitos era explorada nas proximidades do regime ressonante onde o caráter anisotrópico do entorno local se torna mais importante. O advento da luz síncrotron está possibilitando o estudo destes fenômenos ainda mais fortemente. No estudo dos ordenamentos multipolares do holmio realizado por nós e apresentado neste trabalho, nos deparamos com um resultado inusitado e inesperado para nós, a já citada inversão das fases dos picos satélites 2τ e 4τ . Após o fim da coleta de dados e o momento presente muito tempo foi dedicado à compreensão deste fenômeno. Foi somente muito recentemente que o estudo da teoria do tensor anisotrópico (ATS) aplicado aos sistemas incomensuráveis nos permitiu entender este fenômeno. Neste capítulo será apresentada a teoria ATS para um sistema incomensurável unidimensional (ordenamento helicoidal) no hólmio com a qual daremos

Teoria do Tensor de Susceptibilidade Anisotrópica (ATS) para um Sistema Incomensurável: Explicação para a Inversão de Fase

uma interpretação da origem da inversão de fases observada para os satélites quadrupolares 2τ .

1. Introdução.

O holmio possui além das reflexões obtidas de sua estrutura cristalina, reflexões devido aos ordenamentos magnéticos, como observados exhaustivamente por técnicas de difração de nêutrons e raios-X, e satélites ocasionados pelo ordenamento dos quadrupolos elétricos devido à asfericidade dos orbitais $4f$ estudados neste trabalho. Na figura 9.1, apresentamos uma sequência de varreduras do espaço recíproco ao longo da direção L entre os picos de Bragg 200 e 201 no regime de difração ressonante próximo à borda de absorção L_3 do Ho. Estas varreduras foram feitas para várias temperaturas iniciando na fase ferromagnética (10 K) até a fase antiferromagnética (100 K). Observa-se as reflexões satélites devido aos ordenamentos magnéticos (satélites τ) e multipolar (satélites 2τ).

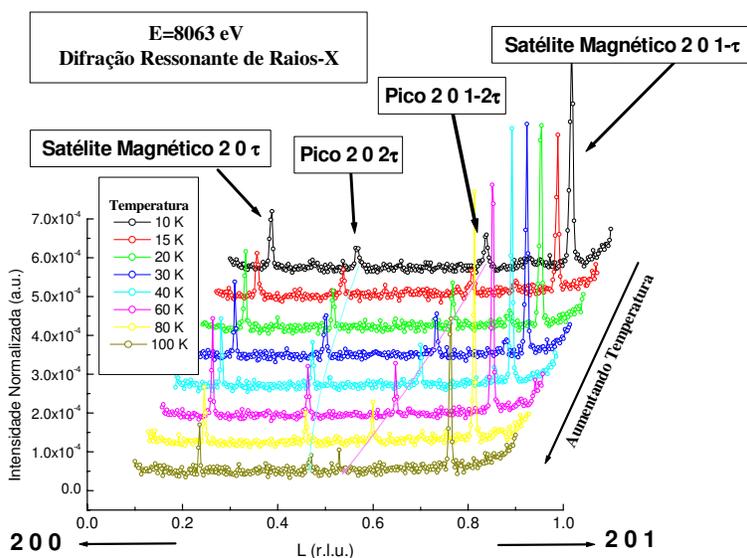


Figura 9.1. Medida realizada na direção 20L, à energia de 8063 eV (próximo a borda L_3 do Ho), com variação de temperatura. Observe o comportamento dos satélites magnéticos e quadrupolares.

A figura 9.1 apresenta um resumo do comportamento dos satélites magnéticos e multipolares 2τ . Os picos magnéticos τ obedecem as regras de extinção dos picos de

Teoria do Tensor de Susceptibilidade Anisotrópica (ATS) para um Sistema Incomensurável: Explicação para a Inversão de Fase

Bragg. Observe que os satélites $201-\tau$ são mais intensos que os satélites 200τ , assim como seus picos de Bragg adjacentes (o fator de espalhamento para 201 é $4f^2$ e para 200 é f^2).

Entretanto, observando o comportamento dos satélites quadrupolares 2τ , vemos que temos um comportamento inverso: os picos 202τ são mais intensos do que os picos $201-2\tau$. Como mencionado anteriormente existe uma “inversão de fase”, entre o comportamento dos satélites 2τ e seus picos de Bragg respectivos. Para explicarmos este fenômeno, utilizaremos a teoria desenvolvida inicialmente por Templeton & Templeton (Templeton, 1988) e complementada por Dmitrienko (Dmitrienko,2001) , chamada de teoria do tensor de susceptibilidade anisotrópico (ATS).

A teoria ATS considera que as condições que determinam as possíveis reflexões de difração de raios-X em uma estrutura cristalina, não se aplicam quando posições equivalentes do cristal são ocupadas por átomos com amplitudes de espalhamento diferentes. Isto pode ser causado por interações interatômicas que produzem pequenas não esfericidade dos átomos.

Na realidade, há diversas razões para que as amplitudes de espalhamento de átomos cristalograficamente equivalentes sejam não equivalentes. A asfericidade da densidade eletrônica do átomo e a anisotropia criada por movimentos anarmônicos térmico no cristal são causas bem conhecidas para o aparecimento de reflexões proibidas (Dmitrienko,1983) . Outra causa, que atualmente tem sido bem estudada são as reflexões magnéticas observadas devido a estruturas magnéticas ordenadas. O fenômeno menos conhecido que causa o aparecimento de reflexões proibidas é a anisotropia da susceptibilidade de raios-X dos átomos no cristal. Este efeito de anisotropia é muito pequeno na região de raios-X e nas teorias de difração de raios-X convencionais o tensor de susceptibilidade é considerado isotrópico. Entretanto, próximo à bordas de absorção, onde a absorção irá depender da polarização do feixe de raios-X incidente, a anisotropia de susceptibilidade é essencial e deve ser considerada na difração de raios-X (Dmitrienko,1983). A intensidade das reflexões proibidas mencionadas anteriormente podem assumir valores mensuráveis nestas condições.

Mais recentemente, estudos em materiais como DyB_2C_2 (Adachi, 2002) tem mostrado que este efeito ATS, apesar de difícil de ser medida, pode também ser

Teoria do Tensor de Susceptibilidade Anisotrópica (ATS) para um Sistema Incomensurável: Explicação para a Inversão de Fase

observado em energias longe das bordas de absorção, mostrando que os resultados obtidos são mais fáceis de serem compreendidos do que os observados em condições ressonantes, devido a estes últimos envolverem estados excitados de sistemas eletrônicos durante o processo de espalhamento. A propriedade tensorial da susceptibilidade de raios-X na vizinhança das bordas de absorção é tratada qualitativamente (Hirota, 2000).

2. Teoria ATS para o aparecimento de picos proibidos:

Para desenvolvermos a teoria de difração de raios-X em cristais podemos escrever a susceptibilidade $\chi(r)$ como um tensor de ordem três que é proporcional ao tensor de amplitude da estrutura cristalina:

$$\hat{F}^H = -\frac{v}{r_0\lambda^2} \hat{\chi}^H \equiv -\frac{v}{r_0\lambda^2} \int \hat{\chi}(r) \exp(2\pi i H r) dr \quad (9.1.)$$

Em uma estrutura cristalina o tensor de susceptibilidade que descreve um átomo básico da célula unitária deve ser invariante para todos os elementos de simetria que compõe o grupo pontual desta posição. O tensor de susceptibilidade correspondente a outros átomos é então obtido usando as operações de simetria que conectam esta posição àquela do átomo básico.

Sabe-se também que as condições que limitam o aparecimento de algumas reflexões podem ser diferentes para grupos de posições gerais e especiais, como observado na International Tables for X-Ray Crystallography. Se a asfericidade da densidade eletrônica do átomo ou um movimento térmico é levado em conta, então as condições especiais são violadas mas as gerais não. Entretanto, pode-se violar a última condição se considerarmos a anisotropia do tensor de susceptibilidade.

As condições gerais que limitam o aparecimento de reflexões que surgem para redes centradas permanecem válidas com a descrição tensorial porque para translações puras as transformações são as mesmas para tensores e escalares. Entretanto, as condições que envolvem operações de planos de escorregamento (*glide plane*) e eixo de parafuso (*screw axis*) não permanecem mais as mesmas, sendo estas operações de

Teoria do Tensor de Susceptibilidade Anisotrópica (ATS) para um Sistema Incomensurável: Explicação para a Inversão de Fase

simetria que quando associadas ao tensor de susceptibilidade anisotrópico geram o aparecimento de reflexões anteriormente proibidas.

Consideremos, como Dmitrienko (Dmitrienko,1983), as reflexões proibidas geradas por planos de escorregamento. Supondo que estes planos c são perpendiculares ao eixo x , esta operação transformará qualquer ponto x, y, z em $-x, y, z+1/2$. Analisando a condição que resulta da invariância de X sob esta operação chegamos à relação:

$$\hat{f}_1 = e^{-inl} \hat{f}_1 \quad (9.2.)$$

Para o caso em que a susceptibilidade não é considerada e temos uma relação escalar e ao mesmo tempo temos $\hat{f}_1 \neq 0$, a relação acima será satisfeita quando $l = 2n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$). Esta relação é conhecida como as condições de reflexões permitidas devido aos planos de escorregamento. Mas ao considerarmos a susceptibilidade como um tensor anisotrópico a relação será satisfeita para o caso em que $e^{-inl} = -1$ que anteriormente correspondia a condição de reflexões proibidas e que devido ao ATS se tornam permitidas. Portanto para o caso de planos de escorregamento o tensor de anisotropia terá somente os componentes xy e xz :

$$\hat{f}_1 = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & f_a & f_b \\ f_a & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ f_b & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (9.3.)$$

$$\hat{f}_2 = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & -f_a & -f_b \\ -f_a & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ -f_b & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (9.4.)$$

Seguindo agora o trabalho de Ovchinnikova (Ovchinnikova 2000), para cristais incomensuravelmente modulados, onde a incomensurabilidade é tratada como introduzindo apenas uma dimensão adicional (estamos tratando a super-estrutura cristalina como 4-dimensional, R_4), extendemos a teoria do ATS para operações de planos de escorregamentos e obtemos os seguintes fatores de forma em R_4 :

$$\hat{f}_1 = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & f_a & f_b & f_c \\ f_a & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ f_b & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ f_c & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (9.5)$$

Teoria do Tensor de Susceptibilidade Anisotrópica (ATS) para um Sistema Incomensurável: Explicação para a Inversão de Fase

$$\hat{f}_2 = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & -f_a & -f_b & -f_c \\ -f_a & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ -f_b & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ -f_c & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (9.6.)$$

Para este caso temos a modulação na direção \vec{c} e os eixos para R_4 serão dados por:

$$\vec{a}_1 = \vec{a}$$

$$\vec{a}_2 = \vec{b}$$

$$\vec{a}_3 = \vec{c} - q\vec{d}$$

$$\vec{a}_4 = \vec{d}$$

onde $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ são os vetores unitários da estrutura fundamental e \vec{d} é um vetor perpendicular a R_3 . Fazendo a projeção do tensor dado em R_4 para R_3 , teremos os seguintes tensores:

$$\hat{f}_{1(R_3)} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & f_a & f_b + \delta(q) \cdot f_c \\ f_a & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ f_b + \delta(q) \cdot f_c & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (9.7.)$$

$$\hat{f}_{2(R_3)} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & -(f_a) & -(f_b + \delta(q) \cdot f_c) \\ -(f_a) & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ -(f_b + \delta(q) \cdot f_c) & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (9.8.)$$

onde q está relacionado ao vetor de propagação da modulação.

Com a utilização desta teoria ATS mais a incomensurabilidade, poderemos explicar o comportamento observado nas figuras 9.2. e 9.3., onde ilustramos os picos de Bragg (figura 9.2.) e seus satélites (figura 9.3.) medidos na direção 40L.

Teoria do Tensor de Susceptibilidade Anisotrópica (ATS) para um Sistema Incomensurável: Explicação para a Inversão de Fase

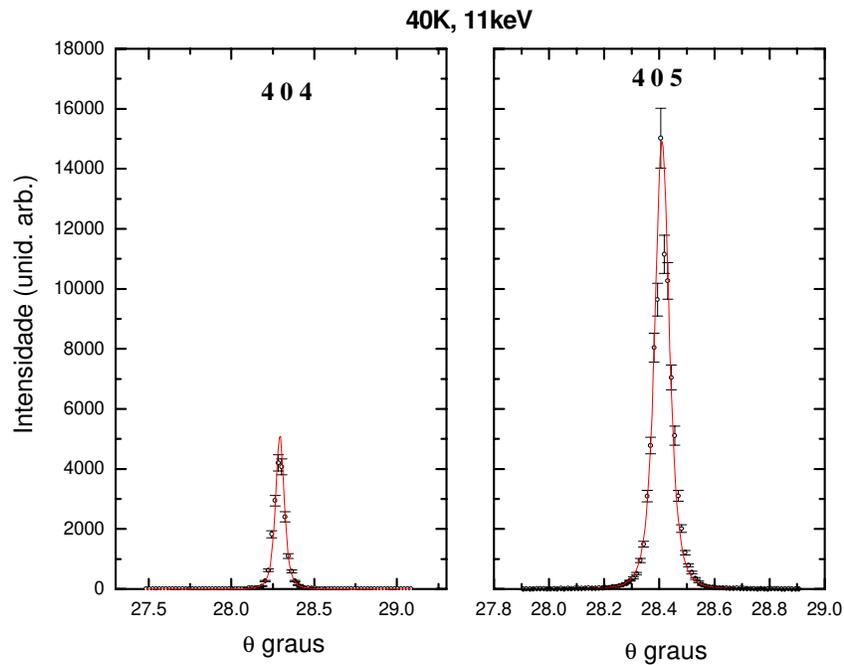


Figura 9.2. Medidas de Rocking Curves de picos de Bragg na direção 40L.

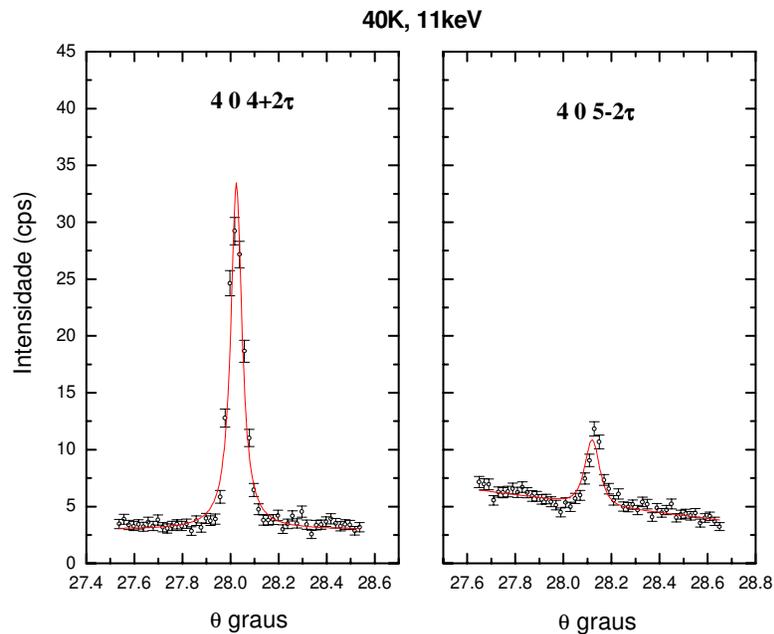


Figura 9.3. Medidas de Rocking Curves de satélites quadrupolares 2τ na direção 40L.

Teoria do Tensor de Susceptibilidade Anisotrópica (ATS) para um Sistema Incomensurável: Explicação para a Inversão de Fase

3. Modelo Proposto:

Antes de desenvolvermos a teoria ATS para o caso dos ordenamentos quadrupolares observados no Ho, vamos explicar a geometria da estrutura hcp, que nos levou a considerar esta teoria para a questão da “inversão de fase”. Na figura 9.4 apresentamos a estrutura hcp, onde mostramos somente dois planos, formados pelos átomos da célula unitária. Observe, em azul escuro, o plano basal hexagonal, sob dois pontos de perspectiva (vista superior e vista em perspectiva).

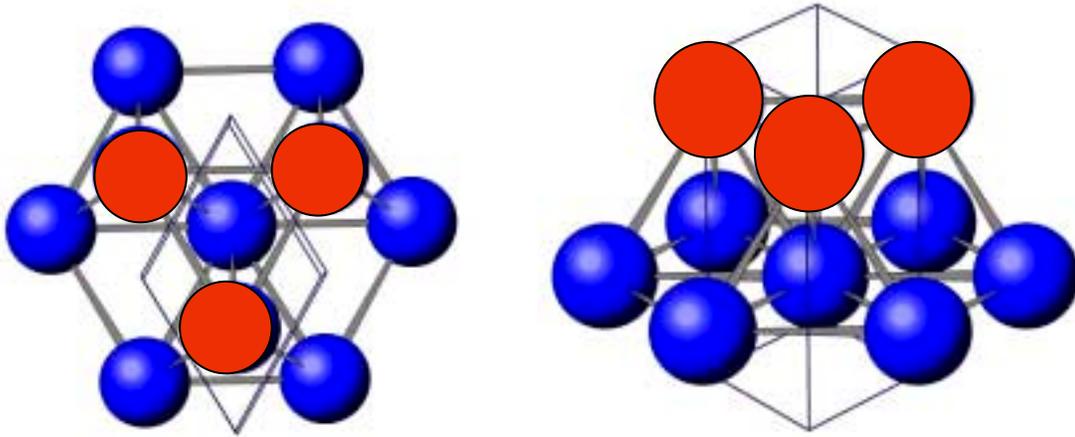


Figura 9.4. Representação de dois planos da estrutura hcp, onde evidênciamos o plano basal hexagonal. Em azul os átomos em $z=0$ e em vermelho os átomos em $z=1/2$.

Para evidenciarmos a operação de plano de escorregamento, considere as figuras 9.5 e 9.6, onde apresentamos as vistas lateral e a superior e mostramos as operações sendo executadas.

Teoria do Tensor de Susceptibilidade Anisotrópica (ATS) para um Sistema Incomensurável: Explicação para a Inversão de Fase

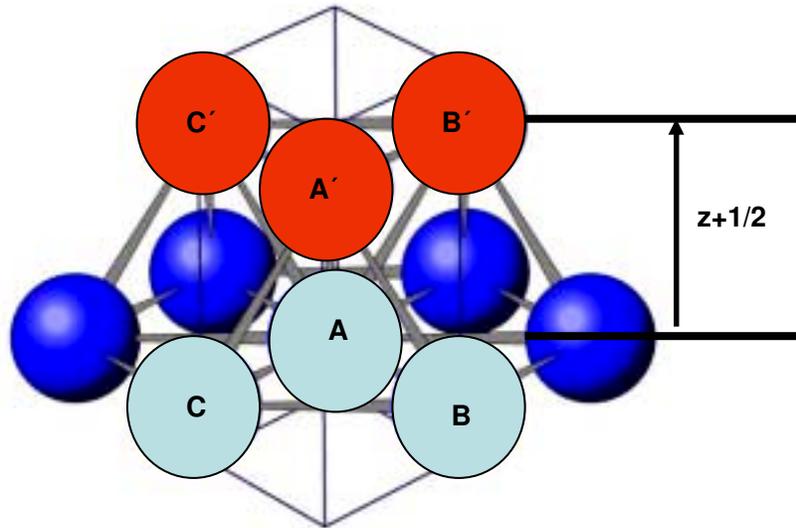


Figura 9.5. Vista lateral da estrutura hcp, onde apresentamos a distância entre os planos.

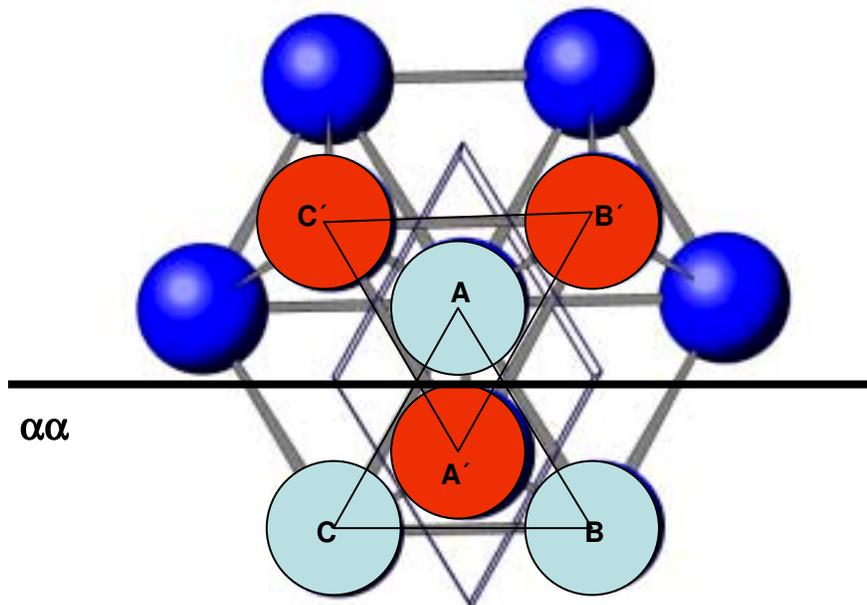


Figura 9.6. Vista superior da estrutura hcp. Observe que o triângulo ABC sofre uma operação de espelho (em relação ao plano de espelho $\alpha\alpha'$) gerando o triângulo A'B'C'.

Observe os triângulos formados pelos átomos ABC (nos planos do hexágono da base, representado em azul claro) e A'B'C' (no segundo plano, em vermelho). Além de

Teoria do Tensor de Susceptibilidade Anisotrópica (ATS) para um Sistema Incomensurável: Explicação para a Inversão de Fase

estarem deslocados de $\frac{1}{2}$ (como mostrado na figura 5) eles estão invertidos com relação ao planos de espelho $\alpha\alpha'$, onde A é simétrico de A', B de B' e C de C'.

Vamos considerar os átomos A e A' das figuras 9.7, que são os átomos da célula unitária.

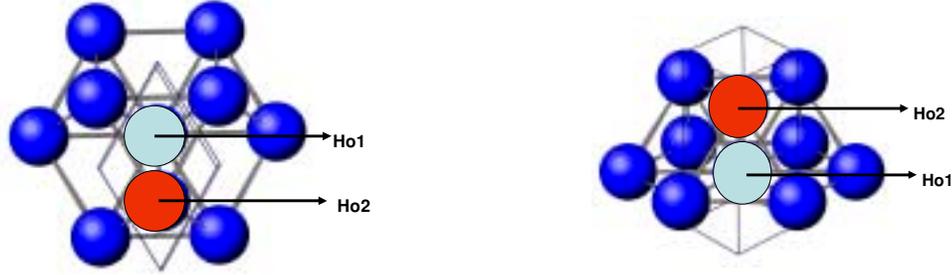


Figura 9.7. Estrutura hcp com os átomos da célula unitária evidenciados.

Como explicado na teoria ATS, envolvendo planos de deslizamento temos para fator de forma para os dois sítios atômicos a equação:

$$\hat{f}_{Ho2(R_3)} = -\hat{f}_{Ho1(R_3)} \quad (9.9.)$$

onde os sub-índices (R_3) estão relacionados a projeção deste tensor 4-dimensional no R_3 .

Os tensores podem ser escritos como:

$$\hat{f}_{Ho1(R_3)} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & f_{2(0)} & f_{2(0)} + e^{2\pi i 2(0,0,\tau)\bar{R}_1} \cdot f_{2(2\tau)} \\ f_{2(0)} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ f_{2(0)} + e^{2\pi i 2(0,0,\tau)\bar{R}_1} \cdot f_{2(2\tau)} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (9.10.)$$

$$\hat{f}_{Ho2(R_3)} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & -(f_{2(0)}) & -(f_{2(0)} + e^{2\pi i 2(0,0,\tau)\bar{R}_2} \cdot f_{2(2\tau)}) \\ -(f_{2(0)}) & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ -(f_{2(0)} + e^{2\pi i 2(0,0,\tau)\bar{R}_2} \cdot f_{2(2\tau)}) & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix}$$

$$(9.11.)$$

Teoria do Tensor de Susceptibilidade Anisotrópica (ATS) para um Sistema Incomensurável: Explicação para a Inversão de Fase

Onde $f_{2(0)}$ é o fator de forma para os picos proibidos para $q=0$, e $f_{2(2\tau)}$ é o fator de forma quadrupolar para os satélites 2τ para $q=1$ (Consideramos que o sub-índice entre parenteses é dado por $(2q\tau)$).

O fator de espalhamento resultante é dado pela equação:

$$\hat{f} = \hat{f}_{Ho1(R_3)} \cdot e^{iq[H,K,L] \cdot \bar{R}_1} + \hat{f}_{Ho2(R_3)} \cdot e^{iq[H,K,L] \cdot \bar{R}_2} \quad (9.12.)$$

Os resultados obtidos com este modelo são apresentados na figura 9.8. Observe que o modelo proposto ajusta-se com os dados experimentais.

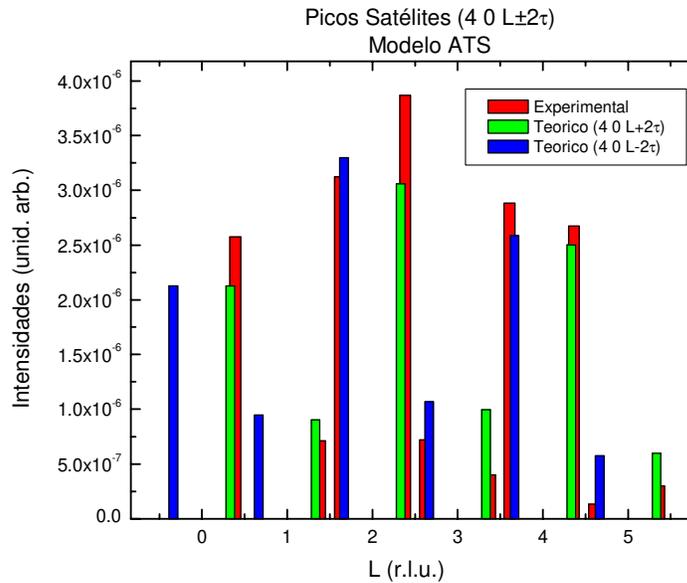


Figura 9.8. Resultados experimentais 2τ (em vermelho) comparados com resultados teórico obtidos pelo modelo ATS (mostrados em verde e azul).

O mesmo modelo foi aplicado para o satélite 4τ , considerando-se novamente um fator de forma quadrupolar. Os resultados são apresentados na figura 9.9.

Teoria do Tensor de Susceptibilidade Anisotrópica (ATS) para um Sistema Incomensurável: Explicação para a Inversão de Fase

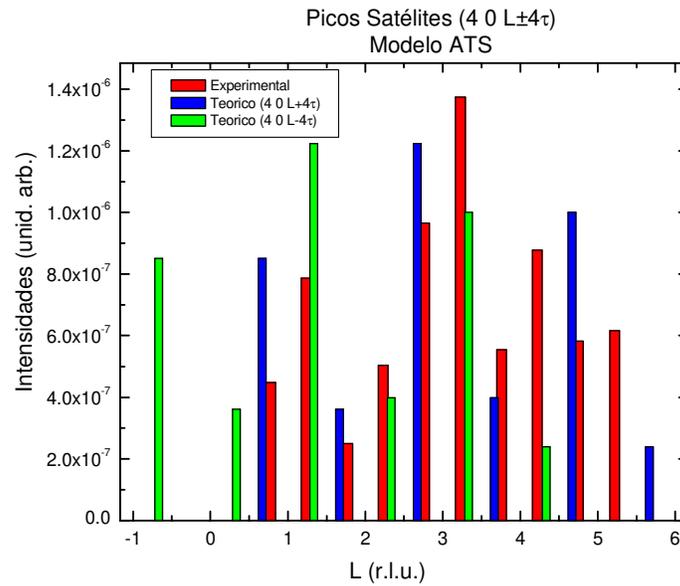


Figura 9.9. Resultados experimentais para satélites 4τ (em vermelho) comparados com resultados teórico obtidos pelo modelo ATS (mostrados em verde e azul).

Os gráficos das figuras 9.8 e 9.9 mostram os picos teóricos deslocados em posição, com relação aos dados experimentais para facilitar a visualização. Considerando-se que os resultados teóricos desenvolvidos a partir da teoria ATS ajustam-se aos dados experimentais (explicam o problema de inversão de fase), podemos novamente confirmar que o efeito observado na ressonância para o canal de polarização σ - π é resultado da anisotropia do tensor de susceptibilidade devido a planos de escorregamento. Nas figuras 9.10 e 9.11 apresentamos mais dois resultados, visto nos satélites $1\ 1\ 1-2\tau$ e $2\ 0\ -2\tau$, que se aplicam a interpretação dada por este modelo.

Teoria do Tensor de Susceptibilidade Anisotrópica (ATS) para um Sistema Incomensurável: Explicação para a Inversão de Fase

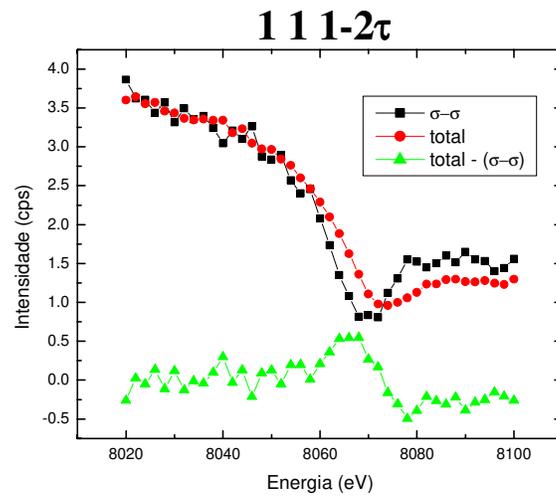


Figura 9.10. Medida próximo a borda L_3 do Ho, com análises de polarização vistas para satélite quadrupolar $1\ 1\ 1-2\tau$. (Este satélite, segundo a definição estabelecida no capítulo relacionado a ressonância, é do tipo 3)

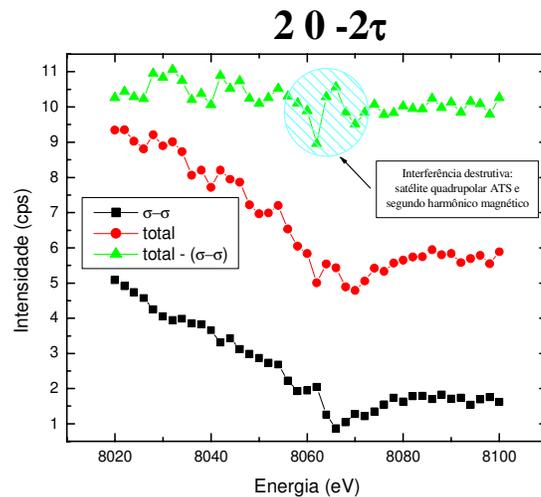


Figura 9.11. Medida próximo a borda L_3 do Ho, com análises de polarização vistas para satélite quadrupolar $2\ 0\ -2\tau$. (Este satélite, segundo a definição estabelecida no capítulo relacionado a ressonância, é do tipo 1) Observe a interferência destrutiva ocorrendo no canal $\sigma-\pi$ e já discutida anteriormente.

4. Inversão de Fase na borda L_3 do H_o :

Um outro fenômeno observado na borda L_3 do H_o , foi o da “inversão” da “inversão de fase” dos satélites quadrupolares 2τ , como apresentados na figura 9.12. Este problema de “inversão da inversão” pode ser explicado pela forte contribuição nesta faixa de energia dos componentes anômalos do fator de espalhamento atômico f' e f'' . Uma análise mais detalhada é necessária para se confirmar estes resultados, o que não será desenvolvido neste trabalho.

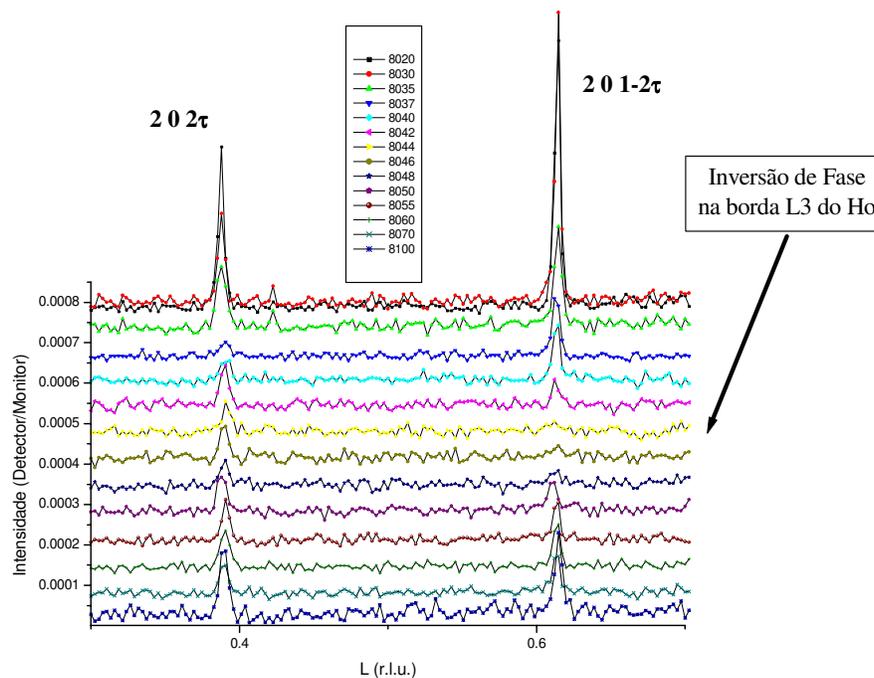


Figura 9.12. Problema da “inversão” da “inversão de fase” para os satélites quadrupolares 2τ , observados próximos a borda de absorção L_3 do H_o .

5. Evidência de Deformação:

Outro fenômeno observado em medidas próximas à ressonância e que a princípio contradizem a teoria ATS, é o aparecimento de satélites 2τ para reflexões cujo $H-K=3N$ com $L=\text{par}$. Este tipo de efeito, assim como para o caso do problema da “inversão da inversão”, não foi investigado detalhadamente, mas uma hipótese que poderia explicar sua ocorrência seria a existência de modulações de rede que seguiriam a periodicidade da hélice magnética acarretando aparecimento de satélites nas posições 2τ ao pico de Bragg. Nas figuras 9.13 e 9.14 apresentamos o aparecimento destes supostos satélites devido a modulações da deformação (ou também denominados ondas de deformação, ou “strain waves”) tanto para a variações em energia, quanto para variações em temperatura.

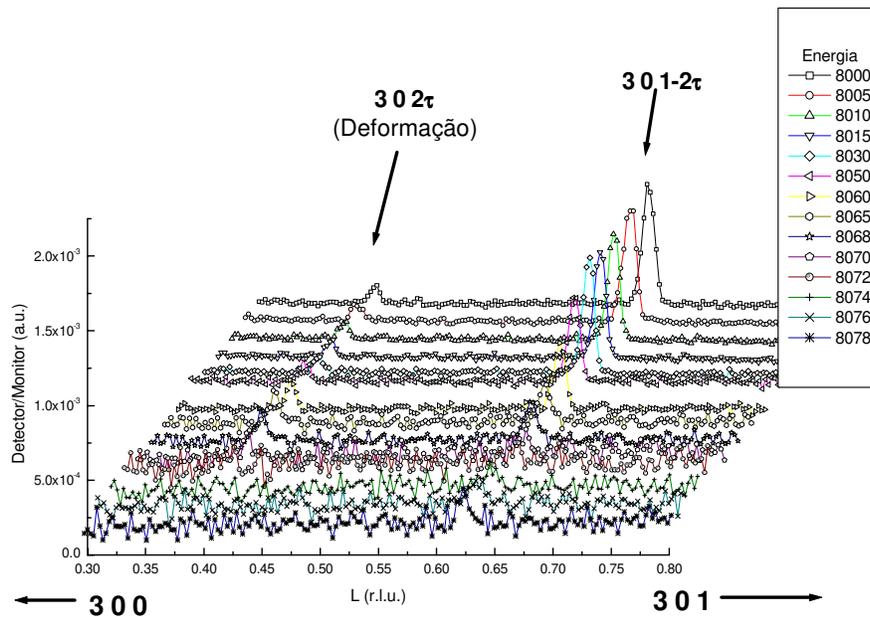


Figura 9.13. Medidas de satélites 2τ quadrupolares ATS ($3\ 0\ 1-2\tau$) e supostos satélites 2τ ($3\ 0\ 2\tau$) devido a modulações de deformação, com variação de energia.

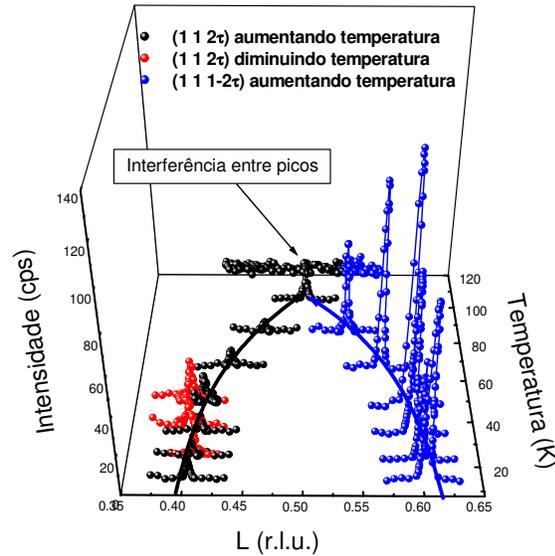


Figura 9.14. Medidas de satélites 2τ quadrupolares ATS (1 1 1- 2τ) e supostos satélites 2τ (1 1 2 τ) devido a modulações de deformação, com variação de temperatura.

6. Conclusões.

Neste capítulo colocamos as bases iniciais para uma interpretação qualitativa e quantitativa do fenômeno de inversão de fase dos picos satélites 2τ . Esta interpretação baseia-se no efeito de considerar o tensor de susceptibilidade anisotrópico para os satélites incomensuráveis da hélice quadrupolar estudada aqui. O ponto principal consistiu em identificar que os sítios equivalentes para a célula unitária do holmio não são mais equivalentes sob a operação de simetria de plano de escorregamento (*glide plane*). Este efeito provoca então uma mudança nas condições de extinção dos picos satélites quadrupolares incomensuráveis. Esta interpretação deve ser levada mais a fundo mas foge do escopo desta tese. É interessante notar que estas medidas foram realizadas no regime não ressonante sendo possível quantificar os fatores de forma usando uma análise dos picos de difração. Os resultados apresentados para os picos ressonantes também podem ser interpretados como originários deste tipo de anisotropia. Certamente

Teoria do Tensor de Susceptibilidade Anisotrópica (ATS) para um Sistema Incomensurável: Explicação para a Inversão de Fase

dados experimentais com mais detalhes possíveis de ser realizados em síncrotrons de terceira geração podem fornecer elementos muito interessantes para uma interpretação completa deste fenômeno.

Quando comparamos os resultados obtidos para os satélites τ devido a estrutura magnética ou para os satélites τ não magnéticos que aparecem na fase ferromagnética cônica com a teoria ATS, percebemos que estes ordenamentos não produzem satélites proibidos devido aos planos de escorregamento. Para o ordenamento magnético, a estrutura magnética helicoidal do Ho, não possui simetria de plano de escorregamento. Com relação ao ordenamento ferromagnético observado na direção c , que aparece na fase ferromagnética cônica, eles seguem os picos de Bragg da estrutura cristalina, pois, apesar de possuírem a simetria de plano de escorregamento, os sítios atômicos referentes a esta operação são equivalentes.

Conclusões Gerais

As conclusões obtidas neste trabalho foram as seguintes:

Para os satélites 2τ :

- Confirmam-se a existência de um ordenamento antiferroquadrupolar helicoidal dos momentos quadrupolares da camada $4f$ do holmio. A dependência em temperatura do vetor de propagação mostrando o mesmo comportamento que a hélice magnética indica que elas estão fortemente acopladas como esperado. Um resultado inesperado para este fenômeno foi a inversão de fase observada sistematicamente para todas as reflexões satélites medidas. Resultados quantitativos obtidos a partir da medida de intensidades integradas em função de Q demonstram a dependência quadrupolar esperada confirmando a natureza quadrupolar do espalhamento. Finalmente, picos satélites observados em 4τ muito mais intensos do que os picos esperados para o espalhamento octupolar podem ser oriundos de uma hélice não senoidal .

Os principais resultados das medidas em regime ressonante em torno da borda L_3 do holmio permitem realçar as seguintes conclusões:

- Os picos satélites 2τ relacionados ao ordenamento quadrupolar elétrico apresentam um aumento ressonante antes da borda L_3 do Ho indicando que a sua ressonância ocorre devido a transições eletrônicas quadrupolares ($2p-4f$). A interpretação para este aumento ressonante seria associado ao caráter anisotrópico do tensor de susceptibilidade realçado no processo de promoção de um elétron de caroço para um nível de energia acima da energia de Fermi. Este fenômeno é conhecido e foi denominado de pico ATS.
- Nas direções onde $H-K=3N\pm 1$ observa-se interferência no canal de polarização σ - π entre satélites 2τ quadrupolares elétricos com satélites magnéticos ressonantes que surgem como hârmônicos dos picos magnéticos na posição 2τ .
- A interferência, depende do valor de L , para $H-K=3N\pm 1$, pode ser construtiva ($L=\text{ímpar}$) ou destrutiva ($L=\text{par}$).

Conclusões Gerais

- Nas direções onde $H=K=3N$, observa-se picos puramente ATS quando L é ímpar, ou picos puramente magnéticos (segundo harmônicos) quando L é par.

Para o estudo da fase ferromagnética pudemos concluir que:

- Observou-se o aparecimento de uma reflexão satélite na posição τ não magnética cuja origem provém do ordenamento helicoidal cônico dos quadrupolos elétricos.
- O satélite multipolar τ tem uma dependência com Q como esperado por cálculos teóricos, porém não é observado o fenômeno da inversão de fase que ocorre para o satélite quadrupolar 2τ .
- O fator de forma quadrupolar para os satélites 2τ aumentam com a diminuição da temperatura, de acordo com a previsão teórica e comprovado experimentalmente.
- Na ressonância, para o canal de polarização $\sigma-\pi$, o efeito do satélite quadrupolar 2τ ressonante ATS diminui, devido ao ordenamento cônico da fase ferromagnética.

Para os resultados experimentais correspondentes aos satélites 4τ .

- A partir das intensidades integradas destes picos chegamos a um fator de escala que ajusta bem a dependência em Q dos fatores de forma medidos experimentalmente com aqueles calculados teoricamente. Este resultado comprova a origem destes picos como conectados a um caráter não senoidal da onda de propagação do ordenamento quadrupolar, se tratando de uma componente harmônica dos satélites 2τ . Verificamos também uma mudança de comportamento na fase ferromagnética onde a onda de propagação se torna acentuadamente mais "quadrada" do que na fase antiferromagnética helicoidal. Este resultado está de acordo com o modelo de ordenamento magnético onde existe a formação de pares de planos cristalinos amarrados às direções de fácil magnetização criando um ordenamento que não pode mais ser descrito por uma forma senoidal pura.

Utilizando a teoria ATS:

- colocamos as bases iniciais para uma interpretação qualitativa e quantitativa do fenômeno de inversão de fase dos picos satélites 2τ . Esta interpretação baseia-se no efeito de considerar o tensor de susceptibilidade anisotrópico para os satélites incomensuráveis da hélice quadrupolar estudada aqui. O ponto principal consistiu

em identificar que os sítios equivalentes para a célula unitária do holmio não são mais equivalentes sob a operação de simetria de plano de escorregamento (*glide plane*). Este efeito provoca então uma mudança nas condições de extinção dos picos satélites quadrupolares incomensuráveis. Esta interpretação deve ser levada mais a fundo mas foge do escopo desta tese. É interessante notar que estas medidas foram realizadas no regime não ressonante sendo possível quantificar os fatores de forma usando uma análise dos picos de difração. Os resultados apresentados para os picos ressonantes também podem ser interpretados como originários deste tipo de anisotropia. Certamente dados experimentais com mais detalhes possíveis de ser realizados em síncrotrons de terceira geração podem fornecer elementos muito interessantes para uma interpretação completa deste fenômeno.

- Quando comparamos os resultados obtidos para os satélites τ devido a estrutura magnética ou para os satélites τ não magnéticos que aparecem na fase ferromagnética cônica com a teoria ATS, percebemos que estes ordenamentos não produzem satélites proibidos devido aos planos de escorregamento. Para o ordenamento magnético, a estrutura magnética helicoidal do Ho, não possui simetria de plano de escorregamento. Com relação ao ordenamento ferromagnético observado na direção c , que aparece na fase ferromagnética cônica, eles seguem os picos de Bragg da estrutura cristalina, pois, apesar de possuírem a simetria de plano de escorregamento, os sítios atômicos referentes a esta operação são equivalentes.

Perspectivas

Holmio é um elemento de terra-rara que tem sido muito estudado por diversas técnicas macroscópicas, como susceptibilidade, dilatação térmica e resistividade, e pelas técnicas microscópicas como a difração de neutrons e raios-X, e ainda existem perguntas não respondidas que podem dar margem a novas propostas de pesquisa. Vamos propor alguns trabalhos, que foram inicialmente realizados em nossos experimentos mas que não foram acrescentados ao corpo deste trabalho, por necessitarem de mais medidas para se obter informações conclusivas a respeito de determinados fenômenos.

Desenvolvimento de uma teoria para a explicação das curvas obtidas com variação de energia próximas a borda L3.

Apesar de termos apresentado os gráficos relacionados a ressonância para os satélites quadrupolares 2τ tanto na fase antiferromagnética helicoidal quanto na fase ferromagnética cônica, a explicação dada para este fenômeno foi qualitativa. Um próximo passo para este trabalho será, desenvolver uma teoria para estes satélites na ressonância, para as duas fases magnéticas citadas, e compará-los com os resultados experimentais já obtidos.

Um estudo da ressonância para os satélites 4τ (fase antiferro e ferromagnética) e τ (fase ferromagnética) também poderá ser desenvolvido em trabalhos futuros. Para os 4τ , um estudo semelhante ao realizado para os satélites quadrupolares 2τ seria o de constatarmos se existiria a ressonância na borda L3 (se o satélites 4τ também podem ser considerados satélites do tipo ATS), e qual seria a natureza da transição eletrônica envolvida para este satélite na ressonância. Para os satélites τ na fase ferromagnética, seria interessante observar se existe a interferência entre eles e os satélites τ magnéticos na ressonância, e qual tipo de interferência seria observado.

Confirmação da natureza de reflexão ATS para picos proibidos observados.

Como apresentado no capítulo relacionado a teoria ATS, é possível observar reflexões proibidas em estruturas cristalinas que possuem como uma das operações de simetria planos de deslizamento (glide planes). Para o presente elemento, foram observados reflexões que segundo as regras de extinção para sua estrutura 197, não deveriam existir, como por exemplo as reflexões 30L, 11L e 22L com L=ímpar.

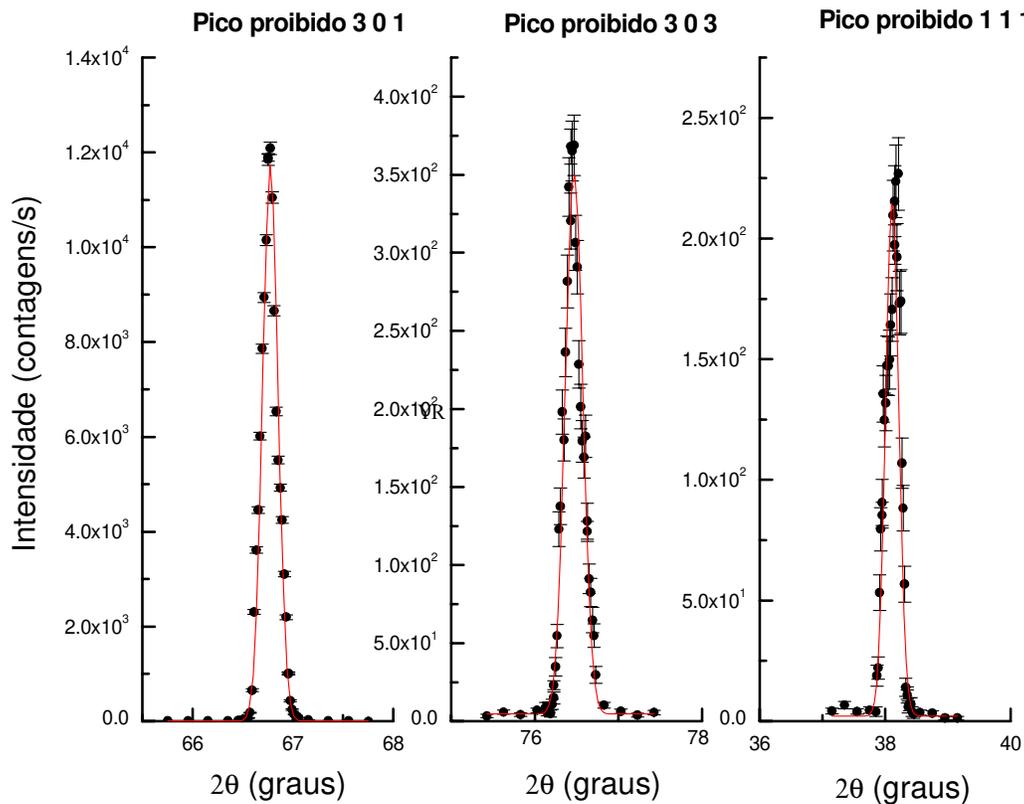


Figura P.1. Picos proibidos observados.

Estes resultados podem estar indicando o aparecimento de reflexões devido à teoria ATS como podem também ser resultantes de difração múltipla (reflexões de Renninger). Para solucionarmos a sua verdadeira origem são ainda necessários realizar dois tipos de medidas:

Varreduras azimutais: Estas varreduras consistem em rotacionar o cristal em torno da direção normal ao plano que se deseja analisar.

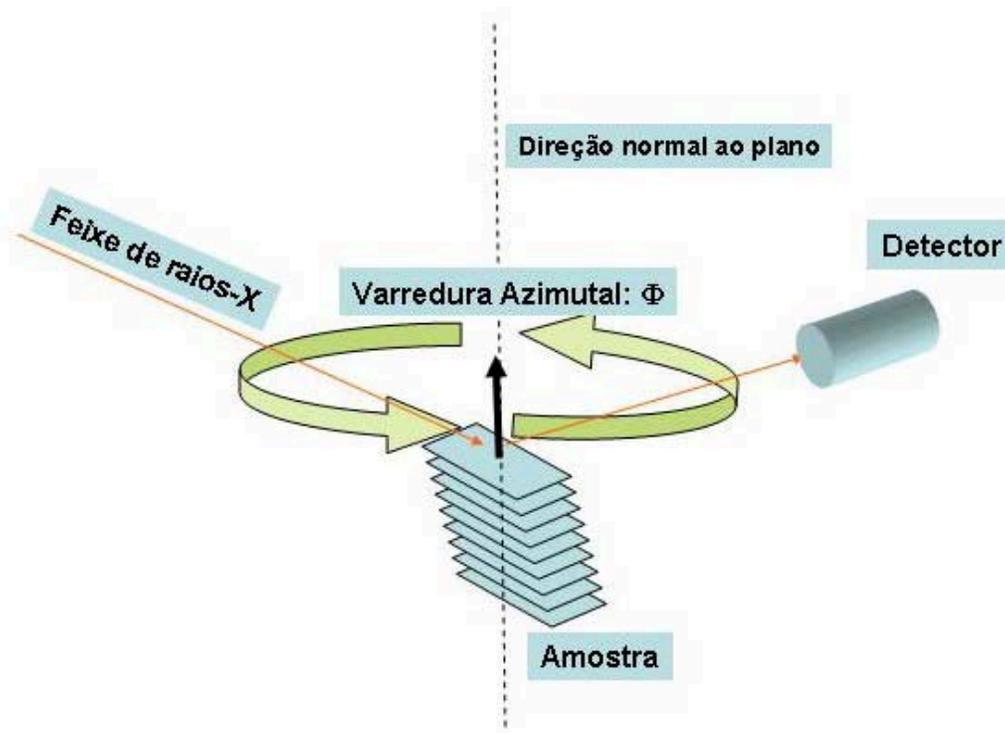


Figura P.2. Esquemático de uma varredura azimutal.

Medidas ressonantes: Como apresentado neste trabalho, as reflexões ATS são sensíveis a mudanças que ocorrem na vizinhança dos sítios atômicos, refletindo na intensidade destas reflexões (aumentando a intensidade). Se a intensidade destes picos sofre este aumento estaremos comprovando que estes picos são de origem ATS.

Estudo do comportamento dos parâmetros de rede utilizando técnica de raios-X

Alguns trabalhos que envolvem o estudo de dilatação térmica tem apresentado o comportamento dos parâmetros de rede em função da temperatura, onde são observadas as anomalias referentes a transições de fase magnéticas (Rhyne,1967). Neste trabalho foram estudadas superficialmente este comportamento com uma análise de alguns picos de Bragg, sendo que os resultados se assemelham muito aos existentes na literatura, comprovando que esta técnica também seria útil para o estudo deste comportamento. Nas figuras P.3. e P.4. apresentamos resultados preliminares realizados no decorrer deste trabalho.

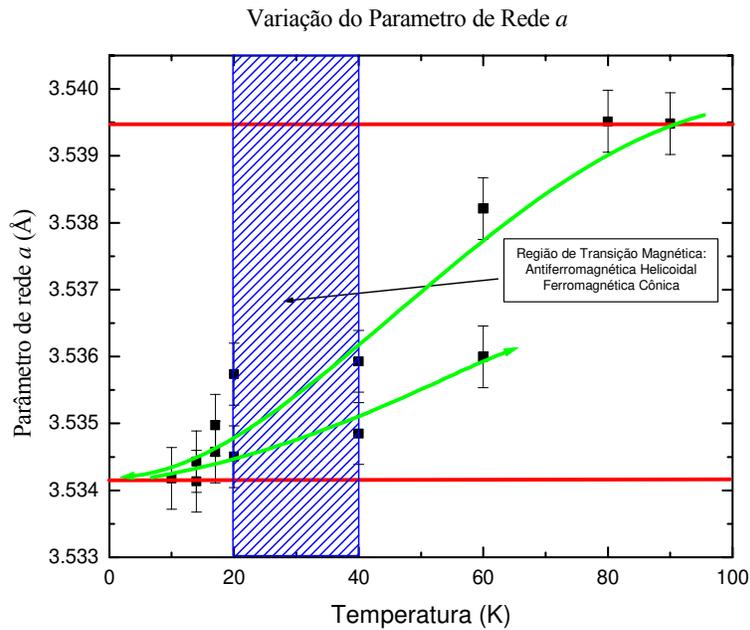


Figura P.3. Estudo preliminar utilizando picos de Bragg para a obtenção da variação do parâmetro de rede do Ho em função da temperatura: parâmetro a .

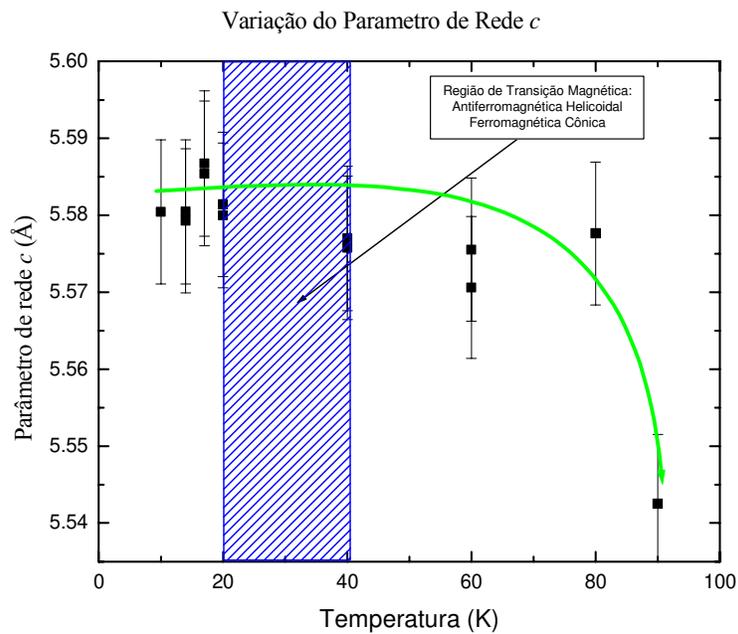


Figura P.4. Estudo preliminar utilizando picos de Bragg para a obtenção da variação do parâmetro de rede do Ho em função da temperatura: parâmetro c .

Um estudo mais detalhado poderia ser feito para observar se existe alguma anomalia nestes parâmetros de rede com variação de temperatura em transições comensuráveis-incomensuráveis citado na literatura.

Evidenciando transições de fase.

Como observado em diversos artigos na literatura, além das conhecidas transições de fase magnéticas, existe evidências de transições comensuráveis-incomensuráveis ocorrendo na fase antiferromagnética helicoidal. Neste estudo pode-se observar algumas anomalias acontecendo em temperaturas relacionadas a estes tipos de transições, como em medidas preliminares de intensidades integradas e comprimento de correlação de satélites magnéticos observado na direção 20L. Nas figuras P.5. e P.6. apresentamos algumas anomalias evidenciadas na faixa de temperatura de 100 K a 110K..

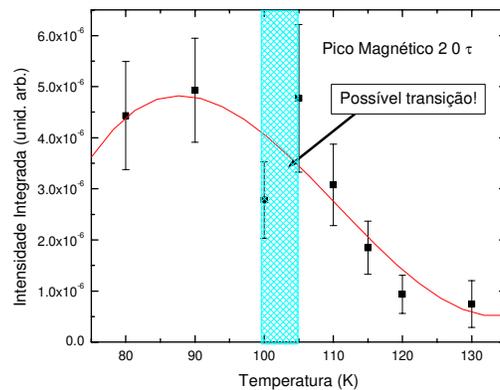


Figura P.5. Evidência de transição IC na faixa de temperatura de 100 K a 110 K.

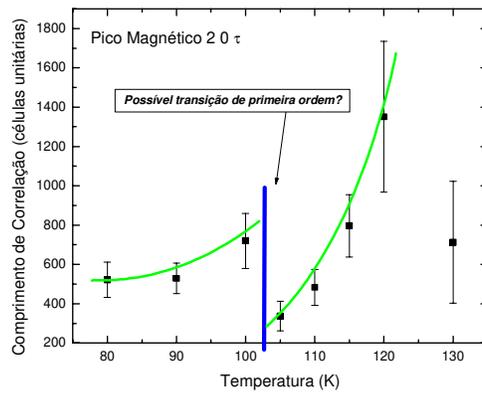


Figura P.6. Evidência de transição IC na faixa de temperatura de 100 K a 110 K observado em medida do comprimento de correlação.

Uma possível explicação para este fenômeno seja devido a interferências observadas entre satélites quadrupolares 2τ que ocorrem nesta faixa de temperatura e que apresentamos na figura P.7.

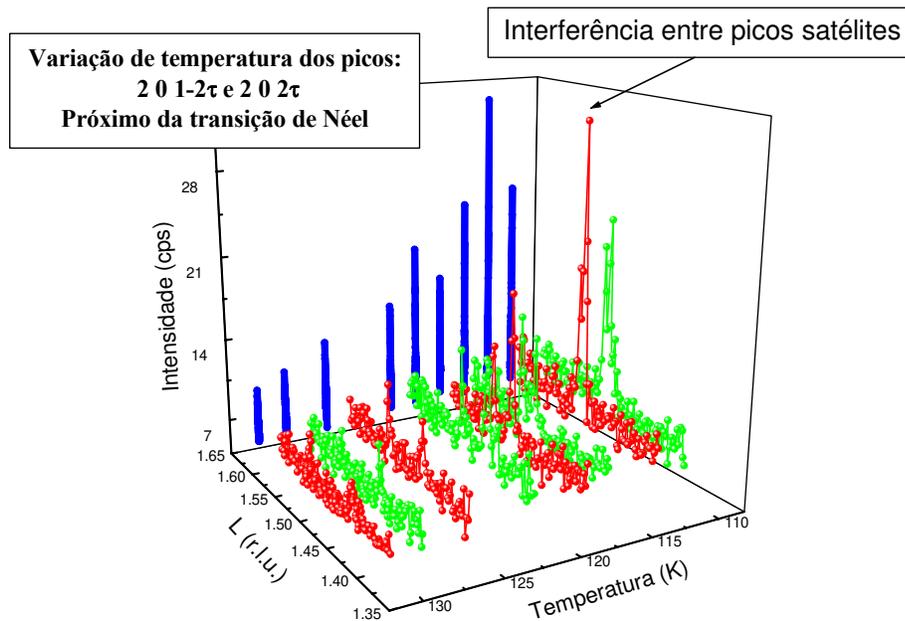


Figura P.7. Interferência observada entre dois satélites quadrupolares 2τ proximo a temperatura de Néel.

Uma continuidade para este trabalho será medir satélites quadrupolares 2τ com passos menores em temperatura (1 K ou menos), ao redor desta e das outras transições citadas no capítulo referente a propriedades físicas do Ho e verificar sua existência.

Histerese.

A questão da histerese também foi evidenciada neste trabalho como mostrado na figura P.8. e P.9.

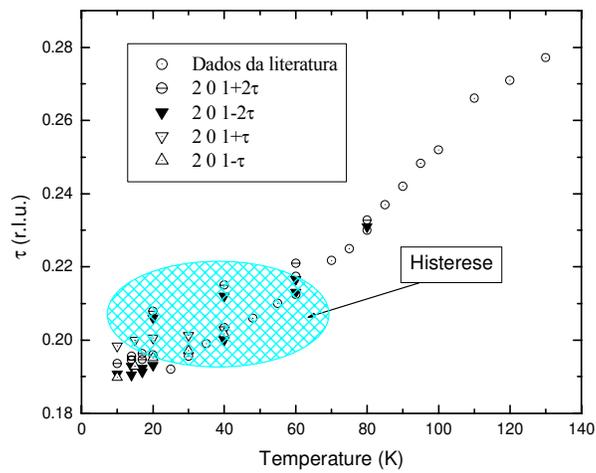


Figura P.8. Observação de histerese em torno da transição de Curie.

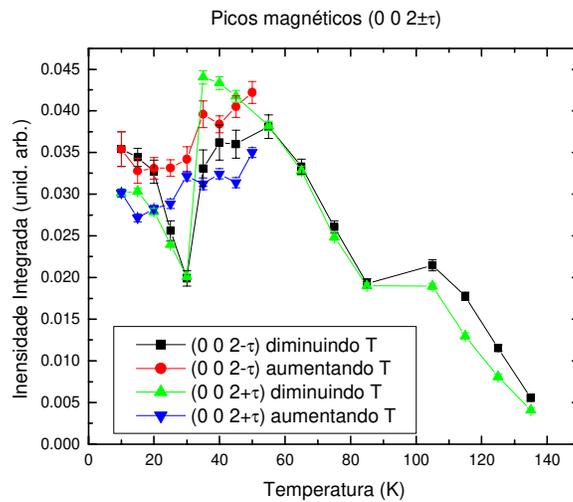


Figura P.9. Observação da histerese na intensidade integrada de satélites magnéticos observados na direção 00L.

Uma continuidade para este trabalho seria de refazer medidas com resolução em temperatura em torno desta fase ferromagnética e observar o comportamento dos vetores de onda da hélice, assim como intensidades integradas de satélites quadrupolares e comprimentos de correlação.

Estudo de expoentes críticos.

Estudo de intensidades integradas que envolvem variações de temperatura para a obtenção de expoentes críticos também poderia ser uma linha de pesquisa a ser explorada. Com os resultados obtidos neste trabalho, pudemos obter os seguintes resultados preliminares:

Perspectivas

Tabela P.1. Resultados preliminares para o expoente crítico β obtidos de satélites quadrupolares 2τ e magnético τ , comparados com dados da teoria e da literatura.

	β
Teoria O(4)	0.39
Teoria Quiral	0.25
Literatura (magnético) (Helgensen,1994)	0.37 ± 0.04
Experimento: Satélites 2 0 1+2τ	0.43 ± 0.08
Experimento: Satélites 2 0 2-2τ	0.44 ± 0.14
Experimento: Satélites 4 0 2-2τ	0.30 ± 0.09
Experimento: Satélites 1 1 1-2τ	0.65 ± 0.12
Experimento: Satélites 2 0 τ	0.30 ± 0.01

Os resultados parecem estar de acordo com o que foi observado na literatura, mas será necessário, para uma continuidade deste assunto, além de se realizar medidas com melhor resolução em temperatura, próximo a transição de Néel, fazê-lo nos 4 tipos de satélites quadrupolares 2τ citados no capítulo referente a utilização da técnica de raios-X ressonante em ordenamento quadrupolares.

Apendice 1: Séries de Farey e a escadaria diabólica.

Um interessante resultado relacionado ao estudo das fases estruturais do holmio é o curioso comportamento do vetor de onda da hélice em função da temperatura. Devido a transições de estados incomensuráveis-comensuráveis, observa-se diversos “patamares”, ou mesmo “degraus” no gráfico do vetor de onda versus temperatura, parecendo-se com uma escadaria irregular com regiões curvas e retas, denominada de escadaria diabólica incompleta. Este comportamento é relatado em diversos estudos realizados em uma gama de materiais com o tipo de transições de fases citados: materiais com superestruturas formados por ondas de densidades de cargas, spins, deformação ou mesmo ordenamentos de carga e orbitais cujo valor do vetor de propagação é próximo ao da rede cristalina.

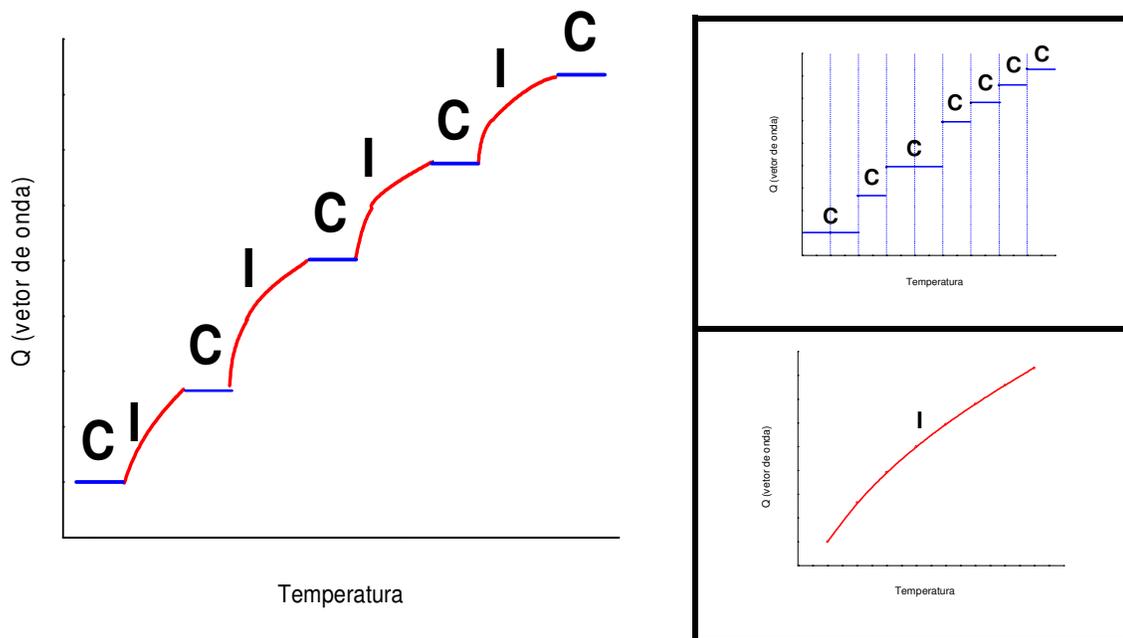


Figura A1 . 1 Esquemático de diagramas de fases comensuráveis, incomensuráveis e do tipo escadaria diabólica.

Apêndice 1: Séries de Farey e a escadaria diabólica

Os valores dos vetores de onda obtidos para o presente caso, possuem um comportamento que segue uma série matemática da teoria dos números denominada de série de Farey:

Frações ou séries de Farey:

Para um dado número fixo $n > 0$, deixemos todas as frações reduzidas com denominadores positivos $s \leq n$, que são todos os números racionais:

$$\frac{a}{b}, (a, b) = 1, 0 < b \leq n$$

serem arranjados em ordem crescente de magnitude; a sequência portanto obtida é conhecida como sequência de Farey pertencendo a n .

Alguns estudos mostram que os teoremas referentes a esta série, podem associar o comprimento de correlação do fenômeno observado (por exemplo, ordenamento magnético ou dos orbitais esféricos $4f$), a uma determinada série de Farey com um dado n , com a possibilidade ou não de se observar a comensurabilidade levando-se em conta a resolução do experimento.

Definição:

Se a/b e a'/b' são dois termos sucessivos na sequência de Farey pertencente a n , então $(a+a')/(b+b')$ é chamado de mediantes.

Teorema:

A mediante $(a+a')/(b+b')$ encontra-se entre a/b e a'/b' (e portanto não é um termo da sequência de Farey); sua distância de a/b e a'/b' é $1/(b(b+b'))$ e $1/(b'(b+b'))$, respectivamente.

Utilizando-se deste teorema, podemos observar que dentro da série de Farey existem regiões densas, ou seja, onde os números se encontram muito próximos uns dos outros, e outras regiões onde encontramos números completamente isolados. Estes números isolados (que podem ser encontrados calculando-se a média da separação entre eles)

Apêndice 1: Séries de Farey e a escadaria diabólica

estariam relacionados às regiões comensuráveis possíveis de serem observadas, dependendo da resolução experimental utilizada.

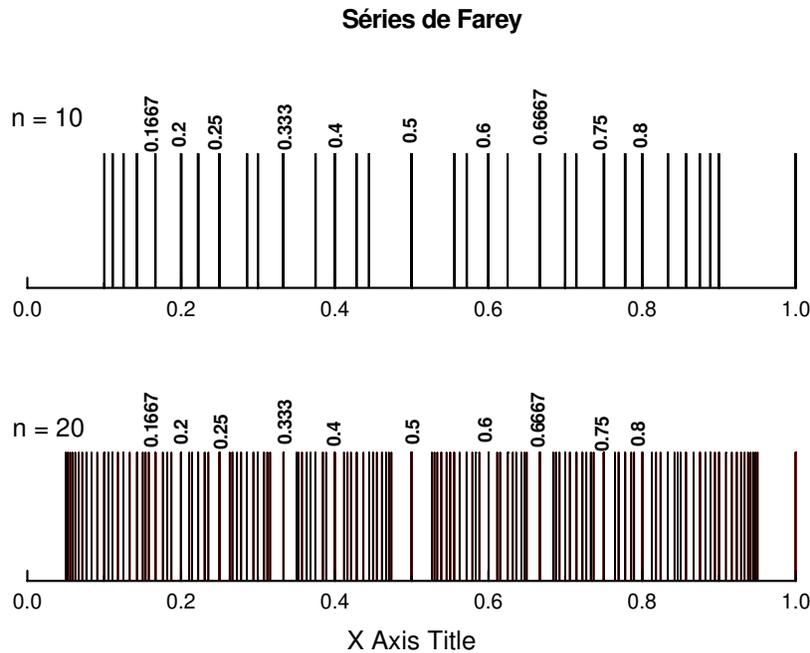


Figura A1.2 Séries de Farey para $n=10$ e $n=20$.

Para ilustrar esta constatação, consideremos, por exemplo, que a resolução experimental para as medidas realizadas com Ho nas mudanças do vetor de onda da hélice seja de 0,001 por kelvin e que a região comensurável ($1/4$) foi observada na faixa de 1.6K (esta faixa corresponderia, caso fosse observada alguma mudança no vetor de onda, a 0,0016, o que seria possível de se medir considerando-se a resolução do experimento). Isto está relacionado a uma série de Farey com $n=150$, cujo ponto ($1/4$) é um número isolado com o valor de separação média maior do que a resolução do experimento. Para a mesma transição, no caso de $n=500$, apesar de ($1/4$) ainda ser um ponto isolado, seu valor de separação média possui um valor menor do que a resolução utilizada, sendo, portanto, indetectável. Isto indica que para que esta transição não seja observada necessitamos uma perfeição cristalina maior do que 500 células unitárias.

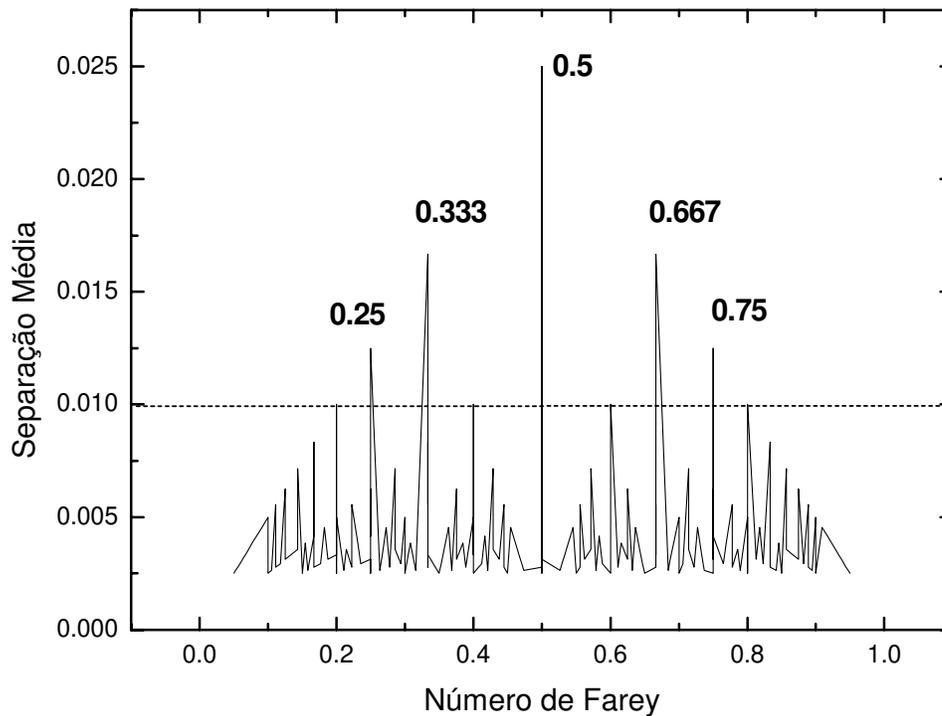


Figura A1.3 Separação média entre números consecutivos da série de Farey.

Uma explicação que relaciona os estados comensuráveis aos números da série de Farey pertencente a um determinado n diz que transições entre estados com vetores de onda próximos uns dos outros são fáceis, via qualquer mecanismo físico, de serem variados, enquanto que vetores de onda isolados são mais difíceis de serem alterados.

Apêndice2: Teoria do Campo

Médio

Desenvolvimento da teoria do momento magnético médio através da teoria de campo médio. Estes resultados auxiliam no entendimento do capítulo referente ao espalhamento de raios-X por multipolos elétricos.

Considerando que a hélice magnética formada pode ser descrita por um momento magnético espiral

$$\vec{M}(\vec{x}) = \langle M \rangle (\hat{x} \cos(\vec{\tau} \cdot \vec{x}) + \hat{y} \sin(\vec{\tau} \cdot \vec{y})) \quad (1.16)$$

que se propaga com um vetor de onda τ , onde $\langle M \rangle$ é a média térmica do momento magnético.

Para o cálculo da média termodinâmica $\langle M \rangle$ resolvemos a equação de campo médio para a espiral magnética:

$$\frac{2J+1}{2} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} \frac{3x}{(J+1)T}\right) - \frac{1}{2} \coth\left(\frac{1}{2J} \frac{3x}{(J+1)T}\right) = x \quad (1.17)$$

Na sequência apresentamos um gráfico do parâmetro de ordem como função da temperatura:

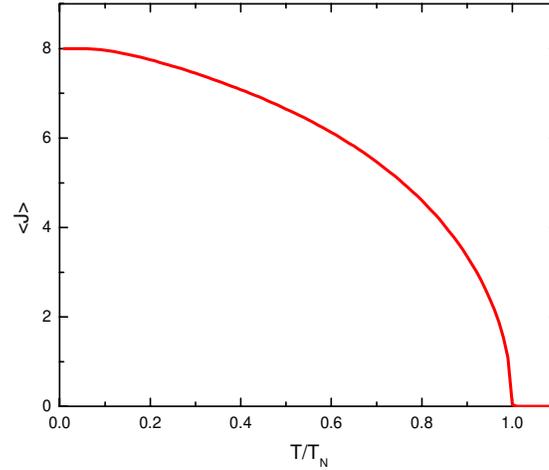


Figura 1. Parâmetro J em função da temperatura.

Este resultado será utilizado para achar o maior momento da média termodinâmica $\langle M_z^p \rangle$ que será utilizada nos cálculos subsequentes. Isto pode ser calculado como:

$$\langle M_z^p \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{M_z=-J}^J M_z^p e^{-E(M_z)T} \quad (1.18)$$

com a energia magnética da espiral sendo:

$$E(M_z) = -\frac{3T_N x}{J(J+1)} M_z \quad (1.19)$$

e a função de partição:

$$Z = \sum_{M=-J}^J e^{-E(M_z)T} = \frac{\sinh\left(\frac{3(2J+1)T_N x}{2J(J+1)}\right)}{\sinh\left(\frac{3T_N x}{2J(J+1)}\right)} \quad (1.20).$$

Podemos definir $\langle M_z^p \rangle$ como:

$$\langle M_z^p \rangle = \frac{\sinh\left(\frac{3x(T)}{2J(J+1)T}\right)}{\sinh\left(\frac{3(2J+1)x(T)}{2J(J+1)T}\right)} \sum_{M=-J}^J M^p e^{\frac{3Mx(T)}{J(J+1)T}} \quad (1.21)$$

Apêndice 3: Cálculo do fator de forma para $\chi=90^\circ$ ($L=0$)

A partir das equações apresentadas no capítulo referente ao espalhamento de raios-X por multipolos elétricos, podemos obter, para $L=0$ as componentes quadrupolares, octupolares e dodecapolares.

$$f_2(\kappa, S, T) = \frac{S^2}{2} \left(Q_0(\kappa, S) + \sum_{i=1}^3 Q_{2i}(\kappa, S) \langle M_z^{2i} \rangle \right) \quad (1.24)$$

onde

$$Q_0(\kappa, S) = \frac{(-5271552 \langle j_2(\kappa) \rangle - 3110400(-6 + 7S^2) \langle j_4(\kappa) \rangle - 6300000(16 - 48S^2 + 33S^4) \langle j_6(\kappa) \rangle)}{17571840} \quad (1.25)$$

$$Q_2(\kappa, S) = \frac{(219648 \langle j_2(\kappa) \rangle + 439200(-6 + 7S^2) \langle j_4(\kappa) \rangle + 1919750(16 - 48S^2 + 33S^4) \langle j_6(\kappa) \rangle)}{17571840} \quad (1.26)$$

$$Q_4(\kappa, S) = \frac{(-7200(-6 + 7S^2) \langle j_4(\kappa) \rangle - 83125(16 - 48S^2 + 33S^4) \langle j_6(\kappa) \rangle)}{17571840} \quad (1.27)$$

$$Q_6(\kappa, S) = \frac{(175(16 - 48S^2 + 33S^4) \langle j_6(\kappa) \rangle)}{3514368} \quad (1.28)$$

e

$$f_4(\kappa, S, T) = \frac{S^4}{2} \left(O_0(\kappa, S) + \sum_{i=1}^3 O_{2i}(\kappa, S) \langle M_z^{2i} \rangle \right) \quad (1.29)$$

onde

$$O_0(\kappa, S) = \frac{315(18 \langle j_4(\kappa) \rangle + 25(-10 + 11S^2) \langle j_6(\kappa) \rangle)}{18304} \quad (1.30)$$

$$O_2(\kappa, S) = \frac{35(732\langle j_4(\kappa) \rangle + 2194(-10 + 11S^2)\langle j_6(\kappa) \rangle)}{585728} \quad (1.31)$$

$$O_4(\kappa, S) = -\frac{35(12\langle j_4(\kappa) \rangle + 95(-10 + 11S^2)\langle j_6(\kappa) \rangle)}{585728} \quad (1.32)$$

$$O_6(\kappa, S) = -\frac{35((-10 + 11S^2)\langle j_6(\kappa) \rangle)}{585728} \quad (1.33)$$

$$f_6(\kappa, S, T) = \frac{S^2}{2} \left(D_0(\kappa, S) + \sum_{i=1}^3 D_{2i}(\kappa, S) \langle M_z^{2i} \rangle \right) \quad (1.34)$$

onde

$$D_0(\kappa, S) = -\frac{2625}{3328} \langle j_6(\kappa) \rangle \quad (1.35)$$

$$D_2(\kappa, S) = \frac{38395}{159744} \langle j_6(\kappa) \rangle \quad (1.36)$$

$$D_4(\kappa, S) = -\frac{3325}{319488} \langle j_6(\kappa) \rangle \quad (1.37)$$

$$D_6(\kappa, S) = \frac{35}{319488} \langle j_6(\kappa) \rangle \quad (1.38)$$

Referências:

Adachi H., Kawata H., Mizumaki M., Akao T., Sato M., Ikeda N., Tanaka Y., Miwa H. (2002). *Phys. Rev. Lett.* 89, 206401(4).

Akhavan M. Blackstead H. A. (1976). *Phys. Rev. B* 13, 1209-1215.

Ali N., Willis F., Steinitz M. O., Kahrizi M., Tindall D. A. (1989) *Phys. Rev. B* 40, 11414-11416.

Amara M., Galera R. M., Morin P., Berar J. F. (1998). *J. Phys.: Condens. Matter* 10, L743-L748.

Amara M., Morin P. (1995) *Phys. B* 205, 379-392.

Amara M., Morin P. (1998). *J. Alloys and Compounds* 275-277, 549-555.

Amara M., Morin P. (1998). *J. Phys.: Condens. Matter* 10, 9875-9888.

Bak P., von Boehm J. (1980). *Phys. Rev. B* 21, 5297-5308.

Barbara B., Gignoux D. Vettier C., *Lectures on Modern Magnetism* (Science Press Peijing and Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988).

Bates S., Patterson C., McIntyre G. J., Palmer S. B., Mayer A., Cowley R. A., Melville R. (1988). *J. Phys. C: Solid State Phys.* 21, 4125-4141.

Blume M, Gibbs D. (1988) *Phys. Rev. B* 37, 1779.

Blume M. (1985) *J. Appl. Phys.* 57, 3615.

Referências

- Blume M., Freeman A. J., Watson R. E. (1962) *J. of Chem. Phys.* 37, 1245-1253.
- Bodryakov V. Yu, Nikitin S. A. (1998) *J. Magn. Magn Mater.* 188,161-168.
- Bohr J., Gibbs D., Moncton D. E., D'Amico K. L. (1986). *Physica* 140A, 349-358.
- Brits G. H. F., du Plessis P. de V. (1988) *J. Phys. F: Met. Phys.* 18, 2659-2668.
- Busing W. R., Levy H. A. (1967) *Acta Cryst.* 22, 457-464.
- Cooper M. J., Stirling W. G. (1999) *Radiation Phys. And Chem.* 56, 85-99.
- Coqblin B., *The Electronic Structure of Rare-earth Metals and Alloys: the Magnetic Heavy Rare-earths* (Academic Press, New York, 1977)
- Cowley R. A., Bates S. (1988). *J. Phys. C: Solid State Phys.* 21, 4113-4124.
- Cowley R. A., Jehan D. A., McMorro D. F., McIntyre G. J. (1991) *Phys. Rev. Lett.* 11, 1521-1524.
- Dan'kov S. Y., Spichkin Yu. I., Tishin A. M. (1996) *J. Magn. Magn Mater.* 152,208-212.
- Darnell F. J. (1963) *Phys. Rev.* 130, 1825-1828.
- De Bergevin F., Brunel M. (1981) *Acta Cryst.* A37, 314.
- del Moral A.(1978) *J. Phys. F: Metal Phys.* 8, 671-677.
- Dmitrienko V. E. (1983). *Acta Cryst.* A 39, 29-35.

Referências

Dmitrienko V. E., Ovchinnikova E. N. (2001). *Acta Cryst. A* 57, 642-648.

Eisebitt S., Boske T., Rubensson J. E., Eberhardt W. (1993) *Phys. Rev. B* 47, 14103-14109.

Elliott R. J. (1961) *Phys. Rev.* 124, 346-353.

Elliott R. J., *Magnetic Properties of Rare Earth Metals* (Plenum Press, London, 1972).

Felcher G. P., Lander G. H., Arai T., Sinha S. K., Spedding F. H. (1976). *Phys. Rev. B* 13, 3034-3045.

Freeman A. J. (1959) *Phys. Rev.* 113, 169-175.

Gebhardt J. R., Baer R. A., Ali N. (1997) *J. Alloys and Compounds* 250, 655-658.

Gebhardt J. R., Ali N. (1998) *J. Appl. Phys.* 83, 6299-6301.

Gibbs D., Moncton D. E., D'Amico K. L., Bohr J., Grier B. H. (1985). *Phys. Rev. Lett.* 55, 234-237.

Gibbs D., Harshman D. R., Isaacs E. D., McWhan D. B., Mills D., Vettier C. (1988). *Phys. Rev. Lett.* 61, 1241-1244.

Gibbs D., Gruebel G., Harshman D. R., Isaacs E. D., McWhan D. B., Mills D., Vettier C. (1988). *Phys. Rev. B* 43, 5663-5681.

Hannon J. P., Trammell G. T., Blume M., Gibbs D. (1988). *Phys. Rev. Lett.* 61, 1245-1248.

Hannon J. P., Trammell G. T., Blume M., Gibbs D. (1989). *Hyperfine Interactions* 50, 477-480.

Referências

Hardy G. H., Wright E. M., An Introduction to the Theory of Numbers (Clarendon Press, Oxford, 1945) p 23.

Helgesen G., Hill J. P., Thurston T. R., Gibbs D. (1995). Phys. Rev. B 52, 9446-9454.

Hirota K., Oumi N., Matsumura T., Nakao H., Wakabayashi Y., Murakami Y., Endoh Y. (2000). Phys. Rev. Lett. 84, 2706-2709.

Jayasuriya K. D., Campbell S. J., Stewart A. M. (1985) J. Phys. F: Met. Phys. 15, 225-239.

Jensen J., Mackintosh A. R. (1990) Phys. Rev. Lett. 64, 2699-2702.

Jensen J. (1996). Phys. Rev. B 54, 4021-4032.

Keating D. T. (1969). Phys. Rev. 178, 732-742.

Klein O., Nishina Y. (1929) Zeit. Phys. 52, 853.

Koehler W. C. (1961) Acta Cryst. 14, 535-536.

Koehler W. C. (1965) J. Appl. Phys. 36, 1078-1087.

Koehler W. C., Cable J. W., Child H. R., Wilkinson M. K., Wollan E. O. (1967). Phys. Rev. 158, 450-461.

Koehler W. C., Cable J. W., Wilkinson M. K., Wollan E. O. (1967). Phys. Rev. 151, 414-424.

Kokubun J., Ishida K. Dmitrienko V. E. (1998). J. Phys. Soc. Japan 67, 1291-1295.

Referências

Krivosheev I. A., Nezhivoi A. A., Nikolskii B. A., Ponomarev A. N. Duginov V. N., Olshevskii V. G., Pomyyakushin V. Yu (1997) JETP Lett. 65, 81-85.

Lander G. H., Stirling W. G., Langridge S., Gibbs D. (1995) J. Magn. Magn Mater. 140-144, 1349-1352.

Lander G. H. (1997) J. Alloys and Compounds 250, 544-551.

Lander G. H. (2002) J. Magn. Magn Mater. 242-245,3-8.

Langridge S., Lander G. H., Bernhoeft N., Stunault A., Vettier C., Grubel G., Sutter C., de Bergevin F., Nuttall W. J., Stirling W. G., Mattenberger K., Vogt O. (1997) Phys. Rev. B 55, 6392-6398.

Larsen C. C., Jensen J., Mackintosh A. R. (1987) Phys. Rev. Lett. 59, 712-715.

Laundy D. (1999) Radiation Phys. And Chem. 56, 151-158.

Lebech B., Magnetic Neutron Diffraction, pá., 58. (A. Furrer, World Scientific, Singapore, 1995).

Link P., Gukasov A., Mignot J. M., Matsumura T., Suzuki T. (1998) Phys. Rev. Lett. 80, 4779-4782.

Matsumura T., Oumi N., Hirota K., Nakao H., Murakami Y., Wakabayashi Y., Arima T., Ishibara S., Endoh Y. (2002) Phys. Rev. B 65, 094420-1

McMorrow D. F., McEwen K. A., Steigenberger U., Ronnow H. M., Yakhou F. (2001). Phys. Rev. Lett. 87, 057201-1(4).

McWhan D. B. (1998) J. Alloys and Compounds 271-273, 408-413.

Referências

- Moncton D. E., Gibbs D., Bohr J. (1986). Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. A246, 839-844.
- Murakami Y., Kawada H., Kawata H., Tanaka M., Arima T., Morimoto Y. Tokura Y. (1998) Phys. Rev. Lett. 80, 1932-1935.
- Nagano T., Kokubun J., Yazawa I., Kurasawa T., Kuribayashi M., Tsuji E., Sasaki S., Mori T., Kishimoto S., Murakami Y. (1996)) J. Phys. Soc. Jpn. 65, 3060-3067.
- Nagao T., Igarashi J. (2001) J. Phys. Soc. Jpn. 70, 2892-2895.
- Nakao H., Magishi K., Wakabayashi Y., Murakami Y., Koyama K., Hirota K., Endoh Y., Kunii S.(2001) J. Phys. Soc. Jpn. 70, 1857-1860.
- Nellis W. J., Legvold S. (1969) Phys. Rev. 180, 581-590.
- Nicklow R. M., Wakabayashi N., Vijayaraghavan P. R. (1971) Phys. Rev. B 3, 1229-1234.
- Nikolaev A. V., Michel K. H. (2001) Phys. Rev. B 63, 104105-1(10)
- Noakes D. R., Tindall D. A., Steinitz M. O., Ali N. (1990) J. Appl. Phys. 67, 5274-5276.
- Ohoyama K., Yamauchi H., Tobo A., Onodera H., Kadowaki H., Yamaguchi Y. (2000)) J. Phys. Soc. Jpn. 69, 3401-3407.
- Ohsumi H., Tajima K. (1998) J. Magn. Magn Mater. 177-181,1151-1152.
- Ohsumi H. (2002). J. Phys. Soc. Japan 71, 1732-1739.
- Ovchinnikova E. N., Dmitrienko V. E. (2000) Acta Cryst. A56, 2-10.

Referências

- Ovchinnikova E. N., Dmitrienko V. E. (1999). *J. Alloys Compounds* 286, 236-240.
- Ovchinnikova E. N., Dmitrienko V. E. (2000). *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* 448, 216-221.
- Paixão J. A., Detlefs C., Longfield M. J., Caciuffo R., Santini P., Bernhoeft N., Rebizant J., Lander G. H. (2002) *Phys. Rev. Lett.* 89, 187202-1(4).
- Patterson C., MacMorrow D. F., Godfrin H., Causen K. N. Lebeck B. (1990) *J. Phys.: Condens. Matter* 2, 3421-3425.
- Pechan M. J., Stassis C. (1984) *J. Appl. Phys.* 55, 1900.
- Platzman P. M., Tzoar N. (1970) *Phys. Rev. B* 2, 3556-3559.
- Plakhty V. P., Scweika W., Bruckel Th., Kulda J., Gavrilov S. V., Regnault L. P., Visser D. (2001) *Phys. Rev. B* 64, 100402-1(4).
- Plumer M. L. (1991) *Phys. Rev. B* 44, 12376-12381.
- Ponomarev A. N., Ivanter I. G., Krivosheev I. A., Nezhivoy A. A., Nikolsky B. A., Duginov V. N., Gritsaj K. I., Olshevsky V. G., Herlach D., Pomjakushin V. Yu., Zimmermann U. (2000) *Physica B* 289-290, 236-239.
- Rhyne J. J., Legvold S., Rodine E. T. (1967) *Phys. Rev.* 154, 266-269.
- Rosen M (1968) *Phys. Rev.* 174, 504-514.
- Sakai O., Shiina R., Shiba H., Thalmeier P. (1997) *J. Phys. Soc. Jpn.* 66, 3005-3007.

Referências

Sakakibara T., Tayama T., Tnya K., Yokoyama M., Amitsuka H., Aoki D., Oonuki Y., Kletowski Z., Kunii S. (2002) *J. Phys. Chem. Os Solids* 63, 1147-1153.

Schreier E., Ekstrom M., Hartmann O., Wappling R., Kalvius G. M., Burghart F. J., Henneberger S., Marelius A., Kratzer A.,(2000) *Physica B* 289-290, 240-243

Schreier E., Ekstrom M., Hartmann O., Wappling R., Kalvius G. M., Burghart F. J., Kratzer A., Asch L., Litterst F. J. (2000) *Physica B* 289-290, 244-247

Schneider R., Chatterji T., Hoffmann J. U., Hohlwein D. (2000) *Physica B* 276-278, 610-611.

Sherrington D. (1972). *Phys. Rev. Lett.* 28, 364-367.

Sherrington D. (1973). *J. Phys. C. Solid State Phys.* 6, 1037-1053.

Shimada H., Onodera H., Yamauchi H., Tobo A., Ohoyama K., Yamaguchi Y. (2001)) *J. Phys. Soc. Jpn.* 70, 1705-1714.

Simpson J. A., McMorrow D. F., Cowley R. A., Jehan D. A. (1995) *J. Magn. Magn Mater.* 140-144,751-752.

Simpson J. A., McMorrow D. F., Cowley R. A., Jehan D. A. (1995) *Phys. Rev. B* 51, 16073-16082.

Singh R. L. (1977) *Phys. Rev. B* 15, 4174-4179.

Southern B. W., Sherrington D. (1974) *J. Phys. F: Metal Phys.* 4, 1755-1768.

Steinitz M. O., Kahrizi M., Tindall D. A., Astrom H. U., Benediktsson G.(1987) *Phys. Rev. B* 35, 8747-8748.

Referências

- Steinitz M. O., Kahrizi M., Tindall D. A. (1987) *Phys. Rev. B* 36, 783-784.
- Steinitz M. O., Kahrizi M., Tindall D. A., Ali N. (1989). *Phys. Rev. B* 40, 763-764.
- Steinitz. M. O., Tindall D. A., Adams C. P. (1995) *J. Magn. Magn Mater.* 140-144,759-760 .
- Stevens K. W. H. (1952) *Proc. Phys. Soc. London Sect. A* 65, 209-215.
- Stewart A. M., Collocott S. J. (1989) *J. Phys.: Condens. Matter* 1, 677-682.
- Stirling W. G., Cooper M. J. (1999) *J. Magn. Magn Mater.* 200,755-773.
- Strandburg D. L., Legvold S., Spedding F. H. (1962) *Phys. Rev.* 127, 2046-2051.
- Tajima K., Ohsumi H., Kida Y., Hayashi K. (2000). *J. Alloys Compounds* 303-304. 276-279.
- Tanaka Y., Inami T., Nakamura T., Yamauchi H., Onodera H., Ohoyama K., Yamaguchi Y. (1999). *J. Phys.: Condens. Matter* 11, L505-L511.
- Tayama T., Sakakibara T., Kitami K., Yokoyama M., Tenya K., Amitsuka H., Aoki. D, Oonuki Y., Kletowski Z. (2001) *J. Phys. Soc. Jpn.* 70, 248-258.
- Taylor K. N. R., Darby M. I., *Physics of Rare Earth Solids* (Chapman and Hall Ltd, 1972).
- Templeton D. H., Templeton L. K. (1986) *Acta Cryst.* A42, 478-481.
- Templeton D. H., Templeton L. K. (1988) *J. Appl. Cryst.* 21, 151-153.

Referências

Templeton D. H., Handbook on Synchrotron Radiation, vol. 3 (Elsevier Science Publishers B. V., 1991) p. 201.

Templeton D. H. (1998). Acta Cryst. A54, 158-162.

Thurston T. R., Helgesen G., Hill J. P., Gibbs D., Gaulin B. D., Simpson P. J. (1994). Phys. Rev. B 49, 15730-15744.

Tindall D. A., Steinitz M. O., Plumer M. L., (1977) J. Phys. F: Metal Phys. 7, L263-L266.

Tindall D. A., Steinitz M. O., Kahrizi M., Noakes D. R., Ali N. (1991) J. Appl. Phys. 69, 5691-5693.

Tindall D. A., Steinitz M. O., Holden T. M. (1992) J. Phys. Condens. Matter 4, 9927-9930.

Tindall D. A., Steinitz M. O., Holden T. M. (1993) Phys. Rev. B 47, 5463-5464.

Tindall D. A., Adams C. P., Steinitz M. O., Holden T. M. (1993) J. Appl. Phys. 73, 6543-6545.

Tindall D. A., Adams C. P., Steinitz M. O., Holden T. M. (1994) J. Appl. Phys. 75, 6318-6320.

Tindall D. A., Adams C. P., Steinitz M. O., Holden T. M. (1994) J. Appl. Phys. 76, 6229-6231.

Tobo A., Onodera H., Yamauchi H., Ohoyama K., Yamaguchi Y. (2000). RIKEN Rev. 27, 51-53.

Troger L., Arvanitis D., Baberschke K., Michaelis H., Grimm, Zschech E. (1992) Phys. Rev. B 46, 3283-3289.

Referências

Uimin G. (1997) Phys. Rev. B 55, 8267-8279.

Vaillant F. (1977) Acta Cryst. A33, 967-970.

Venter A. M., du Plessis P. de V., Eloff G. A., Fawcett E. (1990) J. Phys. Condens. Matter 2, 1363-1366.

Venter A. M., du Plessis P. de V. (1995) J. Magn. Magn Mater. 140-144,757-758.

Vettier C. (2001). J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 117-118, 113-128.

Vettier C. (2001). J. Magn. Magn Mater. 226-230,1053-1057.

Wang J., Belanger D. P., Gaulin B. D. (1991) Phys. Rev. Lett. 66, 3195-3198.

Westfahl, H. (2003) comunicação particular

Willis F., Ali N., Steinitz M. O., Kahrizi M., Tindall D. A. (1990) J. Appl. Phys. 67, 5277-5279.

Warren B. E., X-Ray Diffraction. (Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Massachusetts, 1969).

Yamauchi H., Onodera H., Ohashi M., Ohoyama K., Onimaru K., Kosaka M., Tamaguchi (1999) J. Phys. Chem. Of Solids 60, 1217-1220.

Yamauchi H., Onodera H., Ohoyama K., Onimaru T., Kosaka M., Ohashi M., Yamaguchi Y. (1999) J. Phys. Soc. Jpn. 68, 2057-2066.

Referências

Yamauchi H., Onodera H., Ohoyama K., Yamaguchi Y. (2000) *Physica B* 281&282, 591-592

Yamauchi H., Onodera H., Kaneko K., Tobo A., Ohoyama K., Yamaguchi Y. (2001) *J. Magn. Magn Mater.* 226-230,1134-1136.