

Universidade Federal de São Carlos

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Física

Diagrama de Fases Magnéticas e Transição de Fase Quântica em ligas de Cr-Ti

André Luiz Soares Varela

Orientador: Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos obrigatórios para a obtenção do título de Mestre em Física.

São Carlos
Março de 2009

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

V293df

Varella, André Luiz Soares.

Diagrama de fases magnéticas e transição de fase
quântica em ligas de Cr-Ti / André Luiz Soares Varella. --
São Carlos : UFSCar, 2009.
75 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2009.

1. Propriedades magnéticas. 2. Antiferromagnetismo. 3.
Cromo. 4. Ondas de densidade de Spin. 5. Transição de
fase quântica. Título.

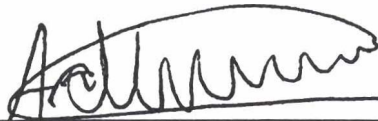
CDD: 538.3 (20^a)

André Luiz Soares Varella

Dissertação de **Mestrado** submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em: 30 de Março de 2009

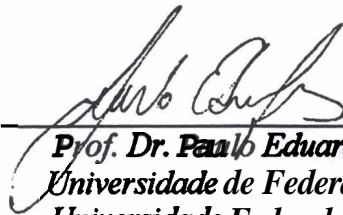
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos – DF



Prof. Dr. Paulo Cesar de Camargo
Universidade Federal do Paraná - DF



Prof. Dr. Paulo Eduardo Fornasari Farinas
Universidade Federal de São Carlos – DF
Universidade Federal do Rio de Janeiro - IF

Dedico este trabalho à Débora,
minha esposa.

Agradecimentos

A todos que contribuíram para que este trabalho se concretizasse, seja na orientação, apoio, na companhia, amizade ou na convivência. Fica aqui registrado o meu sincero “Muito Obrigado”...

- Ao Prof. Adilson Jesus Ap. de Oliveira, pela orientação, que se estende desde a iniciação científica de forma muito profissional, competente e ao mesmo tempo muito amigável, pela confiança em mim depositada e por proporcionar todas as condições para o trabalho se realizasse da melhor forma possível.

- Ao Prof. Wilson Aires Ortiz pela amizade, pelo exemplo de profissionalismo e zelo pelo GSM.

- Aos técnicos Cláudio Raffa e Ortega, que sempre estiveram dispostos a solucionar os problemas mecânicos e/ou criogênicos e principalmente pela amizade conquistada nestes anos.

- A todos os membros do GSM, colegas de laboratório e amigos. Pedro Schio, César, João Roberto, Alexandre, Alonso, Fernando, Colauto, Zad, Juliana, Ana, Varalda e Paulo.

- Aos meus amigos de sempre Orlando, Camila e Thiago.

- A Capes, pela bolsa de mestrado concedida e ao CNPq e Fapesp pelo apoio financeiro no que se refere ao laboratório.

- Aos meus pais, Adilson e Maria, que sempre estiveram presentes e preocupados, pela educação que me deram e pelo modelo que são em minha vida.

- Aos meus irmãos Luís e Paulo e outros familiares que estiveram comigo, não esquecendo de citar meu tio Guido, minha vó Tiana e os que se foram, mas continuarão sempre comigo... vó Celeste, vô Eduardo e Digo.

- E principalmente à minha mulher, Débora, com quem compartilho minha vida com muito amor... sempre presente em todos os momentos.

Resumo

Neste trabalho realizamos um estudo sobre as propriedades magnéticas das ligas de Cr-Ti com baixas concentrações de Ti. As amostras foram preparadas por fusão de grânulos de Cr e Ti de alta pureza em forno a arco voltaico. O diagrama de fases magnéticas foi determinado a partir das temperaturas de transição obtidas por medidas de resistividade elétrica e suscetibilidade magnética, delimitando as fronteiras entre as fases antiferromagnéticas de polarização de SDW (*“spin density waves”*) transversal e longitudinal e a fase paramagnética. Observamos que o Modelo de Banda Rígida é válido apenas para concentrações inferiores a 1,5%Ti, acima da qual possivelmente há uma transição de fase estrutural, que pode explicar o desaparecimento da fase antiferromagnética.

A partir de anomalias observadas em medidas de razão de resistividade elétrica, suscetibilidade magnética e efeito Hall em baixas temperaturas, concluímos que a liga apresenta uma Transição de Fase Quântica, com um ponto crítico quântico em 1,2% Ti.

Abstract

In this work we present the results of characterization of Cr-Ti alloys with small quantities of Ti. The samples were prepared in a melting arc furnace, using high purity Cr and Ti. The magnetic phase diagram was determined from critical temperatures obtained by electrical resistivity and DC magnetic susceptibility measurements, delimiting the boundaries between the transverse and longitudinal SDW (Spin Density Wave) and paramagnetic phases. We have observed that the Band Rigid Model is valid only for concentrations below 1.5%Ti. Above this concentration, a possible structural phase transition explains the disappearance of antiferromagnetic phase.

From the observation of anomalies in resistivity ratio, magnetic susceptibility and Hall effect measurements at low temperature, we have concluded that the system exhibits a quantum critical point in 1.2%Ti.

Índice de Figuras

- *Figura 1:* Comportamento das propriedades físicas do Cr no entorno da Transição de Néel: expansão térmica α , resistividade elétrica ρ/ρ_{273} , calor específico c_p e poder termoelétrico S (Fawcett, 1988).....6

- *Figura 2:* Difratoograma de nêutrons obtido por Shull e Wilkinson em uma amostra de cromo na forma de pó. O pico em (1,0,0) é atribuído à difração gerada pela rede antiferromagnética.....7

- *Figura 3:* Difratoograma de nêutrons para amostra de Cr em diversas temperaturas. O pico em (1,0,0) é composto por 3 picos: o central é gerado pelo segundo harmônico do comprimento de onda de nêutrons e os dois picos satélites são difratados pela rede antiferromagnética do Cr e apresentam dependência com a temperatura, desaparecendo para $T=45^\circ\text{C}$ (Bykov, 1959).....8

- *Figura 4:* Representação esquemática da SDW com relação aos pontos da rede recíproca.....9

- *Figura 5:* (a) Superfície de Fermi calculada para o cromo. (b) Seção transversal das superfícies de elétrons e buracos (centradas em Γ e H respectivamente) reponsáveis pela formação do estado SDW do cromo. (Rotenberg at. Al, 2005).....11

- *Figura 6:* Projeção bi-dimensional da superfície de Fermi do Cromo, mostrando os octaedros de elétrons e buracos centrados respectivamente em Γ e H. Em N são apresentados as elipses de buracos e na linha que liga Γ e H entre as duas

estruturas maiores temos as esferas de elétrons. Os dois vetores \mathbf{Q}_{\pm} são os vetores de “nesting” das superfícies de Fermi (Fishman, 2001).....12

- *Figura 7:* Energia em função do vetor de onda k para os elétrons devido à ordem antiferromagnética, que abre novos *gaps* na estrutura de banda.....13

- *Figura 8:* Suscetibilidade Magnética χ_{DC} em função da temperatura de um monocristal de Cr puro. O campo magnético aplicado foi de 500 Oe paralelo a direção (100). As setas indicam T_{SF} e T_N (de Oliveira et al., 2006).....15

- *Figura 9:* Transição de Néel em medidas de resistividade em função da temperatura para amostra de Cr resfriada na presença de campo magnético (Trego, 1968).....16

- *Figura 10:* Temperaturas críticas em função da concentração de V. O Diagrama mostra as fases P, AF_1 e AF_2 (de Oliveira et. al, 1995).....17

- *Figura 11:* Diagrama esquemático das superfícies de elétrons e buracos do Cr, representando a variação do vetor de onda Q de acordo com a modificação da relação elétron/átomo com a introdução de dopantes.....18

- *Figura 12:* Forno a arco voltaico utilizado na preparação de ligas de Cr no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo. A região de trabalho é composta de uma câmara de vidro interligada a um sistema de vácuo, à fonte de corrente, cadinho de cobre e sistema de refrigeração de cadinho. O sistema conta ainda com controle da injeção de argônio.....22

- *Figura 13:* Serra circular diamantada utilizada para o corte das amostras de Cr-Ti. A possibilidade de obtenção de faces paralelas é um fator de importância

para determinação da área de secção transversal das amostras, dado importante para o cálculo dos valores de resistividade elétrica.....	24
- <i>Figura 14:</i> Estação experimental PPMS (<i>Physical Properties Measurements System</i>), modelo 6000, fabricada pela <i>Quantum Design</i>	26
- <i>Figura 15:</i> Sistema utilizado em conjunto com o “ <i>puck</i> ” para fixação e obtenção de contatos elétricos nas amostras no método de quatro terminais. Os contatos são feitos a partir de eletrodos em forma de agulhas, pressionados contra as amostras.....	27
- <i>Figura 16:</i> Sistema de medidas utilizando-se os métodos de quatro ou cinco terminais, onde neste último podemos controlar um potenciômetro para minimizar o efeito resistivo na medida de efeito Hall, presente no caso de quatro terminais.....	28
- <i>Figura 17:</i> Magnetômetro modelo MPMS-5S – <i>Quantum Design</i> com sensor SQUID utilizado para as médias de suscetibilidade magnética DC nas ligas de Cr-Ti.....	30
- <i>Figura 18:</i> Diagrama esquemático de um magnetômetro de extração composto por um gradiômetro de segunda ordem.....	30
- <i>Figura 19:</i> Resistividade elétrica como função da temperatura para amostra de Cr puro. O “inset” apresenta a derivada da resistividade como função da temperatura. Ao valor de mínimo apresentado associa-se $T_N = 310,7K$	34
- <i>Figura 20:</i> Resistividade elétrica como função da temperatura para amostras Cr x at.%Ti ($x = 0,23; 0,5; 0,7; 0,9$). O “inset” apresenta a derivada da resistividade como função da temperatura. Ao valor de mínimo apresentado associa-se $T_N = 278,6K; 239,5K; 189,7K; 157,7K$ respectivamente.....	35

- *Figura 21:* Resistividade elétrica como função da temperatura para amostras Cr x at.%Ti ($x = 1,0; 1,1; 1,2$). O “inset” apresenta a derivada da resistividade como função da temperatura. Ao valor de mínimo apresentado associa-se $T_N = 145,5K; 127,6K; 103,6K$ respectivamente.....36

- *Figura 22:* Resistividade elétrica em função da temperatura para amostras Cr x at.%Ti ($x = 1,5; 1,8; 3,1; 4,99; 10,2$). Conjunto de amostras que não apresentam transição de Néel.....37

- *Figura 23:* Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de diferentes campos magnéticos para a amostra Cr 0,23 at.%Ti. Detalhe para a transição “spin-flip” $T_{SF}=75K$ e para $T_N=278,6K$. O inset apresenta a derivada da suscetibilidade como função da temperatura. Ao valor de máximo apresentado associa-se $T_N=278K$38

- *Figura 24:* Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de campo magnético de 10KOe para amostra Cr 0,5 at.%Ti nos procedimentos ZFC e FC. O inset apresenta a derivada da suscetibilidade como função da temperatura. Ao valor de máximo apresentado associa-se $T_N=240K$40

- *Figura 25:* Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de campo magnético de 10KOe para amostra Cr 0,7 at.%Ti nos procedimentos ZFC e FC. O inset apresenta a derivada da suscetibilidade como função da temperatura. Ao valor de máximo apresentado associa-se $T_N=190K$40

- *Figura 26:* Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de campo magnético de 10KOe para amostra Cr 0,9 at.%Ti no procedimento ZFC. O inset apresenta a derivada da suscetibilidade como função da temperatura. Ao valor de máximo apresentado associa-se $T_N=157K$41

- *Figura 27:* Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de campo magnético de 10KOe para amostra *Cr 1,0 at.%Ti* nos procedimentos ZFC e FC. O inset apresenta a derivada da suscetibilidade como função da temperatura. Ao valor de máximo apresentado associa-se $T_N=146K$41

- *Figura 28:* Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de campo magnético de 10KOe para amostra *Cr 1,1 at.%Ti* nos procedimentos ZFC e FC. O inset apresenta a derivada da suscetibilidade como função da temperatura. Ao valor de máximo apresentado associa-se $T_N=128K$42

- *Figura 29:* Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de campo magnético de 10KOe para amostra *Cr 1,2 at.%Ti* no procedimento ZFC. O inset apresenta a derivada da suscetibilidade como função da temperatura. Ao valor de máximo apresentado associa-se $T_N=108K$42

- *Figura 30:* Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de campo magnético de 10KOe para amostra *Cr 1,5 at.%Ti* nos procedimentos ZFC e FC.....43

- *Figura 31:* Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de campo magnético de 10KOe para amostra *Cr 10,2 at.%Ti* nos procedimentos ZFC e FC.....43

- *Figura 32:* Diagrama de fases magnéticas de Cr-Ti. Temperaturas de transição em função da concentração de Ti, mostrando as fases AF_1 , AF_2 e P. A região hachurada representa a indeterminação de uma fronteira, devido à ausência de pontos experimentais nesta região. As barras de erro não são observadas pois são menores que os pontos.....45

- *Figura 33:* Decaimento de T_N e T_{SF} como função da concentração e Ti (Chiu et. al, 1971).....46

- *Figura 34:* Diagrama de fases estrutural para a liga de Cr-Ti (Massalki, 1987).....48

- *Figura 35:* Densidade volumétrica em função da concentração de Ti. Os pontos em preto correspondem a dados experimentais, os azuis à curva teórica e em vermelho os ajustes lineares.....49

- *Figura 36:* Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de diferentes campos magnéticos (500, 1k, 2k e 10k Oe, respectivamente) para a amostra *Cr 0,7 at.%Ti*. Detalhe para a formação de momento magnético localizado acima de T_N e a forte dependência com o campo aplicado.....52

- *Figura 37:* Suscetibilidade magnética AC (χ_{AC}) em função da temperatura e resistividade elétrica para amostra e *Cr 0,2 at.%V*. o “inset” apresenta o valor de $1/\chi_{AC}$, utilizado para determinação de T_{CW}53

- *Figura 38:* Energia de níveis como função do parâmetro adimensional g onde ocorre cruzamento de níveis (esquerda) e repulsão de níveis (direita).....57

- *Figura 39:* Diagrama de fase na vizinhança do ponto crítico quântico g_c . A linha sólida marca a fronteira entre as fases. A região próxima a linha sólida é a chamada região crítica. A linha tracejada marca o limiar entre as flutuações predominantemente clássicas e quânticas.....59

- *Figura 40:* Temperatura de Néel e propriedades físicas à temperatura zero para ligas de Cr-V próximo ao ponto crítico. a) Diagrama de fases para liga de Cr-V obtido por medidas de suscetibilidade magnética e Efeito Hall. b) Valores de momento magnético obtidos por técnica de difração de nêutrons a 4.2K. c) Densidade de portadores à baixa temperatura ($T < 5K$) obtidas pelo inverso do

coeficiente Hall. d) Suscetibilidade Magnética a baixa temperatura (Yeh, 2002).....	60
- <i>Figura 41:</i> $\rho^*=\rho(1,8K)/\rho(300K)$ como função da concentração de Ti. As linhas pontilhadas representam o melhor ajuste linear para os diferentes regimes apresentados.....	61
- <i>Figura 42:</i> Suscetibilidade magnética DC (dM/dH) realizada na temperatura de 5K em função da concentração de Ti. O inset apresenta uma curva de M por H para amostra Cr 0,2 at.%Ti.....	63
- <i>Figura 43:</i> Suscetibilidade magnética DC (dM/dH) realizada na temperatura de 5K em função da concentração de Ti. Os pontos $x=0,7$ e $1,1$ foram propositalmente removidos.....	64
- <i>Figura 44:</i> Tensão Hall em função do campo magnético aplicado para amostra Cr x at.%Ti, com $x=0; 0,9; 1,5$ e $4,9$, em $T= 2K$	66
- <i>Figura 45:</i> Portadores elétricos por átomo de Cr em função da concentração de Ti para temperatura de 2K.....	67

Índice de Tabelas

- Tabela 1: Amostras de Cr-Ti preparadas por fusão a arco voltaico. As concentrações foram determinadas no ato da separação dos grãos de Cr e Ti (antes da fusão).....24

- Tabela 2: Resultados de T_N e T_{SF} obtidos por medidas de resistividade elétrica e suscetometria DC para amostras de Cr-Ti.....44

Sumário

- Introdução.....	1
- Capítulo 1	
1.1- O magnetismo do Cr.....	4
1.1.1- A descoberta da SDW.....	5
1.1.2- Modelos para o magnetismo do cromo.....	10
1.1.3- Diagrama de fases magnéticas do cromo e suas ligas.....	14
- Capítulo 2	
2.1- Preparação das amostras.....	21
2.2- Medidas de densidade volumétrica.....	25
2.3- Medidas de resistividade elétrica.....	25
2.4- Medidas de Efeito Hall.....	27
2.5- Medidas de Suscetibilidade Magnética DC.....	29
- Capítulo 3	
3.1- O Diagrama de Fases Magnéticas.....	33
3.2- Momento Magnético Localizado nas ligas de Cr-Ti.....	51

- Capítulo 4

4.1- Transição de Fase Quântica em Cr-Ti.....56

4.1.1- Resistividade Elétrica em $T=1,8K$61

4.1.2- Suscetibilidade Magnética em $T=5K$62

4.1.3- Efeito Hall e Densidade de Portadores em $T=2K$65

- Capítulo 5

Considerações Finais.....70

Referências Bibliográficas.....72

Introdução

O cromo é um metal de transição que apresenta um peculiar antiferromagnetismo, de natureza itinerante, descrito por ondas de densidade de spin (“*spin density waves*” – SDW) incomensuráveis com a rede recíproca. Localizado na coluna VI B da tabela periódica, com número atômico 24 e massa atômica de 51,9961 *u.m.a.*, apresenta estrutura cristalina do tipo bcc (“*body cubic centered*” – cúbica de corpo centrado) com parâmetro de rede da ordem de 2,88Å. Sua distribuição eletrônica é da forma $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$. Fawcett, em 1988, em seu artigo de revisão sobre as propriedades magnéticas do cromo afirma que o caráter do orbital 3d é o responsável pelo aparecimento do antiferromagnetismo itinerante, pois numa comparação breve com outros dois elementos, o molibdênio (Mo) e o tungstênio (W), que se situam na mesma coluna VI B da tabela periódica e possuem superfície de Fermi semelhantes à do Cromo, não se observa tal comportamento magnético.

Embora as primeiras evidências da existência de uma transição de fase terem sido obtidas em 1932, somente anos depois, com o advento da técnica de

difração de nêutrons, foi possível a observação direta dos arranjos magnéticos ordenados, evidenciando a existência de uma transição antiferromagnética – paramagnética.

Outra característica interessante com relação ao Cr, devido a seu antiferromagnetismo itinerante, é o comportamento exibido em algumas de suas ligas com baixas concentrações de dopante. A introdução de elementos de transição altera drasticamente o antiferromagnetismo do Cr, principalmente a temperatura de Néel, como é o caso de algumas ligas de Cr-V, Cr-Mn, Cr-Ti entre outras, o que incentiva o estudo destes sistemas binários.

A partir da década de 90, com o desenvolvimento de magnetômetros de alta sensibilidade, como os que utilizam sensores SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), foi possível explorar com maiores detalhes as propriedades magnéticas do Cr e suas ligas, principalmente na presença de baixos campos magnéticos, possibilitando a descoberta de novas fases magnéticas e fenômenos associados à SDW, como por exemplo o comportamento tipo Curie-Weiss (CW) em ligas de Cr-V (de Oliveira et al., 1996), associado à formação de SDW localizada no entorno dos átomos de Vanádio (V). Outro exemplo é o comportamento tipo “*spin-glass*” exibido em algumas ligas de Cr-Mn (Galkin, 1995).

Dentre as ligas binárias com metais de transição, o sistema Cr-Ti é um dos menos investigados, havendo apenas um relato bibliográfico encontrado para esta liga (Chiu et al., 1971). Nesta dissertação, apresentamos um estudo baseado nas caracterizações elétrica e magnética de ligas de Cromo-Titânio (Cr-Ti) com concentrações entre 0 e 10,2 at. % de Ti, focando na determinação do

diagrama de fases magnéticas da liga, e a possibilidade da observação da existência de uma transição de fase quântica, como observado recentemente em ligas de Cr-V (Yeh, 2002).

No Capítulo 1 apresentamos alguns modelos para o estado SDW do Cr e suas ligas, baseadas no Modelo de Banda Rígida , bem como um panorama acerca dos estudos realizados e resultados relevantes encontrados para ligas de cromo.

No Capítulo 2 descrevemos os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho, desde os processos de preparação das amostras até as técnicas de caracterização elétrica e magnética.

No Capítulo 3 são mostrados os resultados referentes à obtenção do diagrama de fases magnéticas, além das discussões acerca destes resultados.

No capítulo 4 apresentamos alguns “resultados – chave” para a conclusão da existência de uma transição de fase quântica no sistema.

No Capítulo 5 são discutidas as considerações finais e sugestões de continuidade do trabalho.

Capítulo 1

1.1- O magnetismo do Cr

Descoberto e manipulado em 1797 por Nicolas-Louis Vauquelin, o Cromo (do grego *chroma*) recebeu este nome devido à sua aplicação inicial na indústria de pigmentos. Atualmente é usado em metalurgia como composto de ligas metálicas (principal elemento na fabricação do aço inoxidável) com aplicações que vão desde o aumento de resistência à corrosão, acabamento polido de superfícies ao endurecimento de ferramentas. Na indústria química é usado como catalisador, pigmento para tintas, confecção de rubi sintético, etc. Do ponto de vista tecnológico foi utilizado na confecção de fitas magnéticas sob a forma de óxido (CrO_3) e atualmente utilizado na forma CrO como separador de camadas ferromagnéticas em dispositivos de armazenamento de informação que operam com gravação magnética baseados em efeitos de magnetorresistência gigante, como os discos rígidos de computadores, por exemplo. Entretanto, um dos

aspectos mais intrigantes do cromo é o seu magnetismo peculiar, que serve de modelo para outros sistemas mais complexos.

1.1.1- A descoberta da SDW

O estudo das propriedades físicas do Cromo (Cr), particularmente as propriedades magnéticas e elétricas, mostra-se interessante devido ao seu antiferromagnetismo itinerante peculiar, descrito por ondas de densidade de spin (*Spin-Density Waves* – SDW) incomensuráveis com a rede recíproca. Contudo, a manifestação das SDW não é exclusividade do Cromo, pois também ocorre em outros tipos de materiais, como compostos orgânicos do tipo $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, compostos intermetálicos como TiBe_2 , CrB_2 , calcogeneios de vanádio V_mX_n com $\text{X} = \text{S}$ ou Se , NiS , MnSi , $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$, FeRh , MnSi e Pt_3Fe e também em sistemas supercondutores como $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (Fawcett, 1988). O que torna o Cr eleito para o estudo de sistemas itinerantes descritos por SDW é o fato de ser o único elemento químico puro em amostras volumétricas que apresenta a formação de SDW incomensurável, o que torna o trabalho de investigação e caracterização muito mais fácil e completo, devido à facilidade de obtenção de boas amostras.

Os estudos relacionados às propriedades físicas do Cr iniciaram-se com Bridgman em 1932, que obteve as primeiras evidências de uma transição de

fase, observadas em medidas de resistividade elétrica em função da pressão aplicada numa amostra de Cr em pó (Bridgman, 1932). Alguns anos depois essa transição foi confirmada e sugerida como uma transição antiferromagnética – paramagnética por Louis Néel, em 1936. Essa transição foi identificada na temperatura de 311K para o Cr puro, ficando então esta denominada como a temperatura de Néel (T_N) para o Cr.

Em temperaturas próximas à transição de Néel, observam-se variações de propriedades físicas do Cromo, como módulo de Young, atrito interno, expansão térmica, poder termoelétrico e resistividade elétrica, como é mostrado na Figura 1. Estas variações se configuram como assinaturas da transição de Néel no Cr.

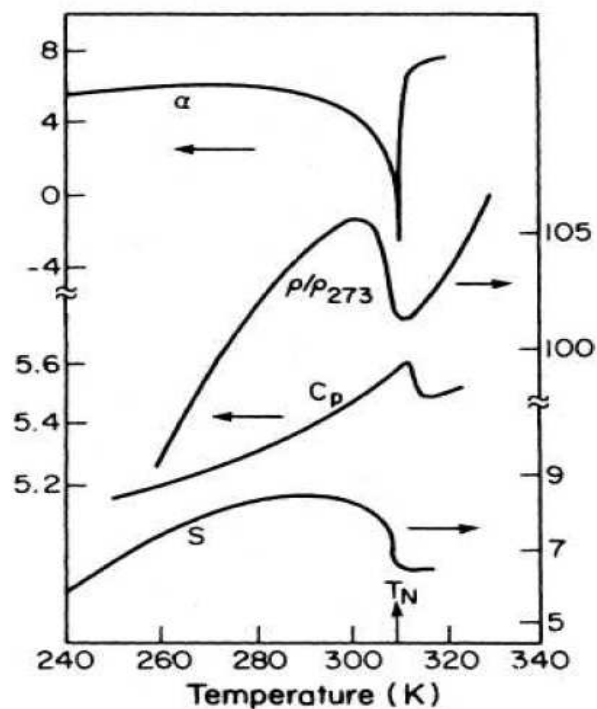


Figura 1: Comportamento das propriedades físicas do Cr no entorno da Transição de Néel: expansão térmica α , resistividade elétrica ρ/ρ_{273} , calor específico c_p e poder termoelétrico S (Fawcett, 1988).

A fase moderna de estudos de magnetismo da matéria condensada se iniciou com o advento e utilização da técnica de difração de nêutrons, o que possibilitou a observação direta de arranjos magnéticos ordenados. Em 1953, Shull e Wilkson, numa caracterização em busca de elementos antiferromagnéticos, observaram tal comportamento para α -Mn e Cr. Para o caso do Cr, foram observados picos nucleares associados às posições (1,1,0), (2,0,0) e (2,1,1) da rede cristalina gerados pela difração da onda primária (Figura 2). Houve também detecção de picos secundários devido a contribuições do comprimento de onda do segundo harmônico. Contudo, a intensidade do pico na posição (1,0,0), destacada na Figura 2, apareceu cinco vezes maior que o esperado no caso de uma contribuição exclusiva de um harmônico da reflexão (2,0,0). Este resultado foi interpretado como sendo devido à difração causada pela rede antiferromagnética do Cr (Shull, 1953).

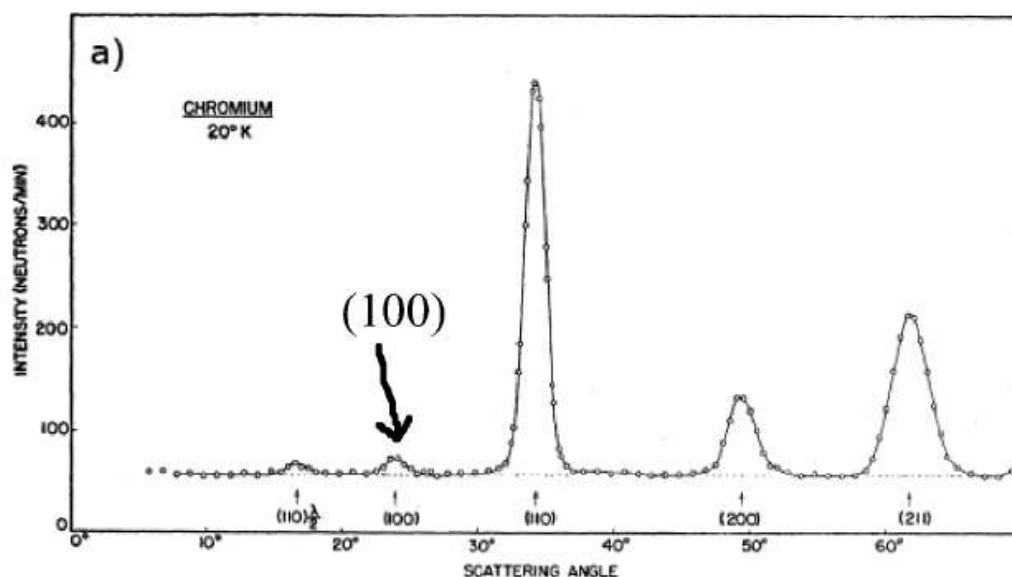


Figura 2: Difratograma de nêutrons obtido por Shull e Wilkinson em uma amostra de cromo na forma de pó. O pico em (1,0,0) é atribuído à difração gerada pela rede antiferromagnética.

O experimento de Shull e Wilkson foi repetido em 1959 com maior precisão. Nesta ocasião, Bykov et al. (1959) observaram que o pico da posição (0,0,1) era na realidade a composição de dois picos magnéticos satélites nas posições (0,0,1±δ), como podemos observar na Figura 3. Este fenômeno foi explicado por Corliss et al. (1959) como sendo originado por uma rede antiferromagnética gerada por domínios magnéticos com direções de magnetização alternadas de 180° a cada 14 células unitárias da rede cristalina, caracterizando assim o antiferromagnetismo do Cr como decorrente de Ondas de Densidade de Spin (SDW – “*Spin Density Waves*”) incomensuráveis com a rede recíproca e moduladas por um vetor de onda \mathbf{Q} de módulo $Q=2\pi/a(1\pm\delta)$, sendo a o parâmetro de rede do Cr e δ o parâmetro de incomensurabilidade.

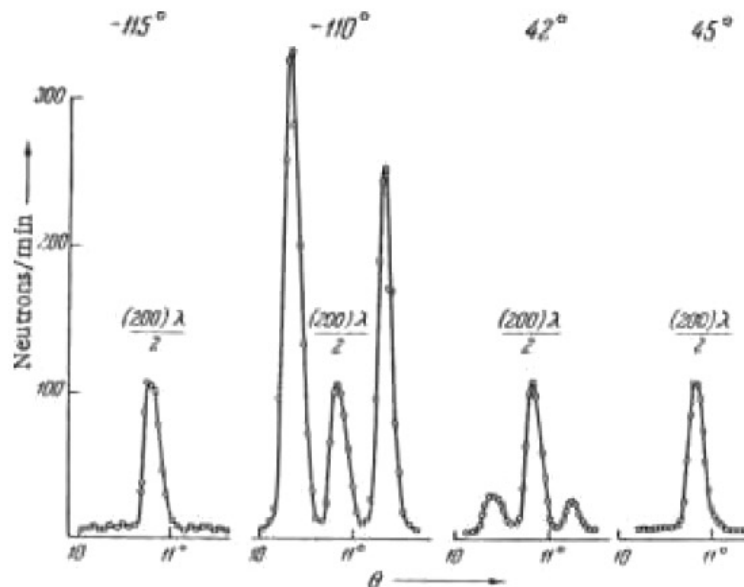


Figura 3: Difratograma de nêutrons para amostra de Cr em diversas temperaturas. O pico em (1,0,0) é composto por 3 picos: o central é gerado pelo segundo harmônico do comprimento de onda de nêutrons e os dois picos satélites são difratados pela rede antiferromagnética do Cr e apresentam dependência com a temperatura, desaparecendo para $T=45^{\circ}\text{C}$ (Bykov, 1959).

Na Figura 4 é mostrada uma representação esquemática da SDW com a rede recíproca.

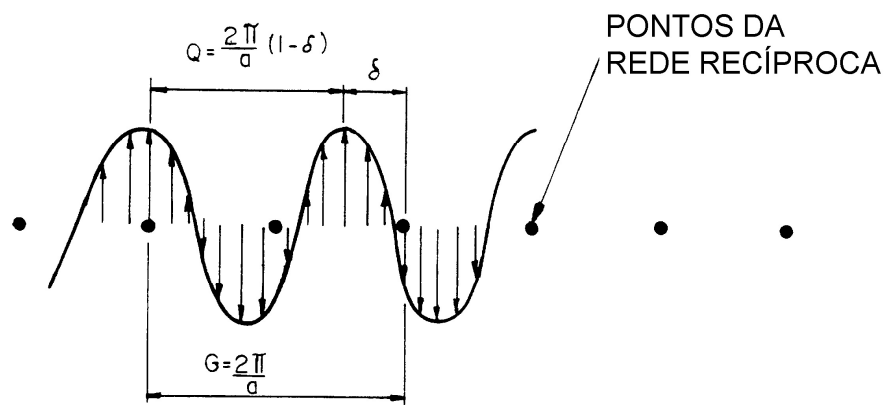


Figura 4: Representação esquemática da SDW com relação aos pontos da rede recíproca.

Neste mesmo trabalho, Bykov detectou uma nova fase magnética para o Cr, quando observou o desaparecimento dos picos satélites à temperatura de 160K. Na ocasião concluiu, erroneamente, que o material passava de uma fase antiferromagnética para outra paramagnética, de forma que o Cr apresentasse seu estado magnético ordenado no intervalo de temperatura entre 160 e 311 K. Em um estudo seqüente, Hastings (Hastings, 1960) observou uma mudança em intensidade nos pares de satélites ao longo de cada eixo da estrutura cúbica do Cr, e concluiu que à temperatura de 110K ocorria uma transição de fase da onda de densidade de spin (SDW), que passaria de um estado no qual se encontrava polarizada transversalmente com direção de spin transversal ao vetor Q para um estado de polarização longitudinal, com direção de spin paralela ao vetor Q . Esta transição, denominada “*spin flip*”, ocorre na temperatura de aproximadamente

123K ($T_{SF}=123K$). Dessa forma, observamos a existência de três fases magnéticas distintas: a fase paramagnética (P), que ocorre para temperaturas acima de 311K, a fase antiferromagnética de polarização da SDW transversal (AF_1), que ocorre entre 311 e 123K, e a fase longitudinal (AF_2), que ocorre para temperaturas abaixo de 123K.

1.1.2- Modelos para o magnetismo do cromo

Em 1960, Overhauser e Arrot (Overhauser, 1960) propuseram pela primeira vez uma teoria para o estado antiferromagnético do Cr, considerando então que os spins localizados poderiam estar orientados por interações com uma onda de densidade de spin no gás de elétrons de condução, como no caso de alguns metais de terras raras. Suas análises foram baseadas nos resultados obtidos por Corliss, Hastings e Weiss (Corliss et. al, 1959) a respeito das reflexões da estrutura magnética utilizando a difração de nêutrons amostras monocristalinas de Cr, e a princípio propuseram três interpretações para o fenômeno. Primeiramente, o cromo teria basicamente uma estrutura antiferromagnética do tipo de Néel, mas com domínios em antifase periódicos. Em segundo lugar, os spins localizados se encontrariam nos planos (1,0,0) e em especial com um período fixo na direção perpendicular ao plano. Por último,

estes spins localizados estariam orientados por suas interações com uma SDW estática no gás de elétrons de condução.

Overhauser, em 1962, posteriormente identificou o cromo na fase antiferromagnética como sendo uma manifestação de uma SDW estática. No mesmo ano, Lomer (Lomer, 1962) propôs que a amplitude da SDW estaria relacionada a características geométricas peculiares da superfície de Fermi do cromo, que permitiriam o aninhamento (*“nesting”*) entre superfícies de elétrons e buracos, que possuem formas similares. Este modelo levou em conta estudos sobre a estrutura eletrônica do ferro e os conceitos desenvolvidos por Overhauser. Cálculos mais recentes, feitos por Rotenberg et al (2005), confirmam a hipótese de Lomer, como podemos observar na Figura 5, que mostra uma representação da superfície de Fermi.

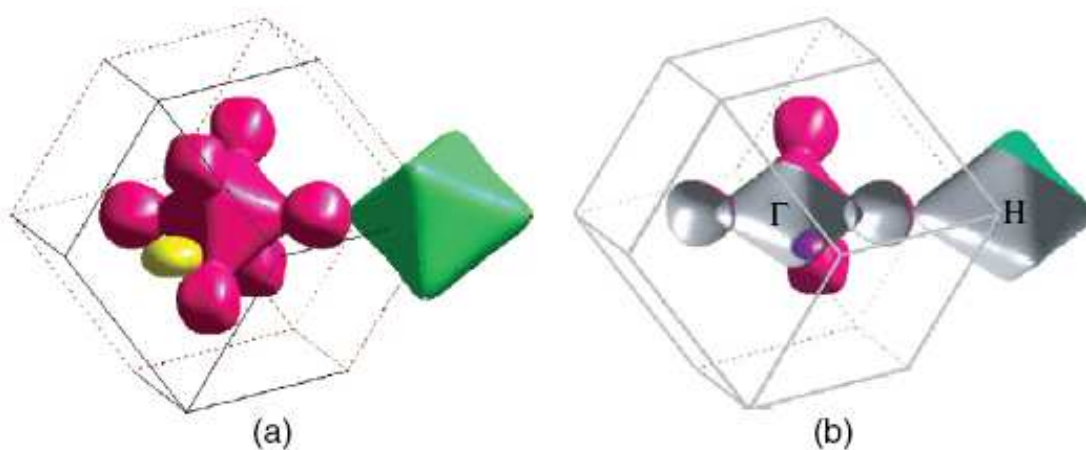


Figura 5: (a) Superfície de Fermi calculada para o cromo. (b) Seção transversal das superfícies de elétrons e buracos (centradas em Γ e H respectivamente) responsáveis pela formação do estado SDW do cromo. (Rotenberg et al, 2005)

Estas superfícies (as de elétrons e de buracos) são conectadas por um vetor de “*nesting*” direcionado ao longo do eixo da estrutura cúbica, com magnitude igual ao vetor de onda Q da SDW do cromo, representados na Figura 6, que apresenta uma projeção bidimensional da superfície de Fermi para o cromo.

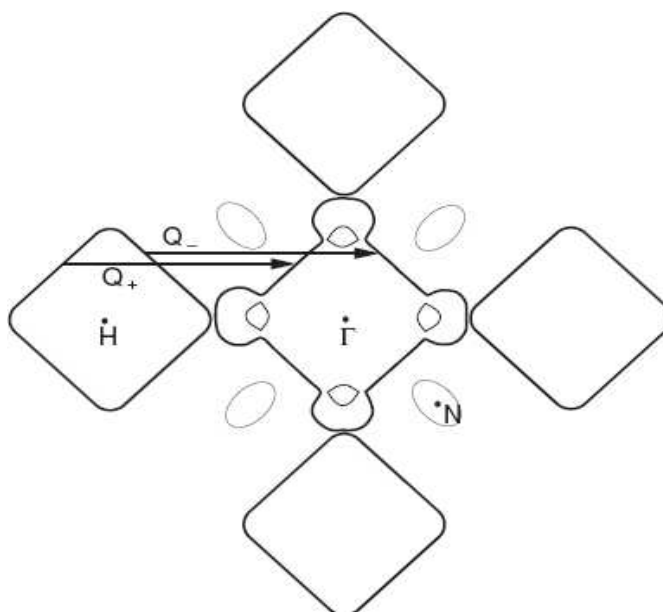


Figura 6: Projeção bi-dimensional da superfície de Fermi do Cromo, mostrando os octaedros de elétrons e buracos centrados respectivamente em Γ e H . Em N são apresentadas as elipses de buracos e na linha que liga Γ e H entre as duas estruturas maiores temos as esferas de elétrons. Os dois vetores Q_{\pm} são os vetores de “*nesting*” das superfícies de Fermi (Fishman, 2001).

Os resultados de Lomer mostraram que a introdução de uma “rede” antiferromagnética diminui a energia dos elétrons e a densidade de estados, favorecendo o antiferromagnetismo em baixas temperaturas.

A periodicidade da rede do metal cria as bandas de energia. Considerando-se que a formação de uma estrutura antiferromagnética cria uma ordem adicional com periodicidade diferente, esta vai fazer com que ocorram novas descontinuidades no espectro de energia (“*gaps*”), como representado na Figura 7, propiciando uma redução na energia total. Estes novos *gaps* de energia ocorrem no nível de Fermi.

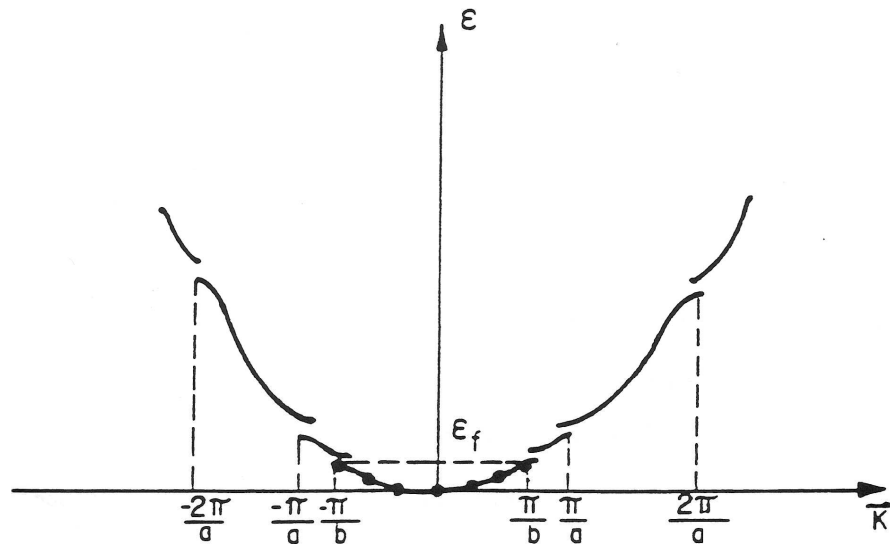


Figura 7: Energia em função do vetor de onda k para os elétrons devido à ordem antiferromagnética, que abre novos *gaps* na estrutura de banda.

1.1.3- Diagrama de fases magnéticas do cromo e suas ligas

De um modo geral, os estudos e caracterizações feitas acerca do cromo visam à determinação das temperaturas de transição e a construção de diagramas de fases magnéticas. Quando tratamos da Transição de Néel para o cromo, nos deparamos com uma classificação não usual para a ordem da transição, pois esta é dita como sendo de primeira ordem fraca.

A evidência de uma queda abrupta na intensidade de nêutrons espalhados em T_N encontrado por Werner caracteriza uma transição de primeira ordem (Werner et. al, 1967). Entretanto, o calor latente associado a essa transição é baixo, da ordem de 1.0J/mol (William et al., 1979), o que a caracterizaria como uma transição de segunda ordem. Tendo em vista estes resultados controversos, a transição de fase do cromo foi classificada como sendo de primeira ordem fraca, ou seja, de primeira ordem, mas com baixo calor latente associado.

A transição de Néel fica muito bem caracterizada em medidas de magnetização em função da temperatura, como podemos observar na Figura 8, onde estão destacadas T_{SF} e T_N .

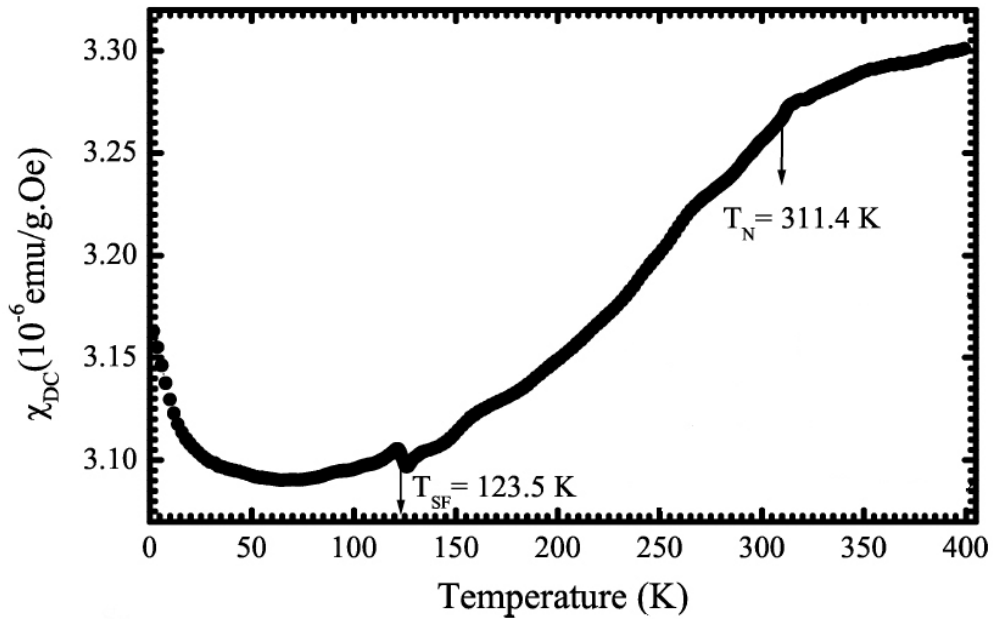


Figura 8: Suscetibilidade Magnética χ_{DC} em função da temperatura de um monocristal de Cr puro. O campo magnético aplicado foi de 500 Oe paralelo a direção (100). As setas indicam T_{SF} e T_N (de Oliveira e de Camargo, 2006)

Contudo, a transição também pode ser observada em outros tipos de medidas, como em medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, como é mostrado na Figura 9, na qual a resistividade elétrica (ρ) aumenta com a diminuição da temperatura no entorno de T_N . Este aumento da resistividade elétrica, bem como o aumento da amplitude da SDW com o decréscimo da temperatura foi apontado por Trego e Mackintosh (Trego, 1968) como sendo consequência da formação de “gaps” do “nesting” das superfícies de Fermi, ou seja, do “nesting” imperfeito entre as superfícies de elétrons e buracos.

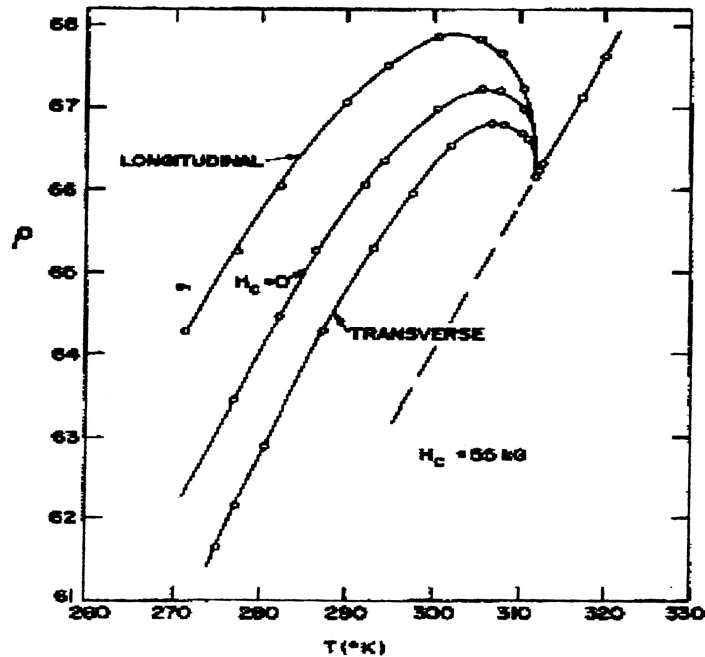


Figura 9: Transição de Néel em medidas de resistividade em função da temperatura para amostra de Cr resfriada na presença de campo magnético (Trego, 1968).

Os estados eletrônicos que originalmente tinham energia maior que a energia de Fermi sofrem um acréscimo em suas energias, pelo fato da abertura do novo “*gap*” e continuarão vazios. Agora, aqueles estados originalmente ocupados terão sua energia rebaixada, havendo assim uma diminuição da energia total, associada ao estabelecimento da SDW, favorecendo o estado antiferromagnético. Desta forma, menos portadores participarão do processo geral de condução. Tal situação explica a ocorrência da anomalia observada na curva de resistividade elétrica em função da temperatura no entorno de T_N . Com o estabelecimento do estado antiferromagnético (SDW), a resistividade elétrica aumenta, chegando a apresentar inclusive um valor de máximo local como observamos na Figura 9.

O magnetismo do Cr pode mudar drasticamente quando impurezas lhe são adicionadas em pequenas concentrações, em particular a transição de Néel. Neste âmbito, vários estudos já foram realizados com ligas binárias e ternárias de Cr com metais de transição e outros elementos, como vanádio, nióbio, titânio, manganês, etc. Na Figura 10 apresentamos o diagrama de fases magnéticas para ligas de Cr-V (de Oliveira, 1995).

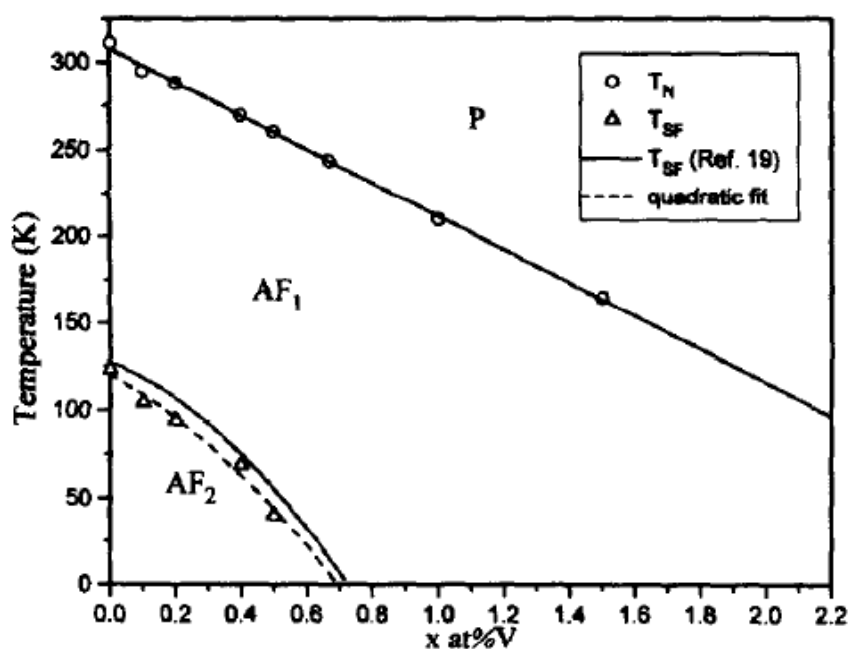


Figura 10: Temperaturas críticas em função da concentração de V. O Diagrama mostra as fases P, AF_1 e AF_2 (de Oliveira et. al, 1995).

Neste trabalho, que consistiu num estudo sistemático do magnetismo de ligas de Cr-V, de Oliveira observou a diminuição de T_N segundo a taxa de $\partial T_N / \partial x = -80 \text{ K/at.\%V}$, chegando em $T_N = 0 \text{ K}$ para adição de 3,8% de vanádio, fazendo com que a fase paramagnética esteja presente em toda faixa de temperatura.

As mudanças no estado SDW provocadas pela introdução de impurezas ao Cr podem ser explicadas segundo o modelo de banda rígida, no qual a dopagem do cromo não modifica sua estrutura de banda, relacionando-o ao “nesting” imperfeito da superfície de Fermi do Cr, como esquematizado na Figura 11. O vetor de onda \mathbf{Q} da SDW do Cr que conecta as superfícies de elétrons e buracos na superfície de Fermi está sujeito a variações induzidas por temperatura, pressão e concentração de impureza, especialmente pela relação elétron/átomo do dopante. Nestas ocasiões, o parâmetro de incomensurabilidade δ varia de acordo com o tipo de dopagem. Quando é feita uma liga, com Titânio, por exemplo, que se situa à esquerda do Cr na tabela periódica, diminui-se a relação elétron/átomo, de modo que a superfície de elétrons também diminui (linha pontilhada) e a superfície de buracos aumenta (pontilhada), provocando uma diminuição de \mathbf{Q} .

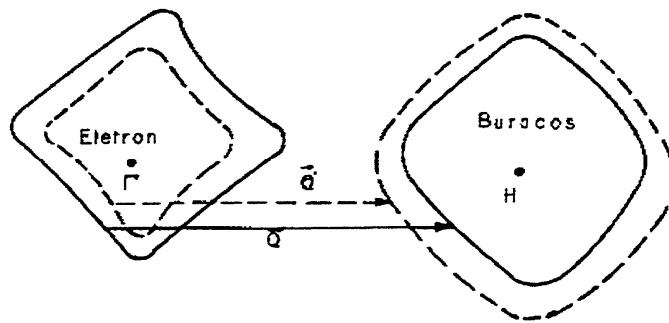


Figura 11: Diagrama esquemático das superfícies de elétrons e buracos do Cr, representando a variação do vetor de onda \mathbf{Q} de acordo com a modificação da relação elétron/átomo com a introdução de dopantes.

Uma situação oposta acontece quando se tem uma liga com relação elétron/átomo maior que a do Cr, ou seja, quando introduzimos dopantes que se

situam à direita do Cr na Tabela periódica, como é o caso das ligas de Cr-Mn, onde $\partial T_N/\partial x = 50 \text{ K/at.\%Mn}$ (Fawcett, 1988). Neste caso, a superfície de elétrons e o vetor \mathbf{Q} aumentam e a superfície de buracos diminui. Na adição de 0.1%Mn em Cr, por exemplo, o parâmetro de incomensurabilidade δ vai a zero, a transição de Néel aumenta para 325K e o estado torna-se comensurável, ou seja, a superfície de elétrons se torna igual à superfície de buracos.

Quando estamos tratando de ligas de Cr com impurezas magnéticas como ferro, cobalto e níquel, além dos efeitos de espalhamento por potencial coulombiano, devemos considerar os efeitos de espalhamento dependente do spin da impureza, e portanto esse modelo não se aplica perfeitamente.

A riqueza de fenômenos e efeitos em ligas de Cr é tão vasta que podemos citar ainda a ocorrência de transição de fase quântica para ligas de Cr-V (Yeh et. al, 2002) e Cr-Ru-V (Reddy et. al, 2008). Para a grande maioria dos materiais em estado sólido é possível estudar suas propriedades físicas com uma abordagem convencional envolvendo mecânica quântica e termodinâmica, sendo as transições de fase induzidas por flutuações térmicas. No entanto, há materiais em que essa abordagem falha, pois apresentam transições de fase a $T = 0 \text{ K}$, induzida por flutuações associadas ao princípio de incerteza. Estas são denominadas de transições de fase quânticas. Os materiais que apresentam esse tipo de comportamento, em geral, são de grande complexidade, como compostos de terras raras, óxidos de metais de transição e alguns supercondutores “*High T_c* ”. A exceção é dada pelas ligas monocristalinas de Cr-V, por exemplo, que constituem um sistema relativamente simples (em relação à

preparação) e apresentam transição de fase quântica com um ponto crítico quântico em 4,2at.%V. Esse tema será melhor explorado no Capítulo 4.

Apesar do sucesso dos modelos desenvolvidos até o momento para a determinação do diagrama de fase do cromo e suas ligas, ainda não há um modelo definitivo a ser aplicado para a compreensão de toda a variedade de fenômenos apresentados. Para cada classe de efeitos e fenômenos recorre-se a uma diferente teoria, modelo ou aproximação. Para tentar avançar nesta direção, apresentamos a seguir o procedimento experimental adotado para investigar as ligas de Cr-Ti.

Capítulo 2

2.1- Preparação das amostras

As amostras de Cr-Ti utilizadas neste trabalho foram confeccionadas no Laboratório de Preparação de Amostras (LPA) do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo (GSM) do Departamento de Física da UFSCar.

Para a preparação das amostras policristalinas de Cr-Ti utilizamos grãos de Cr e Ti de alta pureza (99,99%). Os grãos foram fundidos em um forno a arco voltaico com atmosfera de argônio, mostrado na Figura 12.

Para cada amostra foram feitas cinco fusões na mesma peça, para garantir que todos os componentes se difundam de forma homogênea. Além disso, as amostras foram preparadas em grandes quantidades, cerca de 5g, para garantir que todo o volume da amostra se fundisse no processo. Apesar da temperatura do sistema não ser controlada, utilizamos os mesmos procedimentos para a fusão de cada amostra, ou seja, corrente da fonte

constante e tempo de fusão aproximadamente igual. A fonte de corrente utilizada foi ajustada para 80 ampères, e o tempo de fusão de aproximadamente 30 segundos.



Figura 12: Forno a arco voltaico utilizado na preparação de ligas de Cr no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo. A região de trabalho é composta de uma câmara de vidro interligada a um sistema de vácuo, à fonte de corrente, cadinho de cobre e sistema de refrigeração de cadinho. O sistema conta ainda com controle da injeção de argônio.

Para evitar a formação de óxido na superfície no ato da fusão, várias “purgas” foram feitas antes do início da fusão a arco propriamente dita. Inicialmente o forno era fechado e o sistema evacuado por cerca de 5 horas, até atingir-se a pressão de 10^{-2} Torr. Em seguida, com sistema de evacuação

fechado, era introduzido argônio na região de fusão, que logo após era evacuado novamente por cerca de 30 minutos, observando sempre a pressão na ordem de 10^{-2} Torr. Este processo de purificação d câmara de fusão foi realizado cerca de 5 vezes antes de iniciar-se as fusões de cada amostra.

Para dar início ao processo de fusão, introduzíamos uma pequena quantidade de argônio na câmara para que fosse possível a geração do arco voltaico quando a fonte fosse ligada. Logo em seguida o sistema era evacuado para impedir a entrada de gases indesejáveis, uma vez que o sistema de vácuo é o responsável pelo fechamento hermético do sistema. Uma “amostra cobaia” de titânio era fundida antes das amostras propriamente ditas, com o intuito de se “consumir” algum oxigênio ainda existente, minimizando a possibilidade de formação de óxidos na superfície das amostras de Cr-Ti. No intervalo entre as fusões o sistema era mantido sob vácuo.

Foram preparadas 13 amostras com concentrações entre 0 e 10,2 at. % de Ti, como listado na Tabela 1. A concentração adotada para as amostras é a mesma utilizada no ato da separação das massas de cada componente, utilizando-se para tal uma balança digital de precisão.

Após a fusão as amostras foram cortadas em forma de paralelepípedos em serra circular diamantada, mostrada na Figura 13. Esta serra diamantada possibilitou cortes precisos, de forma que as amostras ficassem com dimensões de alguns milímetros e garantindo faces paralelas para um cálculo preciso do valor da área de secção transversal, dado importante na determinação do valor de resistividade elétrica e número de portadores por medidas de efeito Hall.

Amostra	Concentração de Ti (% at.)
Amostra 1	0
Amostra 2	0,23
Amostra 3	0,5
Amostra 4	0,7
Amostra 5	0,9
Amostra 6	1,0
Amostra 7	1,1
Amostra 8	1,2
Amostra 9	1,5
Amostra 10	1,8
Amostra 11	3,1
Amostra 12	4,9
Amostra 13	10,2

Tabela 1: Amostras de Cr-Ti preparadas por fusão a arco voltaico. As concentrações foram determinadas no ato da separação dos grãos de Cr e Ti (antes da fusão).



Figura 13: Serra circular diamantada utilizada para o corte das amostras de Cr-Ti. A possibilidade de obtenção de faces paralelas é um fator de importância para determinação da área de secção transversal das amostras, dado importante para o cálculo dos valores de resistividade elétrica.

2.2- Medidas de densidade volumétrica

As amostras foram submetidas a medidas de densidade volumétrica com o intuito de obter-se uma previsão acerca da qualidade / homogeneidade das amostras. Para tal utilizamos uma balança de imersão específica.

2.3- Medidas de resistividade elétrica

As medidas de resistividade elétrica foram realizadas com a estação experimental PPMS (*Physical Properties Measurements System*), modelo 6000, fabricada pela *Quantum Design*, ilustrada na Figura 14, que permite aplicar campos magnéticos de até 90 kOe e correntes de até 5 mA, operando em temperaturas entre 1,8 e 400 K.

As medidas de resistividade elétrica foram obtidas em função da temperatura (1,8 a 360 K, na maioria dos casos) pelo método de quatro terminais, que minimiza o efeito de resistência dos contatos elétricos, e modo de aplicação de corrente constante AC (5mA).

A taxa de variação de temperatura utilizada foi de 1K por minuto, com pontos coletados a cada 1K, representados por um valor médio decorrente de 25 medidas.



Figura 14: Estação experimental PPMS (*Physical Properties Measurements System*), modelo 6000, fabricada pela *Quantum Design*.

Os contatos elétricos (quatro terminais em linha) foram feitos a princípio com auxílio de uma epóxi de prata e fios de cobre. Contudo, este sistema apresentou diversas falhas, pois os contatos se rompiam com a variação de temperatura, dada a diferença entre as dilatações térmicas apresentadas pela amostra e pela epóxi. O problema de rompimento de contatos foi solucionado ao utilizarmos um sistema desenvolvido para se prender a amostra e ao mesmo tempo estabelecer os contatos elétricos. Este sistema, ilustrado na Figura 15, foi acoplado ao “*puck*” de medidas do PPMS, e consiste de uma placa com

eletrodos em forma de agulha que encostam na amostra e posteriormente são presos por meio de quatro parafusos. Os resultados obtidos utilizando-se este método foram plenamente satisfatórios.

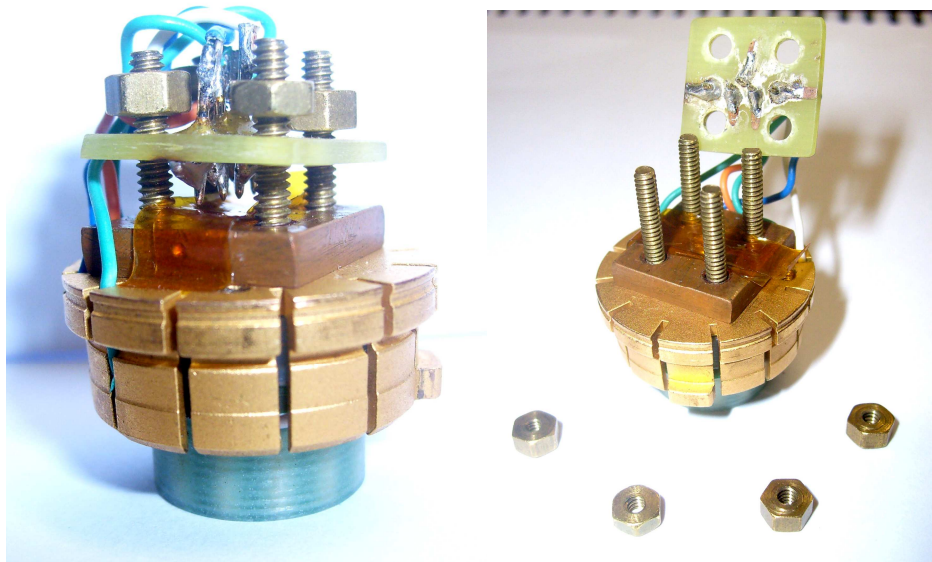


Figura 15: Sistema utilizado em conjunto com o “puck” para fixação e obtenção de contatos elétricos nas amostras no método de quatro terminais. Os contatos são feitos a partir de eletrodos em forma de agulhas, pressionados contra as amostras.

2.4- Medidas de Efeito Hall

As medidas de Efeito Hall foram feitas utilizando-se o módulo de transporte AC do PPMS (*Physical Properties Measurements System*), modelo 7100, da *Quantum Design*.

Os resultados foram obtidos a partir de medidas de tensão Hall em função do campo magnético aplicado (0 a 90 kOe) para uma dada temperatura (5 K). O campo magnético foi aplicado sempre na direção perpendicular ao plano de passagem de corrente elétrica.

Os contatos elétricos foram feitos utilizando-se um sistema semelhante ao apresentado na Figura 15, para as medidas de resistividade elétrica, com uma diferença na disposição e número dos eletrodos para os contatos, pois nestas medidas os contatos de “leitura de tensão” são dispostos “em linha”, perpendicularmente aos eletrodos de aplicação de corrente elétrica e à direção do campo magnético aplicado.

Foram utilizados cinco contatos elétricos, recurso disponibilizado pelo equipamento para que seja possível minimizar a influência de um sinal resistivo na medida de tensão Hall. O sinal (tensão medida) pode ser pré-calibrado ajustando-se um potenciômetro de precisão de 100Ω , de modo a “zerar”, ou minimizar este valor quando na ausência de campo magnético aplicado. A Figura 16 ilustra o funcionamento deste recurso.

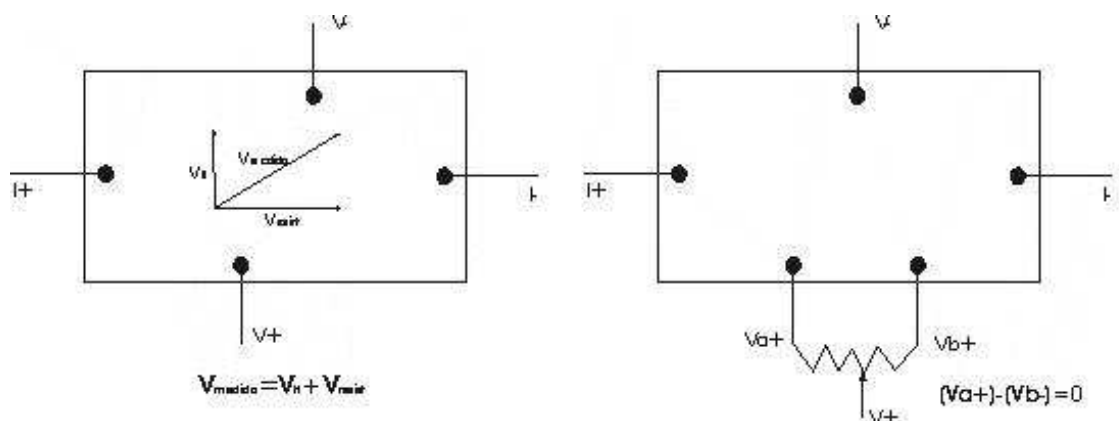


Figura 16: Sistema de medidas utilizando-se os métodos de quatro ou cinco terminais, onde neste último podemos controlar um potenciômetro para minimizar o efeito resistivo na medida de efeito Hall, presente no caso de quatro terminais.

2.5- Medidas de Suscetibilidade Magnética

DC

A suscetibilidade magnética DC (χ_{DC}) de um sistema é definida como sendo a razão entre a magnetização M e o campo magnético estático H aplicado na amostra, $\chi_{DC} = M/H$.

Os valores de suscetibilidade magnética DC foram calculados a partir de dados de magnetização obtidos em um magnetômetro MPMS-5S (*Magnetic Properties Measurement System – Quantum Design*) exposto na Figura 17, com medidas de extração em um gradiômetro de segunda ordem e sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). O equipamento conta com um magneto supercondutor que permite obter campos magnéticos no intervalo de até 5 kOe, e seu sistema de controle de temperatura opera num intervalo de 1,8 a 400 K.

Um magnetômetro de extração realiza medidas de momento magnético deslocando-se a amostra através de bobinas de detecção, gerando variações no fluxo do campo de indução magnética. Por meio da integração do sinal da tensão induzida pela variação do fluxo magnético entre os instantes em que a amostra se encontra fora das bobinas detectoras e entre elas, calcula-se o seu momento

magnético. Na Figura 18 observamos um diagrama de funcionamento de um gradiômetro de segunda ordem.



Figura 17: Magnetômetro modelo MPMS-5S – Quantum Design com sensor SQUID utilizado para as medias de suscetibilidade magnética DC nas ligas de Cr-Ti.

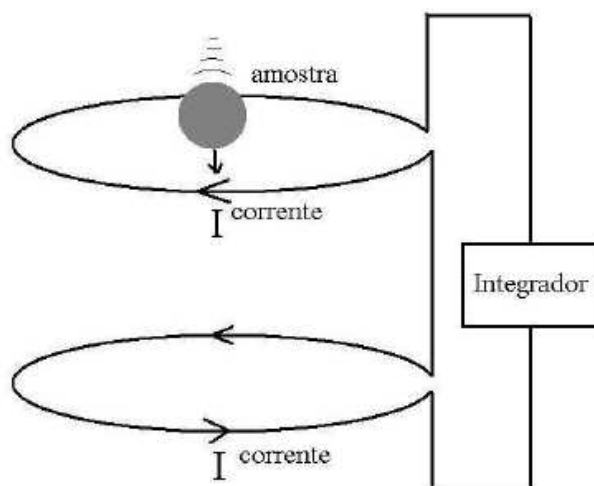


Figura 18: Diagrama esquemático de um magnetômetro de extração composto por um gradiômetro de segunda ordem.

Esse tipo de magnetômetro, quando acoplado a um sensor tipo SQUID, apresenta sensibilidade de medida da ordem de 10^{-7} emu.

O princípio de operação de sensores SQUID é baseado no Efeito Josephson, e na quantização do fluxo magnético em um circuito fechado. Quando a amostra é excursionada pelo gradiômetro, uma corrente é induzida nas bobinas de detecção, sendo então transmitidas ao sensor SQUID por meio de um transformador de fluxo. Esse sinal de tensão é convertido na magnitude do momento magnético da amostra de acordo com o algoritmo expresso abaixo:

$$\mu = C \sqrt{\Delta z \sum_{i=1}^n V_i^2} \quad (1)$$

Na equação acima (1), a magnitude do momento magnético, μ , é descrita em termos do somatório das tensões, obtidas em n pontos, separadas por excursões de amplitude Δz . C é uma constante de proporcionalidade entre o sinal de corrente e o sinal de tensão amplificado pelo sensor SQUID. A transformação do sinal detectado em uma medida de magnetização ou suscetibilidade é feita por meio de um algoritmo interno que pressupõe que a resposta da amostra seja dipolar.

O processo utilizado para a aquisição de dados experimentais consiste em posicionar a amostra (fixada por meio de um “canudo”) abaixo das bobinas, no limite inferior de movimento, iniciando uma excursão ao longo da qual é coletada

a tensão de saída do amplificador enquanto a amostra é deslocada para cima, até o topo das bobinas sensoras, no limite superior do movimento. O deslocamento executado pela amostra não é contínuo, mas composto de pequenas mudanças de posição seguidas de uma ligeira pausa para coletar a tensão. Em nossos experimentos, para as ligas de Cr-Ti, foram coletados 40 pontos em varreduras de 6 cm. Antes de se iniciarem as medidas, as amostras foram centradas a partir de um “scan” completo, no qual o sistema ajusta-se de modo a deixar a amostra no centro das bobinas sensoras. Para todas as amostras, o processo de centragem foi feito com a aplicação de um campo magnético de 100 Oe.

Foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a temperatura de 5K e medidas de magnetização em função da temperatura com aplicação de campos magnéticos estáticos nos procedimentos FC (*Field Cooling*) e ZFC (*Zero Field Cooling*). As medidas foram realizadas de acordo com o seguinte protocolo: inicialmente o sistema era aquecido a 400K; em seguida a amostra era submetida a resfriamento, até 5 K sem aplicação de campo magnético; após a temperatura ter se estabilizado em 5 K, o campo magnético era aplicado e as medidas de magnetização eram efetuadas aquecendo-se a amostra numa taxa constante de 2K por minuto com o campo aplicado até a temperatura de 400 K. Este processo descrito consiste na medida *Zero Field Cooling* (ZFC). Em seguida, no processo *Field Cooling* (FC), a magnetização era medida resfriando-se a amostra na mesma taxa de 2 K por minuto e com o mesmo campo magnético aplicado.

Para evitar efeitos referentes à “história magnética” das amostras, a cada ciclo de medidas, ou seja, para cada excursão de temperatura a determinado

campo magnético, as amostras foram aquecidas até a temperatura de 400 K sem campo magnético aplicado.

Capítulo 3

3.1- O Diagrama de Fases Magnéticas

A construção do Diagrama de Fases magnéticas para as ligas de Cr-Ti foi um dos principais objetivos desta dissertação, consistindo na determinação das fronteiras entre as fases magnéticas apresentadas.

Neste âmbito, a primeira etapa consistiu de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, com o intuito da obtenção das temperaturas de transição de Néel (T_N).

No entorno da transição de Néel, a resistividade elétrica aumenta com o decréscimo da temperatura, chegando a apresentar um valor máximo local, comportamento anômalo para metais. Este comportamento ocorre devido ao estabelecimento da SDW, que promove a formação de novos *gaps* de energia e

uma redução na energia total, que acarreta em menor disponibilidade de elétrons na banda de condução.

A temperatura de transição é determinada a partir da análise da derivada primeira da curva de resistividade, sendo T_N caracterizada por um mínimo na derivada, método proposto por Arajs et. al, (1980), como podemos observar na Figura 19, que mostra os valores de resistividade elétrica em função da temperatura para amostra de Cr puro. Este método é uma forma fácil de se determinar T_N e corrobora com resultados encontrados por difração de nêutrons (Arajs et. al, 1980).

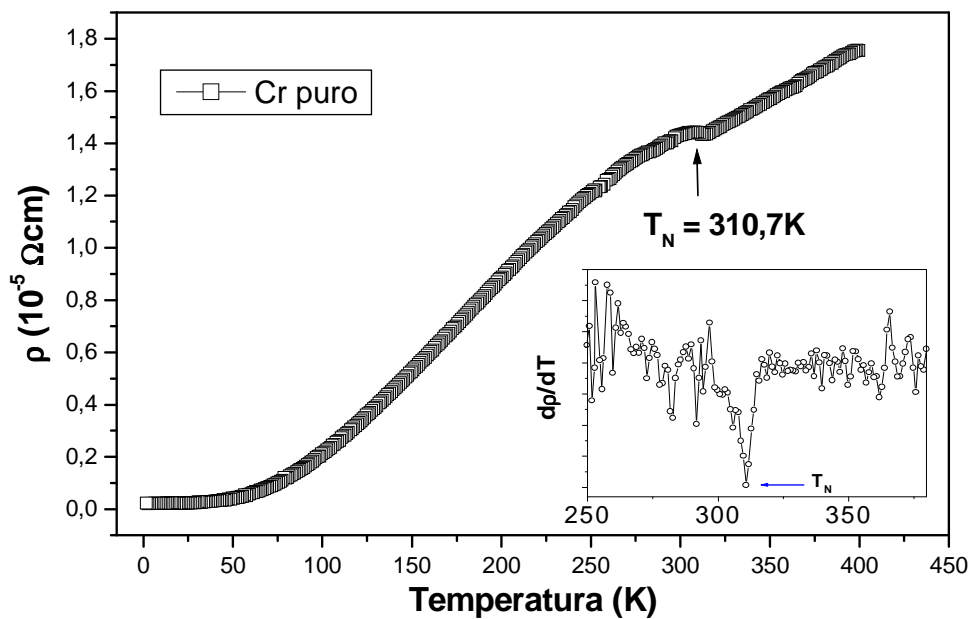


Figura 19: Resistividade elétrica como função da temperatura para amostra de Cr puro. O “inset” apresenta a derivada da resistividade como função da temperatura. Ao valor de mínimo apresentado associa-se $T_N = 310,7\text{K}$.

O valor de T_N encontrado de $310,7\text{K}$ é muito próximo ao descrito na literatura para o Cr (311K). A curva de resistividade também é indicativa da

qualidade das amostras, que por sua vez está relacionada com a “largura” da transição. No caso dessa amostra a largura é na ordem de 3 K.

Nas Figuras 20, 21 e 22 são apresentadas as curvas de resistividade elétrica em função da temperatura para as demais amostras, na qual observamos a existência de transição para as amostras com concentração de até 1,2 at. % de Ti.

A transição de Néel se mostra mais larga neste tipo de medida para as ligas diluídas em comparação com o Cr puro, uma vez que a transição depende fortemente da concentração de impurezas e também de defeitos que possam vir a ocorrer nas amostras policristalinas, que podem ter origem em tensões induzidas na rede ou inhomogeneidades inerentes ao processo de fabricação das amostras. Contudo, foi possível determinar claramente T_N em todas essas amostras.

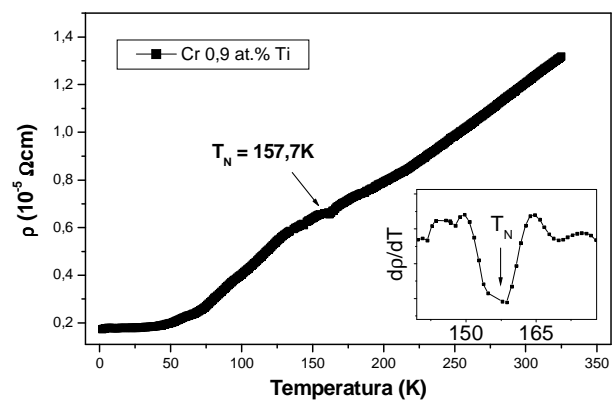
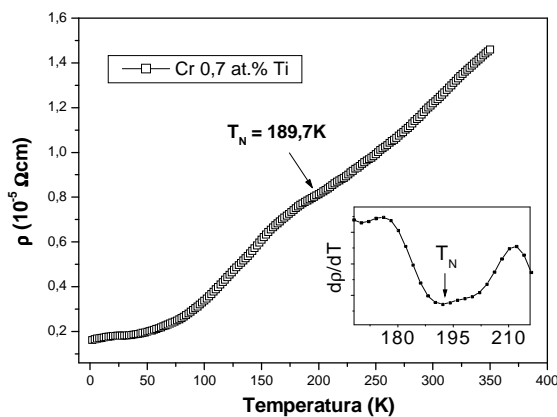
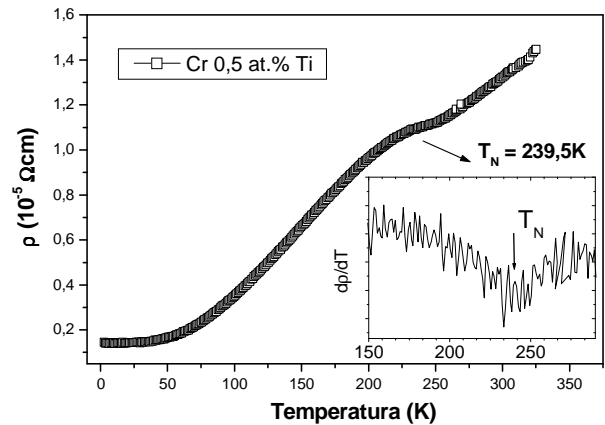
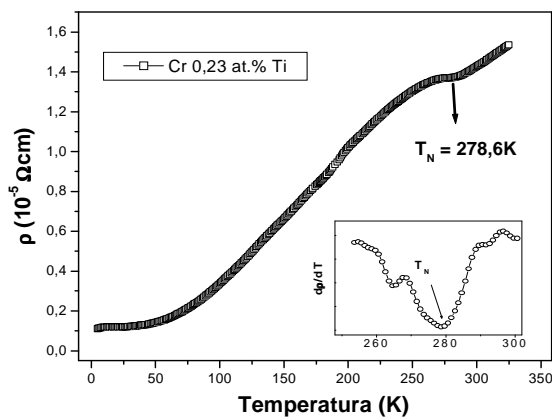


Figura 20: Resistividade elétrica como função da temperatura para amostras Cr x at.%Ti ($x = 0,23; 0,5; 0,7; 0,9$). O “inset” apresenta a derivada da resistividade como função da temperatura. Ao valor de mínimo apresentado associa-se $T_N = 278,6\text{K}; 239,5\text{K}; 189,7\text{K}; 157,7\text{K}$ respectivamente.

Para as amostras Cr x at.%Ti, com $x = 1,5; 1,8; 3,1; 4,99$ e $10,2$ não observamos indicativo de ocorrência de transição de fase, embora neste caso as transições possam se apresentar relativamente “largas”.

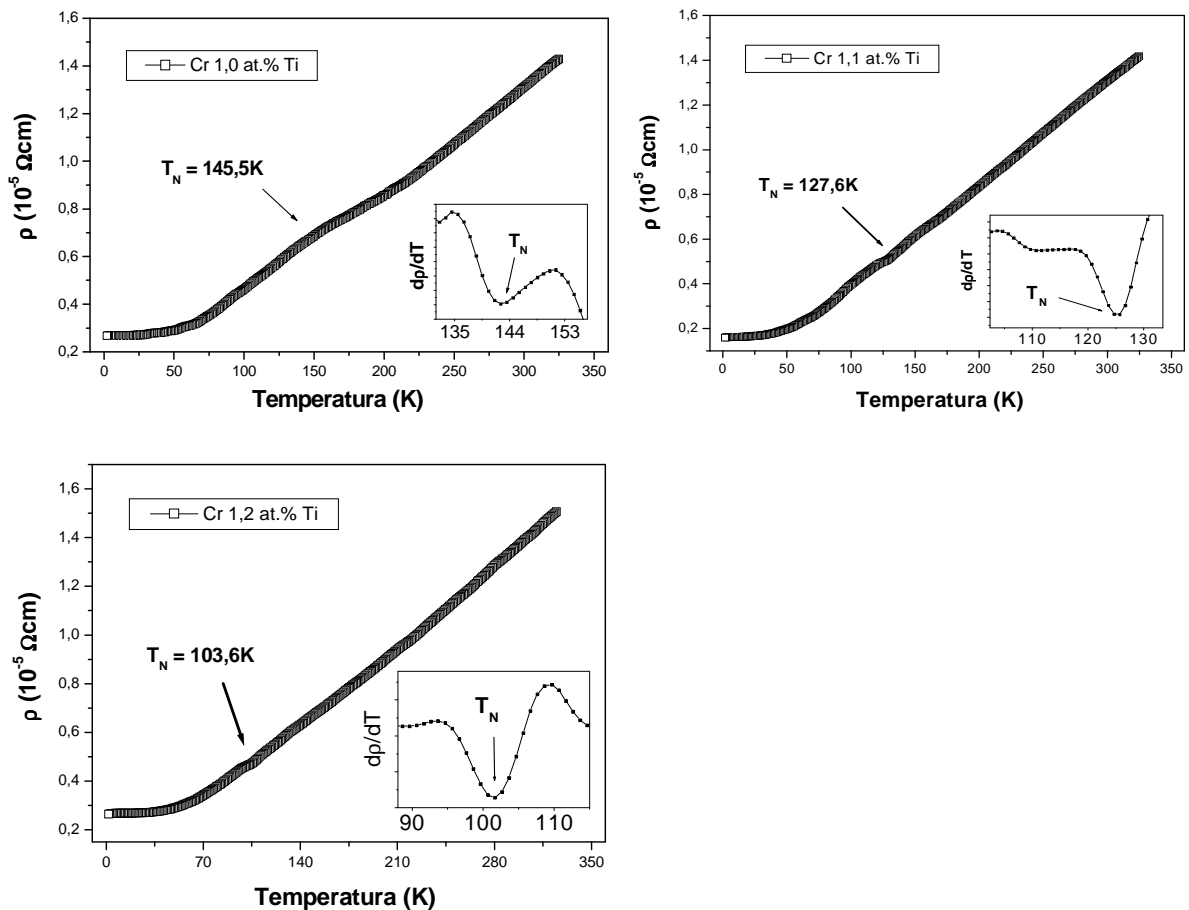


Figura 21: Resistividade elétrica como função da temperatura para amostras Cr x at.%Ti ($x = 1,0; 1,1; 1,2$). O “inset” apresenta a derivada da resistividade como função da temperatura. Ao valor de mínimo apresentado associa-se $T_N = 145,5\text{K}; 127,6\text{K}; 103,6\text{K}$ respectivamente.

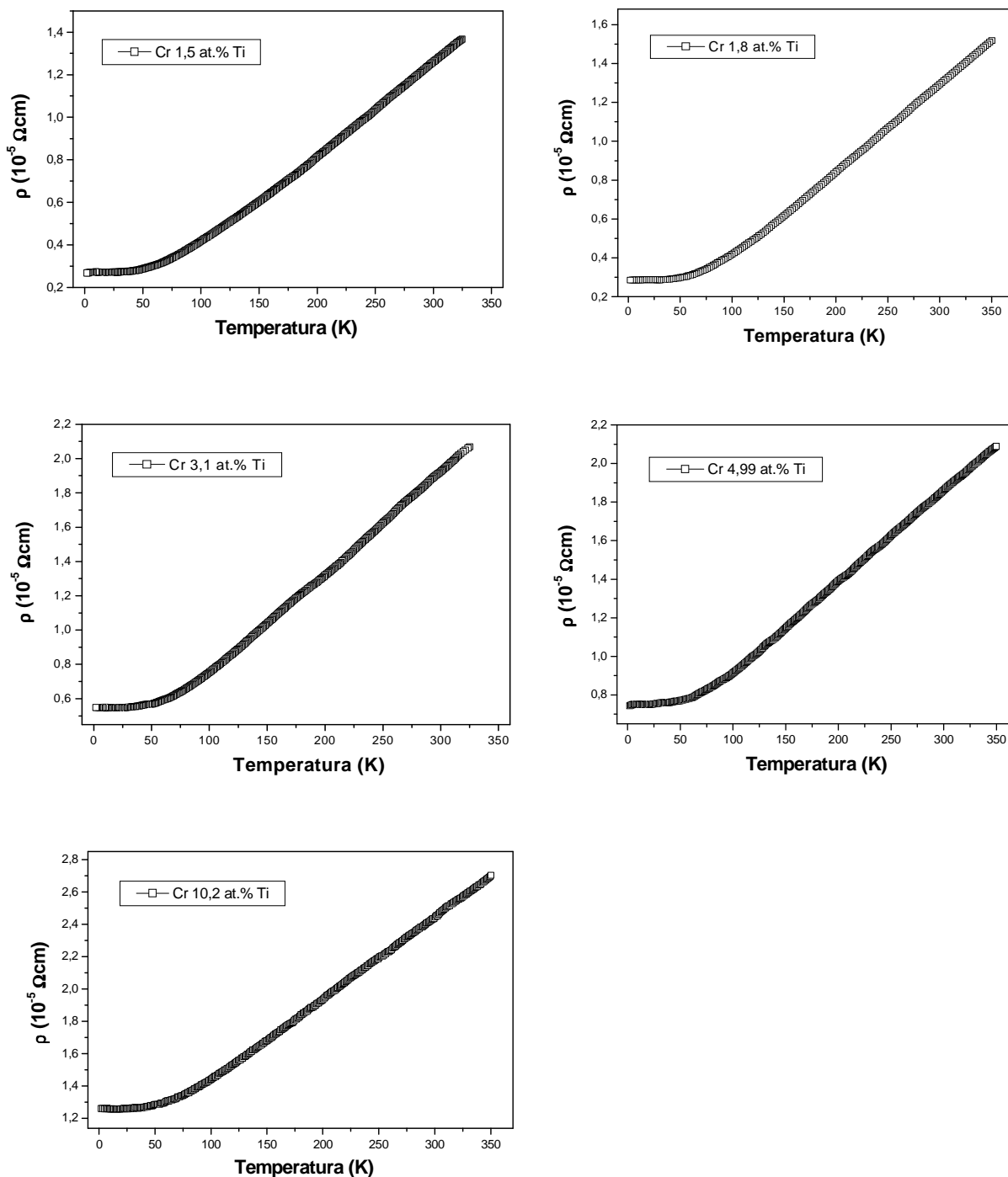


Figura 22: Resistividade elétrica em função da temperatura para amostras Cr x at.%Ti ($x = 1,5; 1,8; 3,1; 4,99; 10,2$). Conjunto de amostras que não apresentam transição de Néel.

Como segundo passo para a determinação do diagrama de fases magnéticas da liga de Cr-Ti, procedemos com as medidas de suscetibilidade magnética em função da temperatura. Na Figura 23 são mostrados os valores da suscetibilidade magnética em função da temperatura para a amostra *Cr 0,23 at.%Ti* com a aplicação de campos magnéticos de 100Oe, 1kOe e 10kOe respectivamente, nos procedimentos ZFC e FC.

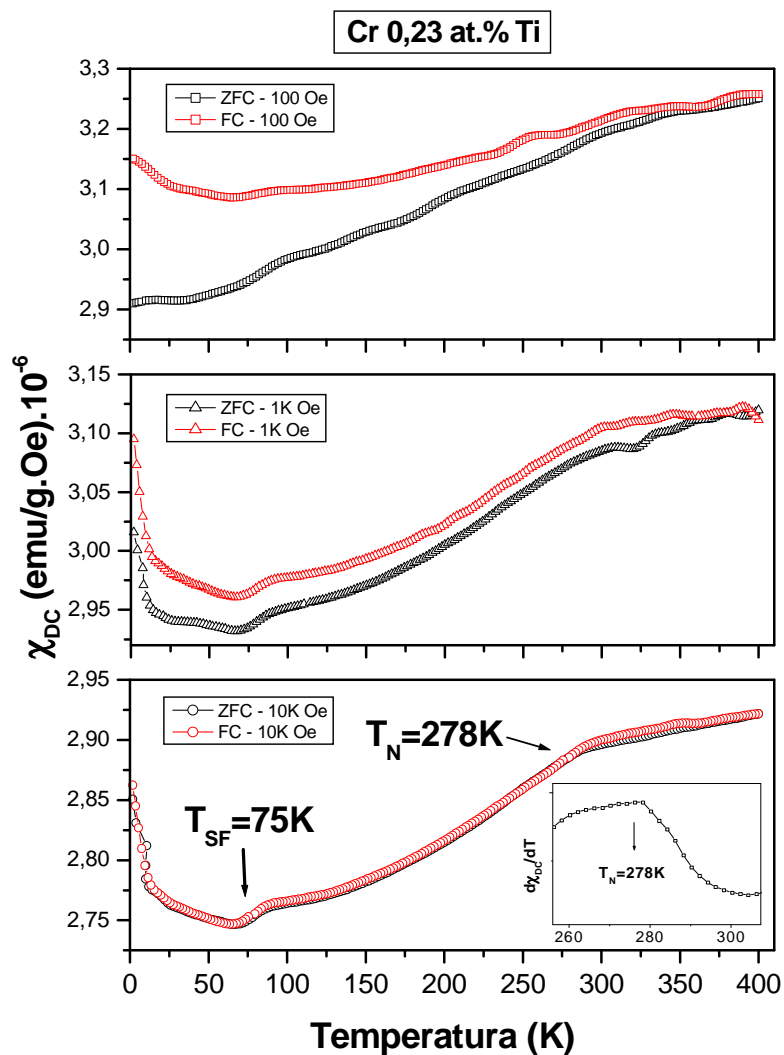


Figura 23: Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de diferentes campos magnéticos para a amostra *Cr 0,23 at.%Ti*. Detalhe para a transição “spin-flip” $T_{SF}=75\text{K}$ e para $T_N=278,6\text{K}$. O inset apresenta a derivada da suscetibilidade como função da temperatura. Ao valor de máximo apresentado associa-se $T_N=278\text{K}$.

Os valores de T_N , bem como de T_{SF} foram determinados a partir da análise da derivada da curva, no qual associamos as temperaturas críticas a um valor de máximo nestas derivadas.

Observamos uma mudança na inclinação da curva de suscetibilidade acima de T_N , na fase paramagnética, na qual prevalece o paramagnetismo eletrônico. Dentre as amostras estudadas, juntamente com o Cr puro, somente a amostra *Cr 0,23 at.%Ti* apresenta a transição “*spin flip*”, determinada a partir de um ponto de inflexão na derivada da curva de suscetibilidade magnética. A T_{SF} encontrada foi de 75K para o campo magnético aplicado de 10k Oe.

A irreversibilidade apresentada entre as curvas ZFC e FC é suprimida com a aplicação de 10 kOe. Esta irreversibilidade apresentada nos dois processos é explicada se levarmos em consideração que no procedimento FC, a aplicação de campo ocorre em alta temperatura, e na formação do estado antiferromagnético (diminuindo a temperatura) porções da SDW podem se alinhar com o campo contribuindo para um aumento no valor da suscetibilidade magnética em comparação com o procedimento ZFC. Com altos campos magnéticos aplicados, a SDW acaba se orientando na direção do campo independentemente da temperatura na qual ocorre a aplicação de campo.

As demais curvas de suscetibilidade magnética como função da temperatura são mostradas nas Figuras 24 – 31 abaixo, no qual optamos por mostrar apenas os dados com aplicação de campos magnéticos mais elevados, pois não apresentam diferenças significativas ou outros fenômenos importantes, embora a caracterização tenha sido feita por completo.

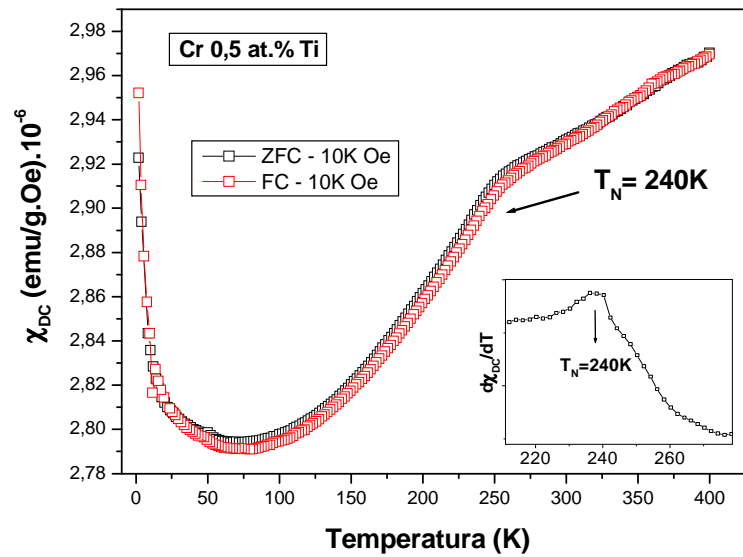


Figura 24: Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de campo magnético de 10K Oe para amostra *Cr 0,5 at.%Ti* nos procedimentos ZFC e FC. O inset apresenta a derivada da suscetibilidade como função da temperatura. Ao valor de máximo apresentado associa-se $T_N=240\text{K}$.

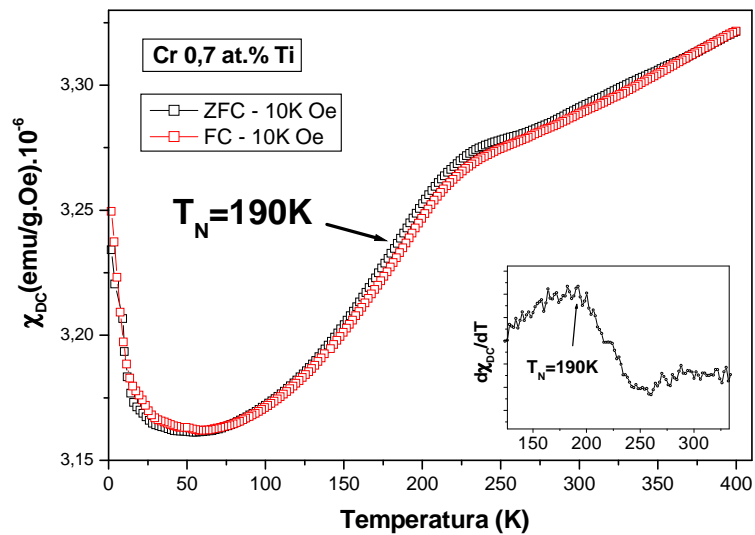


Figura 25: Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de campo magnético de 10K Oe para amostra *Cr 0,7 at.%Ti* nos procedimentos ZFC e FC. O inset apresenta a derivada da suscetibilidade como função da temperatura. Ao valor de máximo apresentado associa-se $T_N=190\text{K}$.

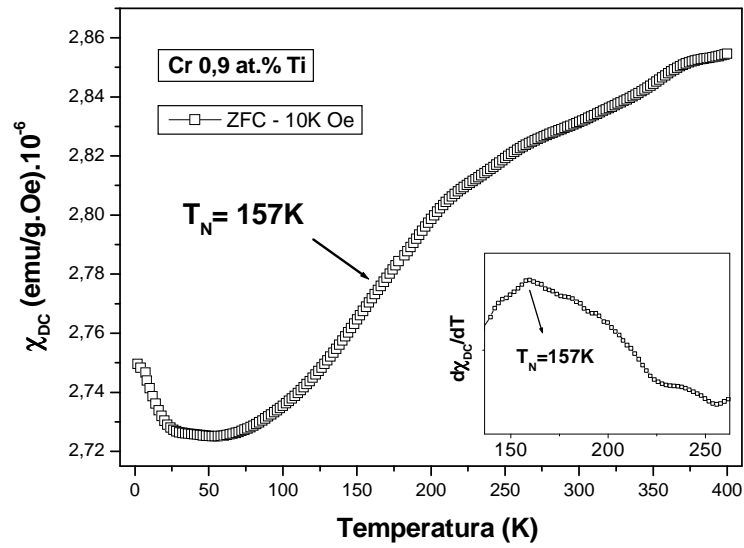


Figura 26: Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de campo magnético de 10KOe para amostra *Cr 0,9 at.%Ti* no procedimento ZFC. O inset apresenta a derivada da suscetibilidade como função da temperatura. Ao valor de máximo apresentado associa-se $T_N=157$ K.

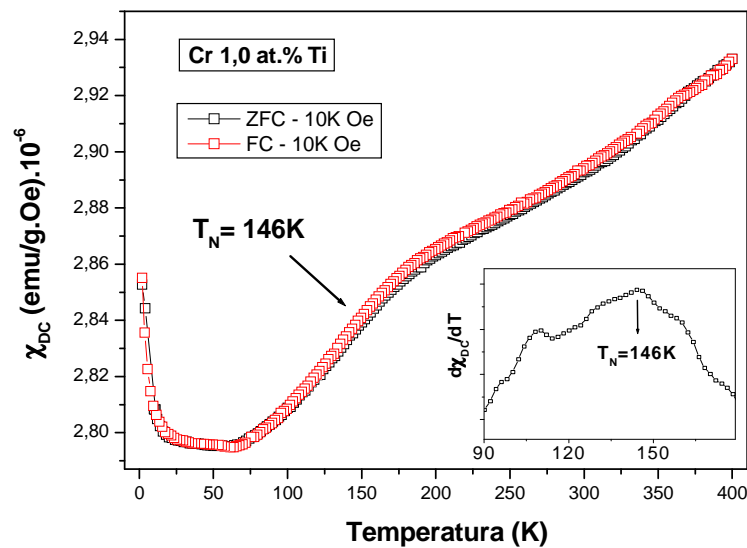


Figura 27: Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de campo magnético de 10KOe para amostra *Cr 1,0 at.%Ti* nos procedimentos ZFC e FC. O inset apresenta a derivada da suscetibilidade como função da temperatura. Ao valor de máximo apresentado associa-se $T_N=146$ K.

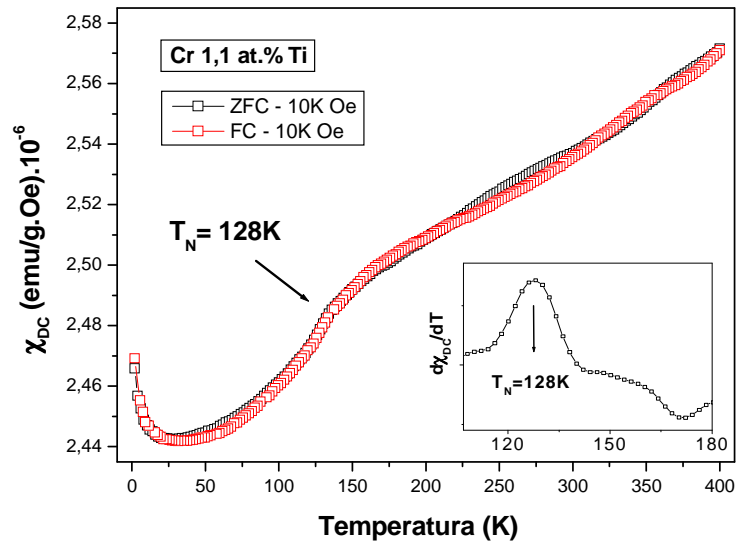


Figura 28: Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de campo magnético de 10KOe para amostra *Cr 1,1 at.%Ti* nos procedimentos ZFC e FC. O inseto apresenta a derivada da suscetibilidade como função da temperatura. Ao valor de máximo apresentado associa-se $T_N=128\text{K}$.

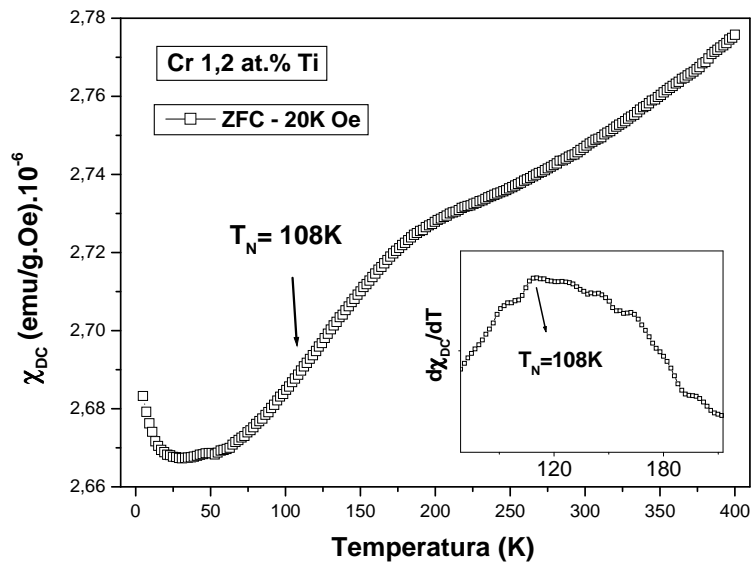


Figura 29: Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de campo magnético de 10KOe para amostra *Cr 1,2 at.%Ti* no procedimento ZFC. O inseto apresenta a derivada da suscetibilidade como função da temperatura. Ao valor de máximo apresentado associa-se $T_N=108\text{K}$.

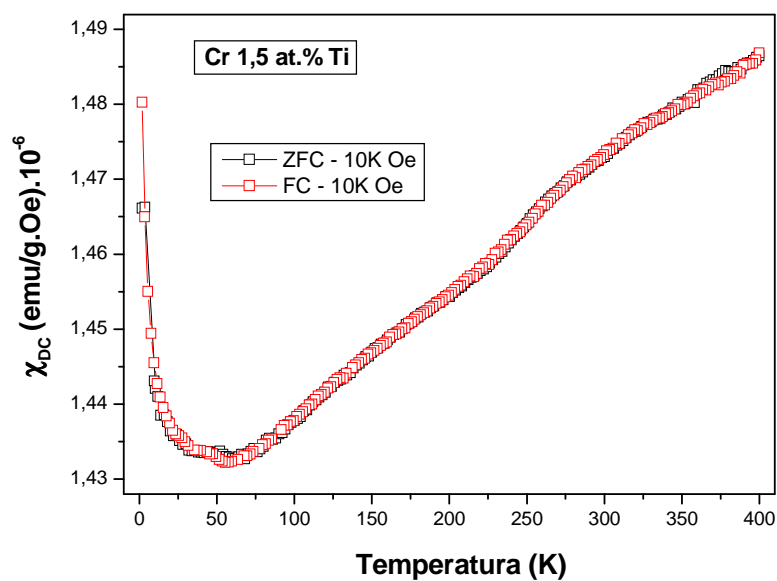


Figura 30: Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de campo magnético de 10KOe para amostra Cr 1,5 at.%Ti nos procedimentos ZFC e FC.

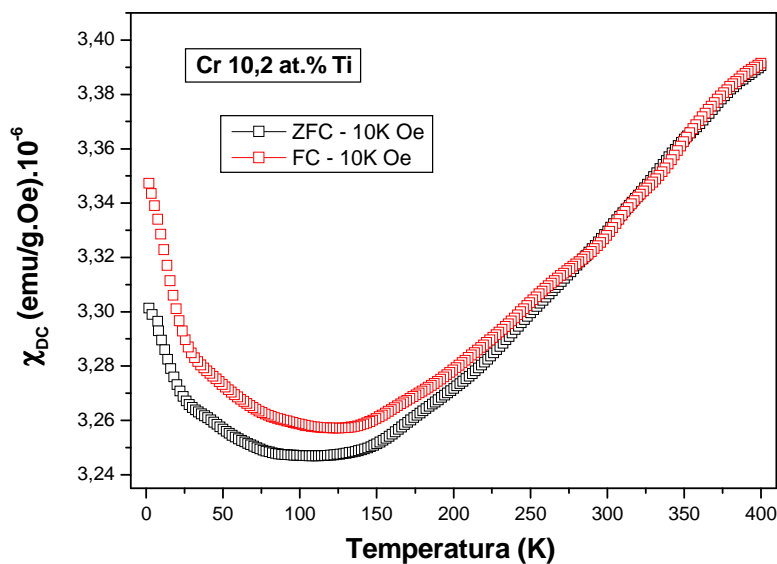


Figura 31: Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de campo magnético de 10KOe para amostra Cr 10,2 at.%Ti nos procedimentos ZFC e FC.

As diferenças na curva de suscetibilidade existentes entre as amostras que apresentam transição das que não apresentam são bastante notáveis, destacando-se o perfil “contínuo e suave” das curvas de amostras sem transição quando comparados à mudança de comportamento que ocorre acima de T_N nas amostras antiferromagnéticas. Outra diferença marcante é com relação ao ponto de irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC, que se apresenta em temperaturas mais baixas para as amostras paramagnéticas.

O aumento no valor da suscetibilidade magnética com a diminuição da temperatura no entorno de 20K para a maioria das amostras ainda não é compreendido.

De posse dos valores de temperaturas críticas encontrados pelas medidas de resistividade elétrica e por suscetibilidade magnética, reunidos na Tabela 2, construímos o Diagrama de fases magnéticas do sistema Cr-Ti, apresentado na Figura 32. Os erros associados às medidas foram determinados analisando-se a “resolução do pico” (ou vale) encontrados na derivada da curva, que de certa forma caracteriza uma transição mais larga ou estreita.

Concentração de Ti (at.%)	$T_N(K)$ resistividade	$T_N(K)$ suscetibilidade	$T_{SF}(K)$ suscetibilidade
0	310,7 ± 3	310 ± 5	123,5 ± 5
0,23	278,6 ± 5	278 ± 6	75 ± 5
0,5	239,5 ± 7	240 ± 5	0
0,7	189,7 ± 6	190 ± 7	0
0,9	157,7 ± 5	157 ± 6	0
1,0	145,5 ± 3	146 ± 6	0
1,1	127,6 ± 3	128 ± 3	0
1,2	103,6 ± 4	108 ± 6	0
1,5	0	0	0
1,8	0	-	0
3,1	0	-	0
4,99	0	-	0
10,2	0	0	0

Tabela 2: Resultados de T_N e T_{SF} obtidos por medidas de resistividade elétrica e suscetometria DC para amostras de Cr-Ti.

O diagrama de fases evidencia as fronteiras entre as fases AF1 (antiferromagnética com polarização transversal da SDW), AF2 (antiferromagnética com polarização longitudinal da SDW) e P (paramagnética) apresentadas. A T_{SF} para a amostra Cr 0,036 at.%Ti foi previamente determinada por Chiu et al (1971).

A forma quadrática sugerida pelas medidas de T_{SF} foi primeiramente enunciada por Hamaguchi et al (1965) e confirmada experimentalmente para ligas de Cr-V por de Oliveira et al (1995) e para ligas de Cr-Nb (de Souza , 2006).

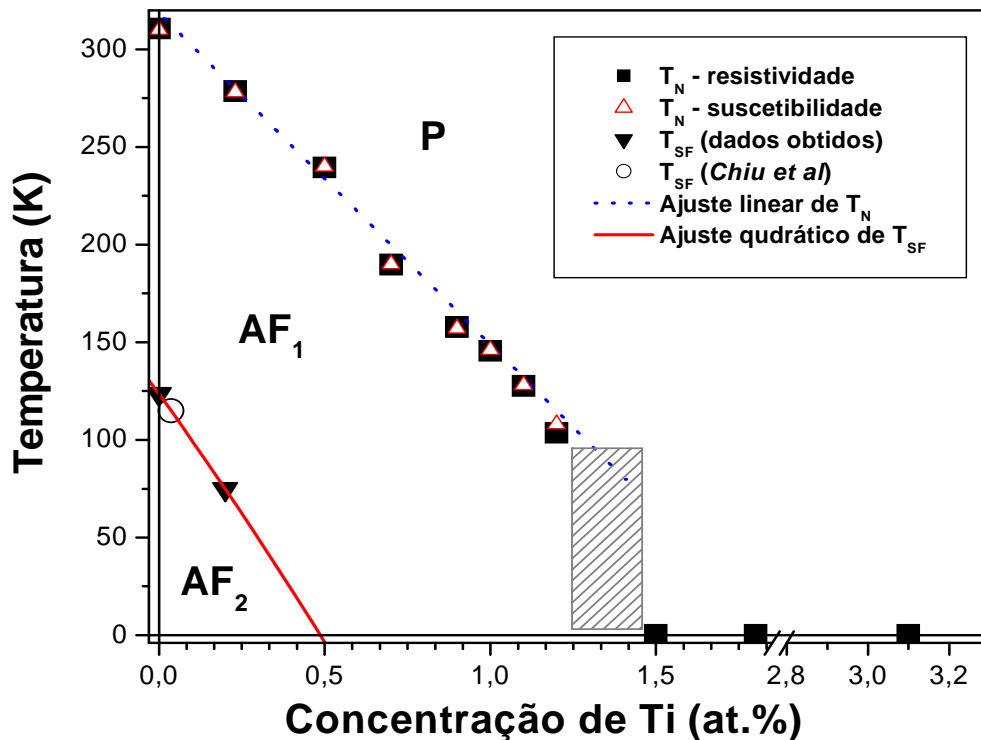


Figura 32: Diagrama de fases magnéticas de Cr-Ti. Temperaturas de transição em função da concentração de Ti, mostrando as fases AF₁, AF₂ e P. A região hachurada representa a indeterminação de uma fronteira, devido à ausência de pontos experimentais nesta região. As barras de erro não são observadas pois são menores que os pontos.

A dependência de T_N com a concentração de Ti confirma os resultados encontrados na literatura (Chiu et. al, 1971), apresentados na Figura 33, que indicam uma variação linear de T_N de aproximadamente -160K/at.\%Ti . Contudo, tal concordância é verificada apenas para as amostras com concentração de até $1,2\%Ti$, ao passo que a mesma deveria ocorrer para concentrações de até $1,9\%Ti$. Um ajuste linear dos dados de T_N fornece:

$$T_N = 314,3 - 171,7x \quad (2)$$

resultado muito satisfatório, considerando que as amostras são policristalinas e a concentração adotada é a concentração nominal, ou seja, a concentração determinada na separação dos materiais, antes da fusão da amostra.

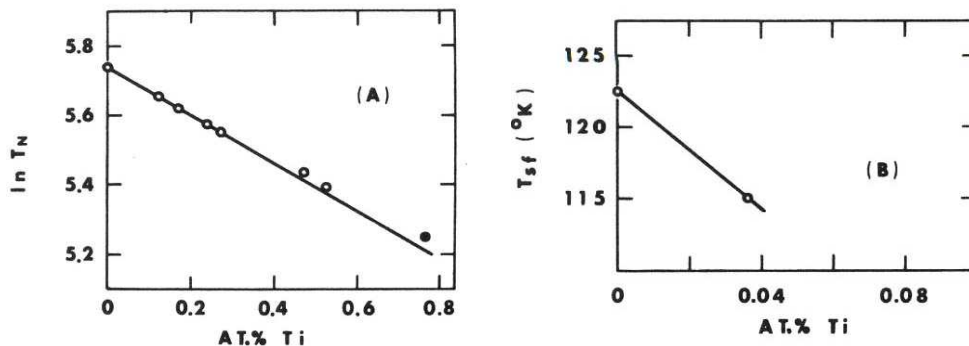


Figura 33: Decaimento de T_N e T_{SF} como função da concentração e Ti (Chiu et. al, 1971)

Apesar de nossos dados sugerirem uma correção no diagrama de fases magnéticas da liga, eles não indicam erro no diagrama proposto por Chiu et. al (1971), uma vez que neste estudo foram caracterizadas apenas 9 amostras, com concentração entre 0 e $0,7\%Ti$. A extrapolação para o valor da taxa de decréscimo de T_N em toda faixa de concentrações é justificável tendo em vista o

extenso estudo até então realizado para ligas com outros dopantes (como por exemplo o V ou Nb), onde é válido o Modelo e Banda Rígida. Contudo, este modelo não é aplicável para o caso da ocorrência de uma mudança de fase estrutural no sistema, como apresentaremos mais adiante.

As medidas de T_{SF} , em conjunto com um ponto experimental calculado por Chiu et. al, fornece a seguinte relação quadrática para sua dependência com a concentração:

$$T_{SF} = 123,5 - 234,7x - 38,9x^2 \quad (3)$$

de modo que a transição “*spin flip*” é suprimida para a concentração de 0,49%Ti, extrapolando a expressão quadrática encontrada, justificando a não observação de T_{SF} em outras amostras, já que dentre as amostras confeccionadas no presente trabalho, apenas duas se situam nessa faixa de concentração (Cr puro e Cr 0,23 at.%Ti).

A ocorrência de uma mudança de comportamento para amostras de concentração a partir de 1,5% de Ti, observada no diagrama de fases magnéticas corroboram com uma peculiaridade também observada no Diagrama de fases estrutural da liga, mostrado na Figura 34.

Para baixas concentrações de Ti, no entorno de 1,5%, é possível o aparecimento de Cr_2Ti na fase cúbica do tipo C15 ($\alpha-Cr_2Ti$) predominantemente, em coexistência com $\beta-Cr_2Ti$ e $\gamma-Cr_2Ti$, ambos de estrutura hexagonal, do tipo C14 e C36 respectivamente. Contudo, a falta de detalhes para baixas concentrações e temperaturas de trabalho menores que 800 K impossibilitam a

afirmação direta de existência de um novo arranjo cristalino (Cr_2Ti) em determinadas ligas, com concentrações próximas às de 1,8% Ti.

Ti-Cr Phase Diagram

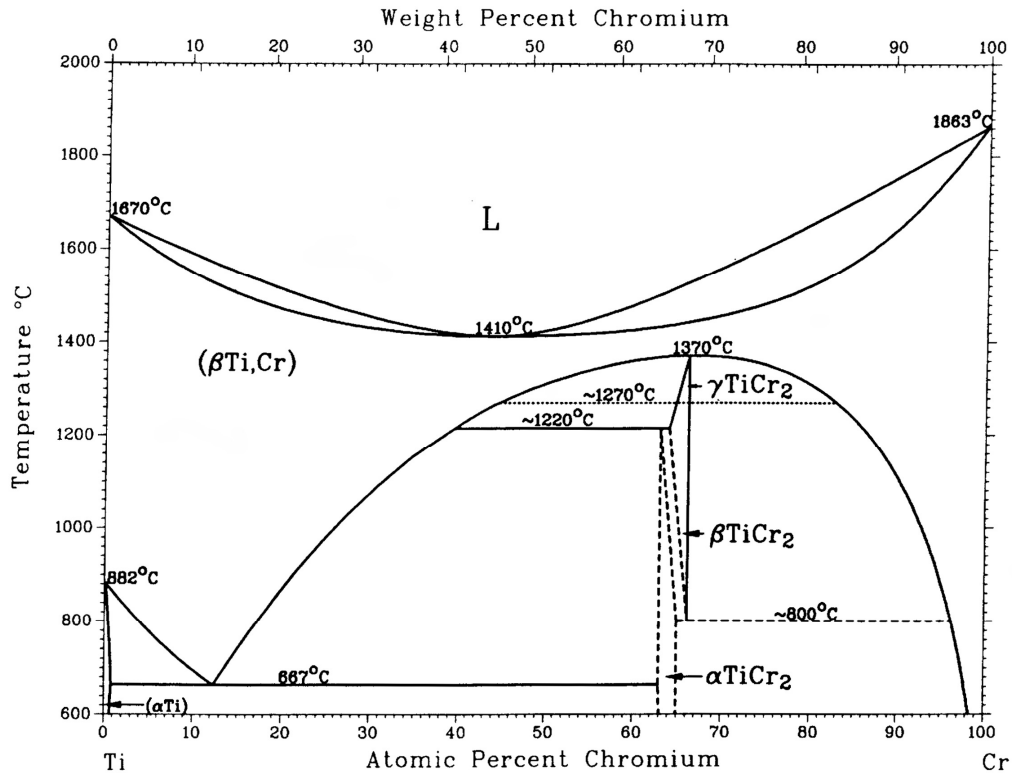


Figura 34: Diagrama de fases estrutural para a liga de Cr-Ti (Massalki, 1987).

Sob o ponto de vista da especulação da estrutura apresentada em determinadas faixas de concentração, submetemos as amostras a medidas de densidade volumétrica, dada a impossibilidade imediata de medidas para análise estrutural direta. Utilizamos vários “pedaços” das amostras, de forma a obter uma boa média estatística da densidade das ligas. Os resultados são mostrados na Figura 35, em conjunto com uma curva de densidade teórica, considerando apenas a existência da fase Cr-Ti bcc e as densidades nominais do Cr e Ti.

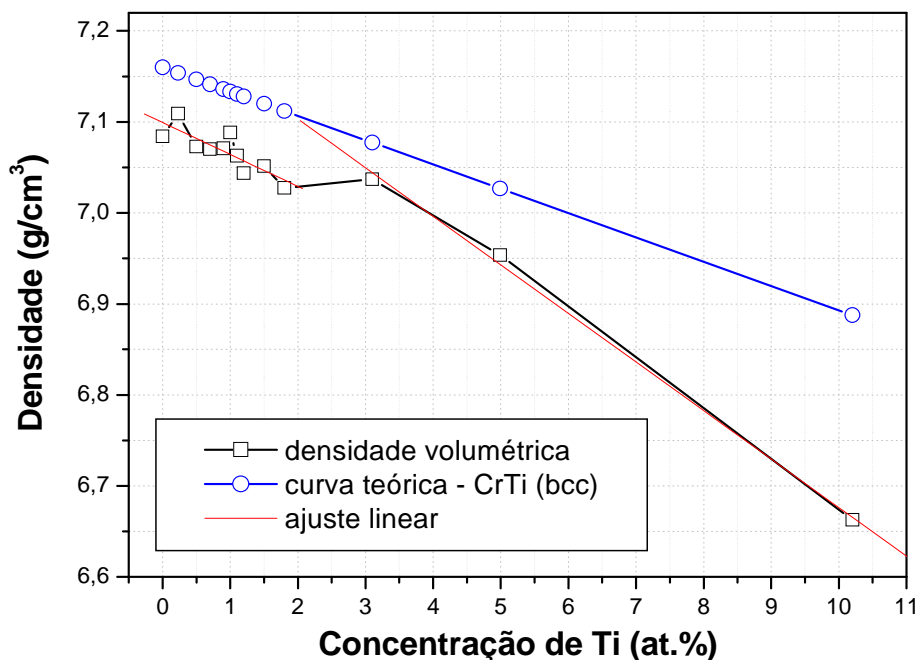


Figura 35: Densidade volumétrica em função da concentração de Ti. Os quadrados correspondem a dados experimentais, os círculos à curva teórica e em vermelho os ajustes lineares.

Observamos dois comportamentos distintos na curva de densidade volumétrica. A equação que descreve a curva teórica citada observada no gráfico é da forma $d = (-0,028 x + 7,18) \text{ g/cm}^3$. A primeira região, que abrange as amostras de concentração entre 0 e 1,8%Ti apresenta um ajuste linear da forma $d = (-0,035 x + 7,09) \text{ g/cm}^3$, e se apresenta “paralela” à curva teórica, tendo em vista a concordância em 80% do coeficiente linear das duas retas. Desta forma, a menos de uma constante aditiva, e levando em consideração a possível existência de inhomogeneidades e alterações na concentração real de Ti nas amostras, os resultados coincidem, indicando que a estrutura presente é primordialmente, senão totalmente do tipo bcc (Cr-Ti). Para as amostras de

concentração entre 3,1 e 10,2%Ti o ajuste encontrado foi de $d = (-0,053 x + 7,21)$ g/cm³, ou seja, uma inclinação na reta aproximadamente 51% menor.

A explicação para esta variação na dependência da densidade volumétrica com a concentração provavelmente está relacionada à coexistência das fases Cr₂Ti, que se tornam mais expressivas para concentrações mais altas, a partir de 1,5%Ti.

A diminuição na dependência da densidade volumétrica com a concentração de Ti ocorre porque apesar de o Cr ser mais denso que o Ti e estar “mais presente” na fase Cr₂Ti, a estrutura cristalina formada nas fases β-Cr₂Ti e γ-Cr₂Ti não é do tipo cúbica, mas sim hexagonal, apresentando portanto um maior volume de célula unitária, e conseqüente menor densidade volumétrica quando em comparação com a estrutura cúbica.

Tendo em vista o repentino e inesperado desaparecimento do estado ordenado (antiferromagnético) para amostras com concentração a partir de 1,5% de Ti, a peculiaridade no diagrama de fases estrutural da liga sob baixas concentrações e os resultados de densidade volumétrica para as amostras, concluímos que a existência de uma transição e fase estrutural (CrTi → Cr₂Ti) pode ser a responsável pela não formação do estado SDW para estas amostras, definindo um ponto crítico por volta de 1,5% Ti. Desta forma, uma caracterização a partir de técnicas de difração de raios – X é de fundamental importância para a determinação da existência desta transição estrutural, e se concretizará na continuidade do trabalho.

3.2- Momento Magnético Localizado nas ligas de Cr-Ti

Durante o processo de caracterização magnética, uma das amostras apresentou um comportamento distinto das demais. Na Figura 36 observamos os valores de suscetibilidade magnética em função da temperatura para a amostra Cr 0.7 a.%Ti para diferentes campos magnéticos aplicados, onde destacamos a formação de momento magnético localizado acima de T_N (fase paramagnética), exibindo um comportamento “tipo Curie-Weiss” (CW).

A possibilidade da existência de momento magnético localizado na fase paramagnética no cromo foi inicialmente negada analisando-se os baixos valores de momentos magnéticos atômicos obtidos por medidas de difração de nêutrons, aliada ao fato de que a suscetibilidade magnética DC do cromo não obedeceu a um comportamento tipo Curie-Weiss (CW) acima de T_N . A evidência direta da ausência de momentos magnéticos localizados foi obtida também por experimentos de difração de nêutrons, os quais indicaram um espalhamento insignificante na fase paramagnética.

Contudo, a introdução de impurezas no Cr pode permitir a formação de momentos magnéticos localizados. Esse fenômeno é detectado em medidas de suscetibilidade magnética em função da temperatura, como um comportamento paramagnético tipo CW. Para esse efeito, as ligas de Cr podem ser classificadas em dois grupos, um cujas impurezas possuem momento magnético intrínseco, como Mn, Fe, Ni e Co e outro cujos dopantes não possuem momento magnético intrínseco como V, Nb e Ti.

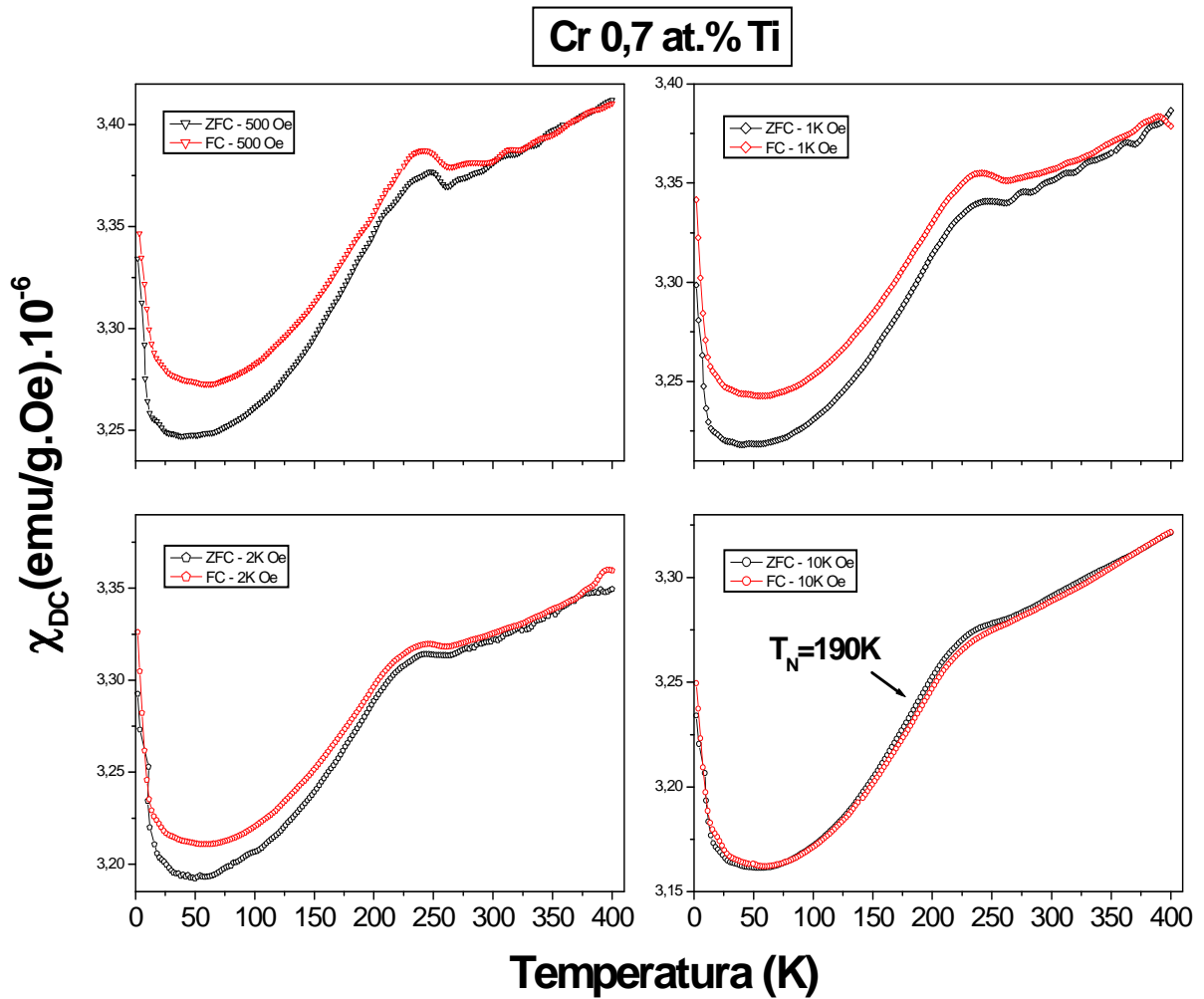


Figura 36: Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura com aplicação de diferentes campos magnéticos (500, 1k, 2k e 10k Oe, respectivamente) para a amostra Cr 0,7 at.%Ti. Detalhe para a formação de momento magnético localizado acima de T_N e a forte dependência com o campo aplicado.

Das ligas com os elementos citados, que contém momento magnético intrínseco, somente as ligas com Fe mantêm o comportamento tipo CW. Entretanto, esse comportamento inerente ao Fe manifesta-se tanto na fase SDW como na fase paramagnética das ligas. No caso das ligas com Co o

comportamento tipo CW se manifesta em temperaturas superiores à T_N . No caso do níquel, mesmo possuindo momento magnético intrínseco, as ligas Cr-Ni comportam-se, do ponto de vista magnético, da mesma maneira que o Cr puro, salvo a mudança de T_N (de Oliveira, 2006). Contudo, esses resultados foram obtidos com altos campos magnéticos e, como foi verificado para o caso do Cr-V por exemplo, campos magnéticos altos podem suprimir o comportamento de momentos magnéticos localizados induzidos por impurezas. A Figura 37 mostra a ocorrência de momento localizado na fase paramagnética em uma amostra de Cr-V. A temperatura T_{CW} é definida como aquela em que se inicia o comportamento tipo CW.

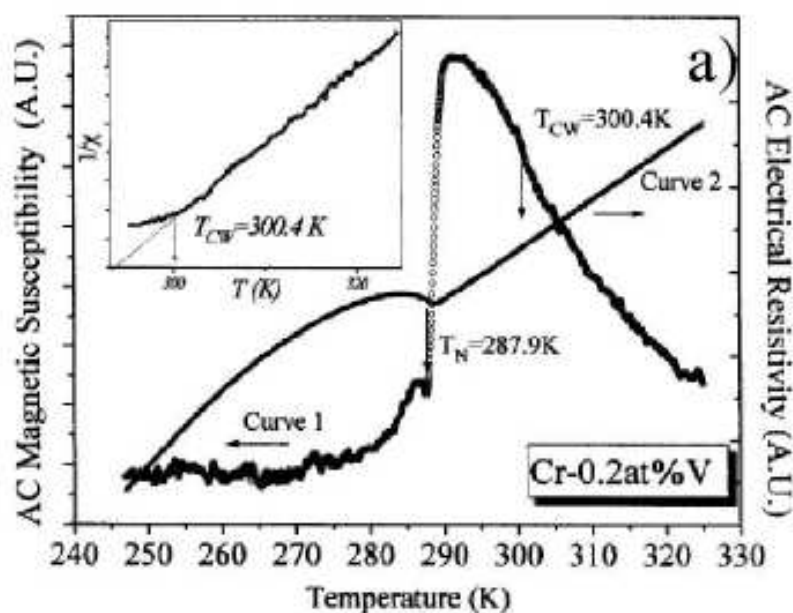


Figura 37: Suscetibilidade magnética AC (χ_{AC}) em função da temperatura e resistividade elétrica para amostra e Cr 0,2 at.%V. o “inset” apresenta o valor de $1/\chi_{AC}$, utilizado para determinação de T_{CW} (de Oliveira et. al, 1996).

Tugushev (1992) propôs um modelo no qual se determina quais são as condições gerais para a formação desses estados localizados gerados por impurezas pontuais não-magnéticas em uma matriz antiferromagnética com SDW de um metal de duas bandas e um reservatório de elétrons. A geração dos estados localizados com polarização de spin é acompanhada pela redistribuição da densidade de spin nas vizinhanças do defeito. Desta forma, elétrons com spin *up* (*down*) são empurrados para fora da região ao redor da impureza e dentro dessa região predominam elétrons com spin *down* (*up*). Para distâncias maiores que um certo raio de alcance da interação com a impureza, haverá uma compensação do momento local.

Admite-se que as ondas de densidade de spin localizadas - LSDW (*Local Spin Density Waves*) existem desde temperaturas inferiores a T_N , porém não se manifestam por estarem “congeladas” na matriz da SDW, que é um arranjo de longo alcance. Quando o sistema atinge T_N , o parâmetro de ordem de longo alcance é destruído e as LSDW estão livres para orientar seus momentos magnéticos paralelamente ao campo magnético aplicado, gerando um crescimento abrupto no valor da suscetibilidade até a temperatura T_{CW} , definida como a temperatura de maior valor em χ_{DC} na região de comportamento tipo CW. A partir de T_{CW} , χ_{DC} decai com um comportamento tipo CW. Com o acréscimo de temperatura, as LSDW são suprimidas pelas flutuações térmicas e o sistema apresenta o comportamento típico da suscetibilidade paramagnética de Pauli.

O surgimento das LSDW e a manifestação do comportamento tipo CW é dependente do campo magnético aplicado, de forma que o aumento do valor do campo magnético aplicado na amostra provoca o espalhamento das LSDW,

fazendo com que o comportamento tipo CW não seja mais observado em medidas de suscetibilidade magnética. A concentração de impureza na matriz de Cr é outro fator limitante na formação das LSDW.

Diferentemente do ocorrido para os casos das ligas de Cr-V (de Oliveira et. al, 1996) e Cr-Nb (de Souza et. Al, 2005), na qual a formação de momento localizado na fase paramagnética ocorre para numa variedade de amostras com diferentes concentrações, no presente caso do Cr-Ti apenas a amostra *Cr 0,7 at.%Ti* exibiu tal comportamento.

Capítulo 4

4.1- Transição de Fase Quântica em Cr-Ti

Nos últimos anos, uma nova classe de transição de fase tem chamado a atenção e despertado extremo interesse no ramo da Física do Estado Sólido: A Transição de Fase Quântica (TFQ).

Diferentemente de uma transição de fase clássica, que ocorre à temperatura finita maior que zero e é mediada por flutuações térmicas, a transição de fase quântica ocorre à temperatura nula, e é mediada somente por flutuações quânticas no sistema, e como lidamos com $T=0$, todo o estudo da TFQ é realizado em termos do estado fundamental do sistema quântico.

Considere $H(g)$ como o Hamiltoniano que descreve um sistema de N átomos ou N *spins* nos sítios de uma rede por exemplo, que varia em função de uma constante de acoplamento adimensional g . Em geral, as propriedades físicas do estado fundamental do sistema variam suavemente conforme variamos o parâmetro adimensional g , mas dependendo da forma do Hamiltoniano, pode ocorrer algum caso em que exista cruzamento de níveis

entre os estados fundamental e primeiro excitado. Em outras palavras, pode existir um ponto $g = g_c$ em que o primeiro estado excitado se torna o estado fundamental do sistema, gerando um ponto não analítico da energia do estado fundamental em função de g . Um comportamento similar ocorre quando tratamos o limite do sistema, quando os N átomos tendem ao infinito. Os níveis fundamental e primeiro excitado, quando variamos o parâmetro g , podem se repelir na vizinhança de algum ponto g_c , e à medida que aumentamos o valor de N , esta distância entre os dois níveis fica cada vez mais próxima, levando no limite, ao surgimento de um ponto não analítico em $g = g_c$.

Qualquer ponto não analítico na energia do estado fundamental no caso limite $N \rightarrow \infty$ do sistema, é considerado uma manifestação da Transição de Fase Quântica. Esta não analicidade pode ser tanto devido ao cruzamento de níveis, ou no caso limite da repulsão dos níveis. A Figura 38 ilustra estas duas situações.

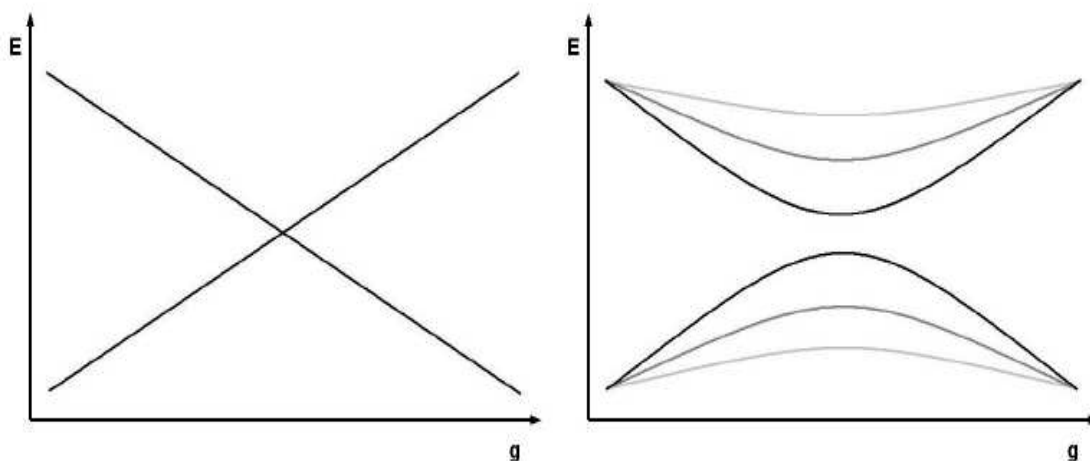


Figura 38: Energia de níveis como função do parâmetro adimensional g onde ocorre cruzamento de níveis (esquerda) e repulsão de níveis (direita) (Chagas, 2008).

Desta forma, assim como no caso de transições de fase clássicas, existem dois tipos de transição de fase quântica, as de primeira e de segunda ordem. As TFQ de primeira ordem são aquelas que possuem um cruzamento de níveis e este cruzamento persiste no limite de $N \rightarrow \infty$. Já as de segunda ordem são aquelas em que a escala de energia característica das flutuações acima do estado fundamental vão a zero quando g se aproxima de g_c .

É necessário enfatizar que o tratamento da TFQ está fundamentado no estudo das propriedades do estado fundamental do sistema à temperatura nula.

O grande questionamento que pode (e deve) ser feito aqui é com respeito à inacessibilidade experimental da temperatura nula. O questionamento mais pertinente é o que segue: quando a mecânica quântica é importante, e o que ocorre com o ponto crítico à temperatura não nula?

Inicialmente é preciso distinguir flutuações de caráter predominantemente térmico e quântico. Para fazer isto, basta comparar a energia térmica $k_B T$ com a energia de escala quântica $\hbar \omega_c$, sendo ω_c a frequência na qual as flutuações ocorrem. Flutuações quânticas serão importantes enquanto sua energia de escala típica for maior que a energia térmica $k_B T$.

Em um experimento realizado a uma temperatura não nula, conforme nos aproximamos do ponto onde ocorre a transição, as flutuações clássicas se tornam predominantes. Agora, se a temperatura for bem baixa, como é o caso do caminho (a) da Figura 40, é quase impossível experimentalmente diferenciar flutuações quânticas e clássicas arbitrariamente próximas à transição, e no limite em que a temperatura vai para zero, as flutuações clássicas desaparecem e a transição de fase é comandada exclusivamente pela mecânica quântica, recebendo o nome de TFQ. É possível fazer um caminho (b) na Figura 39 e

chegar arbitrariamente perto de $T = 0$ mesmo sem experimentar flutuações quânticas (Vojita, 2000).

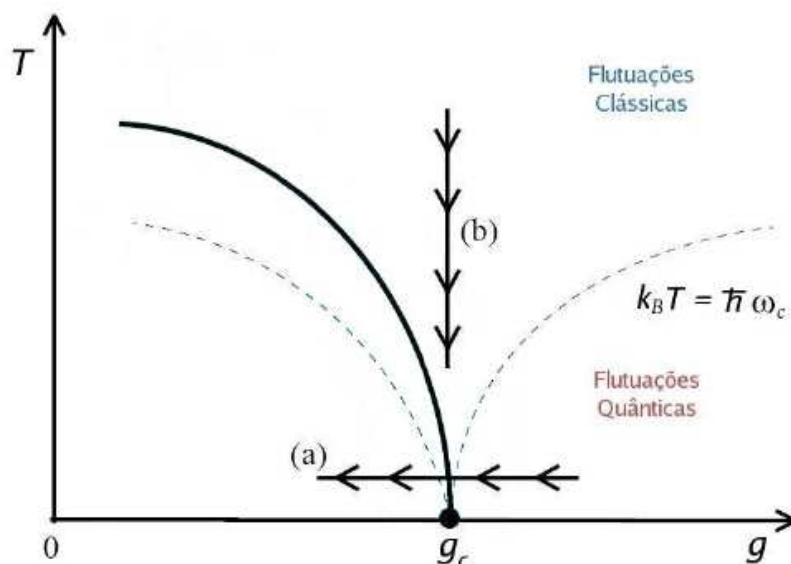


Figura 39: Diagrama de fase na vizinhança do ponto crítico quântico g_c . A linha sólida marca a fronteira entre as fases. A região próxima a linha sólida é a chamada região crítica. A linha tracejada marca o limiar entre as flutuações predominantemente clássicas e quânticas (Chagas, 2008).

Do ponto de vista experimental, os materiais que apresentam esse tipo de comportamento, em geral, são de grande complexidade, como compostos magnéticos de terras raras, óxidos de metais de transição e alguns supercondutores “*High T_c* ”. A exceção é dada pelas ligas monocristalinas de Cr-V (Yeh, 2002), Cr-Ru-V (Reed, 2008) e as ligas de Cr-Ti estudadas neste trabalho, que constituem sistemas relativamente simples em comparação aos anteriormente citados. As temperaturas típicas de análise destes sistemas são inferiores a 5K, e os parâmetros variados incluem pressão, campo magnético,

dopagem, etc. Na Figura 40 podemos observar o comportamento de algumas grandezas físicas das ligas de Cr-V no entorno do ponto crítico quântico.

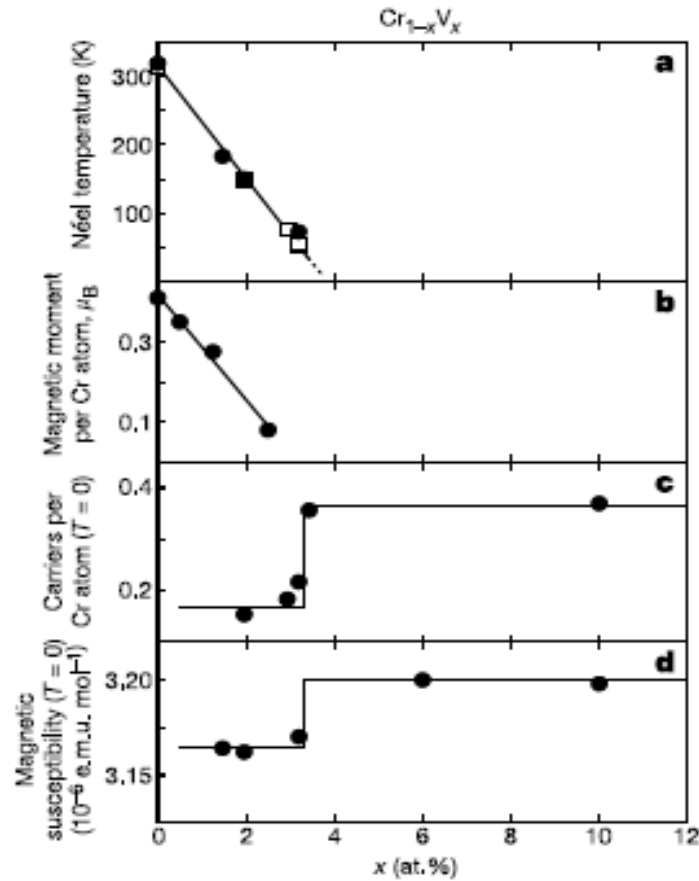


Figura 40: Temperatura de Néel e propriedades físicas à temperatura zero para ligas de Cr-V próximo ao ponto crítico. a) Diagrama de fases para liga de Cr-V obtido por medidas de suscetibilidade magnética e Efeito Hall. b) Valores de momento magnético obtidos por técnica de difração de nêutrons a 4.2K. c) Densidade de portadores à baixa temperatura ($T < 5\text{K}$) obtidas pelo inverso do coeficiente Hall. d) Suscetibilidade Magnética a baixa temperatura (Yeh, 2002).

4.1.1- Resistividade Elétrica em $T=1,8K$

Tendo em vista a possibilidade de ocorrência de transição de fase quântica nas ligas de Cr-Ti, uma vez que o mesmo apresenta fenômenos também reportados para ligas com V, e este último apresenta este tipo de transição, realizamos alguns experimentos visando à caracterização a baixas temperaturas e o comportamento destas grandezas em função da concentração de Ti na liga.

Na Figura 41 observamos os valores de resistividade residual ρ^* ($\rho^* = \rho(1,8K) / \rho(300K)$) como função da concentração de Ti na liga.

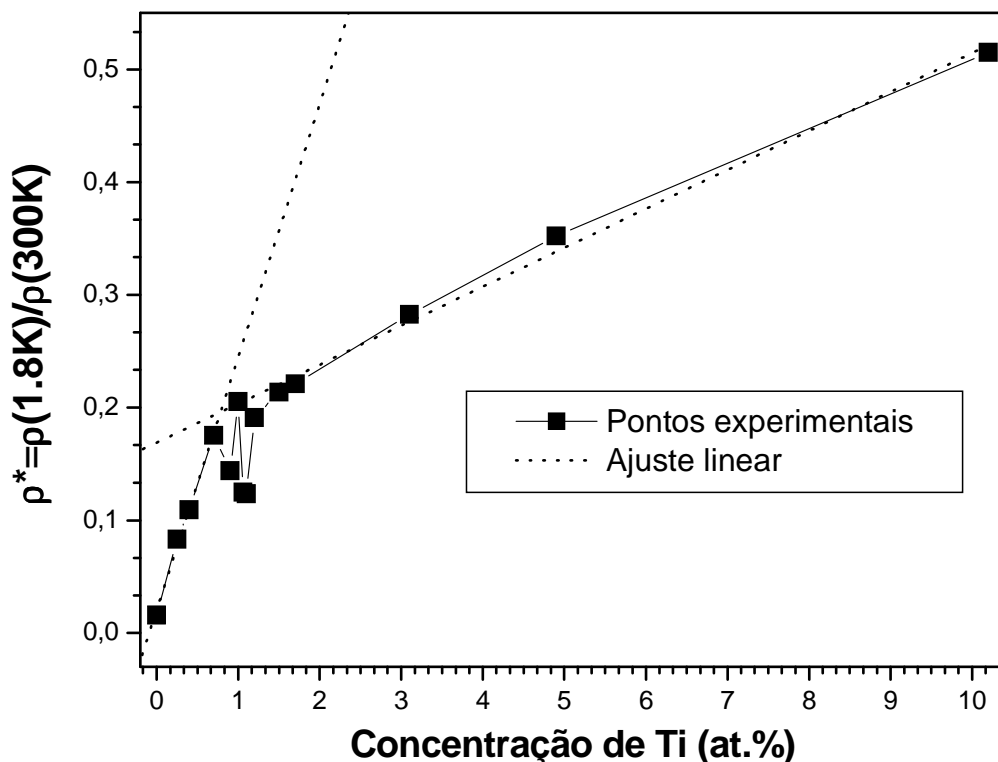


Figura 41: $\rho^* = \rho(1,8K) / \rho(300K)$ como função da concentração de Ti. As linhas pontilhadas representam o melhor ajuste linear para os diferentes regimes apresentados.

O valor de resistividade elétrica em baixa temperatura foi normalizado para todas as amostras pelo valor de resistividade a 300 K com o intuito de eliminarmos possíveis distorções nos valores que poderiam ser ocasionados devido a problemas de geometria das amostras e disposição de contatos elétricos.

Podemos observar claramente a existência de dois regimes de comportamento diferentes, fenômeno que não era esperado. O primeiro, para concentrações entre 0 e 0,9%, apresenta inclinação mais acentuada em comparação com o segundo entre 1,5 e 10,2 %, separados por uma região de oscilações.

4.1.2- Suscetibilidade Magnética em $T=5K$

Durante a caracterização magnética também foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado em baixa temperatura (5K), com o objetivo de se obter, assim como no caso de ρ^* para a resistividade, uma caracterização magnética em termos da concentração de Ti. Os resultados são mostrados na Figura 42, que relaciona o valor da suscetibilidade magnética (dM/dH) em função da concentração de Ti, realizadas a temperatura de 5K.

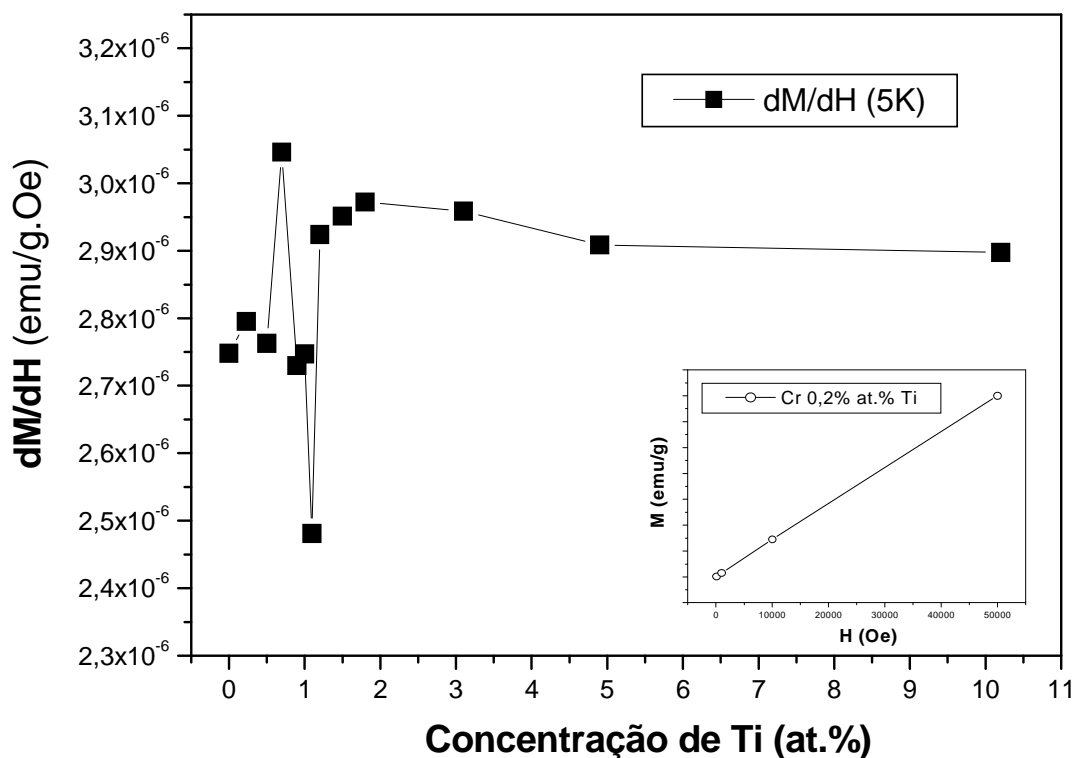


Figura 42: Suscetibilidade magnética DC (dM/dH) realizada na temperatura de 5K em função da concentração de Ti. O inset apresenta uma curva de M por H para amostra Cr 0,2 at.%Ti.

Assim como no caso de ρ^* , observamos a existência de regiões com diferentes regimes de comportamento, embora não tão definidas como no caso anterior, mas seguindo o mesmo padrão de oscilações para concentrações no entorno de 1% de Ti na liga.

Eliminando os pontos com concentração de 0,7 e 1,1% do gráfico apresentado na Figura 42, nos deparamos com um comportamento muito semelhante ao caso do Cr-V (Figura 40 d)) para a suscetibilidade magnética a baixa temperatura em função da concentração de dopante, mostrado na Figura 43. Mais uma vez, para a concentração de 1,2% Ti temos uma mudança de

comportamento, evidenciando dois patamares, o que reforça a suposição da existência de Transição de Fase Quântica no sistema.

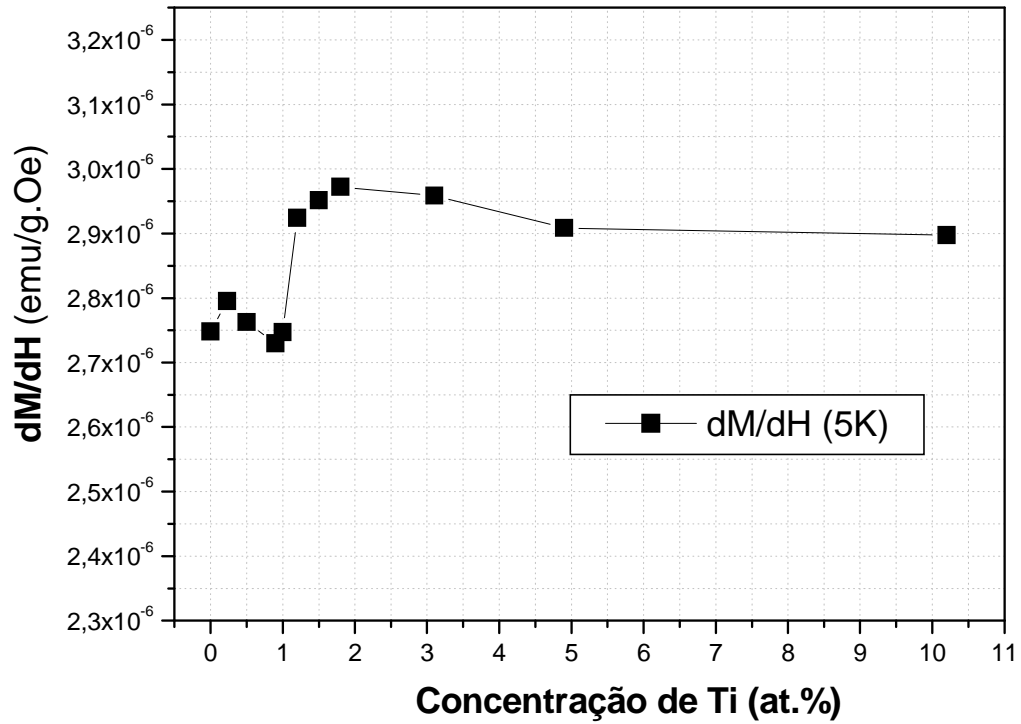


Figura 43: Suscetibilidade magnética DC (dM/dH) realizada na temperatura de 5K em função da concentração de Ti. Os pontos $x=0,7$ e $1,1$ foram propositalmente removidos.

4.1.3- Efeito Hall e Densidade de Portadores em $T=2K$

As medidas de Efeito Hall têm sido utilizadas para análise e determinação da ocorrência de uma transição de fase quântica, uma vez que o coeficiente Hall, que é proporcional à densidade de portadores, é uma grandeza física que reflete imediatamente possíveis mudanças ocorridas na superfície de Fermi do sistema.

Sob a luz do trabalho realizado para as ligas de Cr-V, no qual se observou a ocorrência de um ponto crítico quântico em 3,5 at.% V, e dos resultados interessantes até então obtidos para ρ^* e dM/dH em baixa temperatura, realizamos uma série de medidas de Efeito Hall para as amostras, com o objetivo de se determinar a dependência da densidade de portadores com a concentração de Ti na liga.

A Figura 44 mostra a tensão Hall como função do campo magnético aplicado na temperatura de 2K, para as amostras Cr x at.%Ti, com x= 0; 0,9; 1,5 e 4,9 respectivamente. A partir destes valores de tensão Hall em função do campo magnético aplicado, na mesma temperatura, determinamos a quantidade de portadores nas amostras normalizados em relação à quantidade de átomos de Cr presentes.

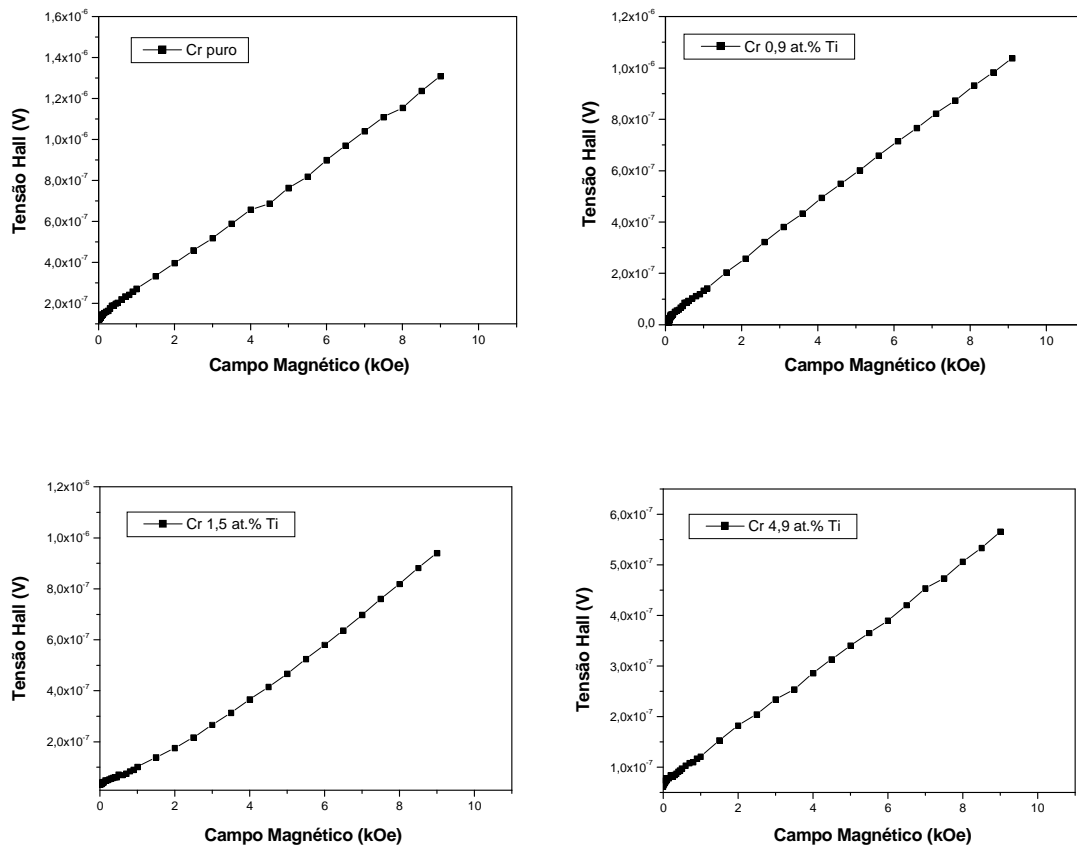


Figura 44: Tensão Hall em função do campo magnético aplicado para amostra Cr x at.%Ti, com x=0; 0,9; 1,5 e 4,9, em T= 2K.

A tensão Hall apresenta dependência com o campo magnético aplicado de acordo com a equação abaixo:

$$V_H = \frac{I}{edn} B \quad (4)$$

onde V_H é a tensão Hall, I a corrente elétrica, e a carga do elétron, d a altura da amostra, n o número de portadores e B o campo magnético aplicado.

Para todas as amostras, observamos uma dependência linear da tensão Hall com o campo magnético aplicado, e a partir de ajustes lineares determinamos os coeficientes angulares de cada reta, como as mostradas na Figura 45. Como o valor de corrente foi constante nas medidas (200 mA), com o coeficiente angular obtido a partir do ajuste, determinamos o valor da densidade de portadores (n) em cada amostra, igualando-o ao coeficiente angular da equação 4. Os valores de número de portadores na amostra foram normalizados em termos do número de átomos de Cr, calculados para cada amostra a partir da massa, dimensões e concentração. Estes valores são mostrados na Figura 45.

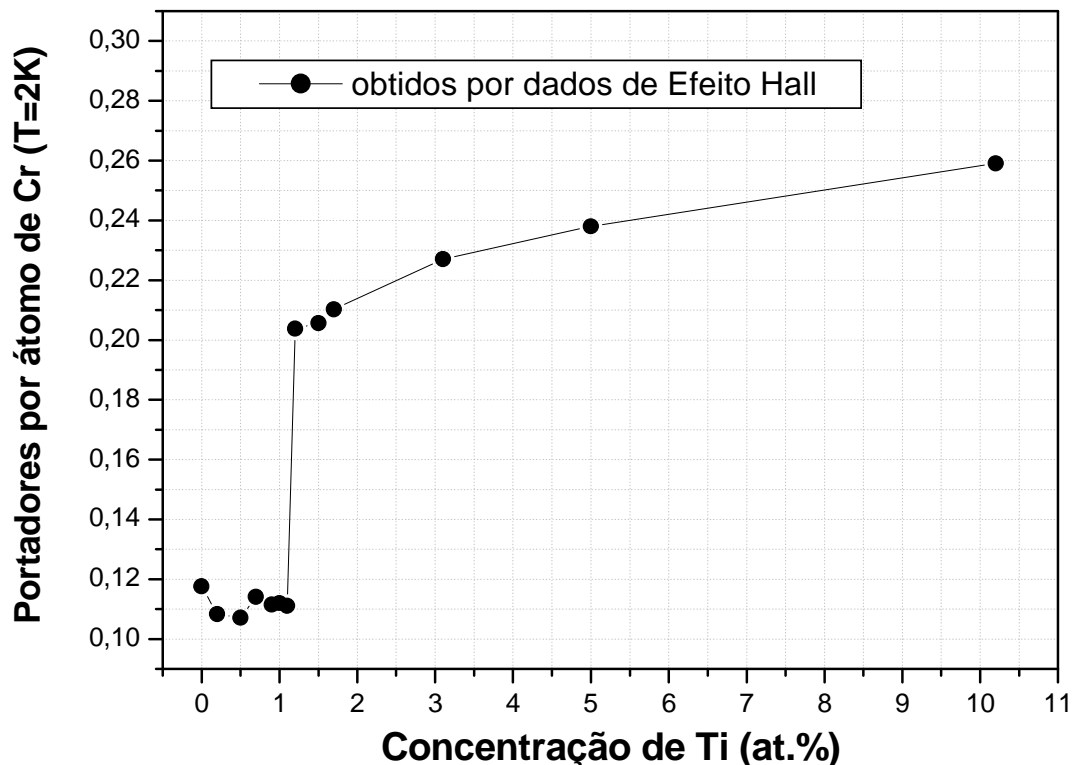


Figura 45: Portadores elétricos por átomo de Cr em função da concentração de Ti para temperatura de 2K.

Observamos a existência de um salto no valor da densidade de portadores para a amostra Cr 1,2 at.%Ti, situação na qual o valor aumenta em cerca de 80%. Este comportamento é muito semelhante ao reportado para o caso da transição de fase quântica em ligas de Cr-V (Figura 40-c), na qual o número de portadores aumenta abruptamente quando atingido o ponto crítico quântico.

O número de portadores é tomado aqui como uma medida indireta da “área efetiva” da superfície de Fermi, que é a responsável direta pelas características e fenômenos observados nas ligas de cromo, como a formação da SDW.

A razão da ocorrência do ponto crítico quântico em algumas ligas de cromo (como é o caso das ligas de Cr-V, Cr-Ru-V e agora Cr-Ti) é a remoção de grandes porções da superfície de Fermi induzidas por flutuações quânticas desencadeadas pela modificação na concentração de dopante, devido ao acoplamento de estados de elétrons e buracos. Essas mudanças que ocorrem nas superfícies de elétrons e buracos causam variações extremas no vetor de “*nesting*” Q , chegando a uma situação limite na qual o mesmo deixa de existir.

A transição de fase quântica, neste caso, altera bruscamente o antiferromagnetismo itinerante do cromo, uma vez que este depende basicamente de propriedades da superfície de Fermi.

Essas alterações na superfície de Fermi se refletem nas medidas de suscetibilidade magnética e mais fortemente nas medidas de resistividade elétrica e densidade de portadores.

No caso das medidas de suscetibilidade magnética, o acréscimo no valor de suscetibilidade que determina a formação do segundo patamar, após o ponto

crítico quântico (Figura 43) é da ordem de 10%. Essa pequena variação é decorrente dos baixos valores de suscetibilidade magnética apresentados pelo cromo e suas ligas no estado ordenado (antiferromagnético – SDW), comparáveis com os valores de suscetibilidade na fase desordenada (paramagnética), da ordem de 10^{-6} emu/g.Oe.

Para o caso das medidas de resistividade elétrica em baixa temperatura, como observamos na Figura 41, na qual a razão de resistividade apresenta dois comportamentos distintos, a diminuição da taxa de acréscimo (inclinação da curva) da resistividade em função da concentração de Ti a partir do ponto crítico quântico de 1,2%Ti é decorrente do aumento do número de portadores quando o estado SDW é suprimido, já que os portadores antes ligados pelo vetor de onda \mathbf{Q} da SDW passam a um estado “livre”, participando efetivamente da condução elétrica. O mesmo ocorre, e de forma ainda mais intensa, com o número de portadores, pois estes são a “representação direta” da superfície de Fermi do material, o que justifica a observação de um salto abrupto quando o ponto crítico quântico é atingido.

Desta forma, nossos resultados mostram a ocorrência de transição de fase quântica no sistema Cr-Ti, evidenciada por meio de três técnicas distintas de medidas à baixa temperatura: resistividade elétrica, suscetibilidade magnética e efeito Hall.

Capítulo 5

5.1- Considerações Finais

O estudo do magnetismo acerca das ligas de cromo vem sendo feito há quase 80 anos, período no qual muitos avanços foram obtidos, desde a descoberta da transição antiferromagnética – paramagnética até às recentes atribuições de transição de fase quântica para algumas ligas.

Seguindo essa diretriz, neste trabalho de mestrado, que envolve a preparação e caracterização de ligas de Cr-Ti, contribuimos para o enriquecimento da compreensão de alguns fenômenos observados, e de um modo geral para o entendimento do magnetismo itinerante apresentado.

Determinamos o diagrama de fases magnéticas da liga a partir de medidas de resistividade elétrica e suscetibilidade magnética, das quais pudemos determinar T_N e por medidas de suscetibilidade magnética determinamos T_{SF} . A partir desse diagrama de fases observamos que o Modelo de Banda Rígida é aplicável a apenas uma classe de amostras, com

concentrações inferiores a 1,5%Ti. À falha para este modelo, atribuímos uma possível ocorrência de transição de fase estrutural, podendo haver coexistência das fases CrTi (bcc), α -Cr₂Ti (C15), β -Cr₂Ti (C14) e γ -Cr₂Ti (C36) (Massalski, 1987), fazendo com que a transição de Néel não seja mais observada para amostras de concentração a partir de 1,5%Ti.

Observamos a formação de momento magnético localizado na fase paramagnética para a liga de Cr 0,7 at.%Ti, semelhante ao relatado para ligas de Cr-V (de Oliveira et. al., 1996) e Cr-Nb (de Souza, 2006), com a peculiaridade de este fenômeno ter sido observado em apenas uma das amostras estudadas.

As medidas de razão de resistividade e suscetibilidade magnética a baixa temperatura foram as precursoras acerca da ocorrência de uma transição de fase quântica no sistema, que posteriormente foi confirmada a partir de dados de densidade de portadores obtidos por medidas de efeito Hall. No caso das curvas de razão de resistividade e suscetibilidade magnética a baixa temperatura observamos em ambas dois regimes de comportamento separados por uma região transiente, situada no entorno de 1% Ti. O ponto crítico quântico encontrado, determinado pela medida de efeito Hall, foi de 1,2% Ti.

Vale frisar que as duas transições reportadas (estrutural e quântica) são oriundas de observações de fenômenos físicos diferentes e em condições também diferenciadas, além de ocorrerem em pontos críticos distintos.

Como sugestão de continuidade do trabalho, citamos a necessidade da determinação da concentração real de Ti nas amostras e análise da homogeneidade das ligas, que pode ser feita por técnicas de absorção química, além de uma caracterização estrutural por difração de raios – X, de forma a determinar-se as fases estruturais existentes.

Referências Bibliográficas

- Araj S., , C. A. Moyer, and D. Abukay, 1980, Phys. Status Solid B 101, 63 (1980).
- BYKOV, V. N.; GLOVKIN, V. S.; VINOGRADOV, S. I. The magnetic structure of chromium. Soviet Physics Doklady, v. 128, p. 1070-1073, 1959.
- BRIDGMAN, P. W. Proceedings of American Academy of Arts and Sciences, v. 68, p. 27, 1932.
- Chagas, E. A., Quebra de Simetria e Transição de Fase Quântica em Alguns Modelos de Acoplamento Spin – Bóson – Dissertação de Mestrado apresentada ao DFMC do Instituto de Física Gleb Wataghin – UNICAMP.
- Chiu, C. H., M. H. Jericho, R. H. March. Can. J. Phys. 49: 3010 (1971) on elements. Reviews of Modern Physics, v. 25, p.100-107, 1953.

- CORLISS, L. M.; HASTINGS, J. M.; WEISS, R. J. Antiphase antiferromagnetic structure of chromium. *Physical Review Letters*, v. 3, p. 211-212, 1959.
- DE OLIVEIRA, A. J. A. et al., Ac susceptibility investigation of the Néel transition and the local moment behavior in Cr-V alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 152, p. 86, 1996.
- DE OLIVEIRA, A. J. A.; DE CAMARGO, P. C. Spin-density waves and charge-density waves in Cr alloys. In: LIU, Y.;SELLMEYER, D. J.; SHINDO, D. *Handbook of Advanced Magnetic Materials*. New York: Springer, 2006. V. 4, p.159-210.
- de Oliveira A.J.A., O.F. de Lima, W.A. Ortiz and P.C. de Camargo, 1995, *Solid State Communications*, 96, 383-386.
- de Oliveira, L. M. – MOMENTOS MAGNÉTICOS LOCALIZADOS E MAGNETORRESISTÊNCIA EM LIGAS DE Cr-V: EFEITOS DO CAMPO MAGNÉTICO, DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO – dissertação de mestrado apresentada ao PPG-FIS – UFSCar, 2002.
- DE SOUZA, P. E. N., 2006, *Origem do Momentos Magnéticos Localizados em Ligas de Cromo com Metais de Transição por Oscilações de Friedel – Tese de Doutorado apresentada ao PPG-FIS UFSCar.*

- FAWCETT, E. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium. *Reviews of Modern Physics*, v. 60, n.1, p. 209-283, Jan. 1988.
- FISHMAN, R. S. Spin-density waves in Fe/Cr trilayers and multilayers *Journal of Physics: condensed matter*, v. 13, p. R235-R269, 2001.
- GALKIN, V. Yu et al. A new type of spin glass in spin-density-wave CrMn and CrSiMn alloys. *Journal of Physics: condensed matter*, v. 7, L649, 1995.
- HAMAGUCHI, Y.; WOLLAN, E. O.; KOEHLER, W. C. Neutron-diffraction investigation of chromium with small additions of manganese and vanadium. *Physical Review*, v. 138, n. 3A, p. A737-A743, 1965
- HASTINGS, J. M. *Bulletin of American Physical Society*, v. 5, n.2 , p. 455, 1960.
- Lomer, W.M., *Proc. Phys. Soc. London*, 80, 489 (1962).
- Massalski T.B., 1987, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Second Edition, 1345-1348.
- OVERHAUSER, A. W. Giant spin density waves. *Physical Review Letters*, v. 4, n. 9, p. 462-465, nov. 1960.
- Reddy, L. et. al., *Journal of Applied Physics*, 103, (2008).

- Rotenberg, Eli., et. al. New Journal of Physics 7 (2005).

- SHULL, C. G.; WILKINSON, M. K. Neutron diffraction studies of various transition elements. Reviews of Modern Physics, v. 25, p.100-107, 1953.

- Trego A.L. and A.R. Macckintosh, 1968, Phys. Rev., 166, 495.

- TUGUSHEV, V. V. Modulated and localized structures of spin density waves in itinerant antiferromagnets. In Hanke, W.; Kopaev, Yu V. Electronic phase transitions. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1992, p. 237-305

- Vojta, T., Quantum phase transitions in electronic systems, Ann. Phys. 9 (6), 403-440 Leipzig (2000)

- WERNER, S. A.; ARROT, A.; KENDRICK, H. Temperature and magnetic-field dependence of the antiferromagnetism in pure chromium. Physical Review, v. 155, p. 528-539, 1967.

- Willian, I. S., E. S. R. Gopal and R. Street, 1979, J. Phys. F, 3, 431.

- Yeh, Y. Soh, J. Brooke, G. Aeppli, T. F. Rosenbaum, and S. M. Hayden, Nature 419 (2002) 459.