Difração Magnética não Ressonante de Raios-X

Rodolfo Tartaglia Souza

9 de Julho de 2018

Sumário

1 Introdução **1**

2 Aspectos Teóricos **4**

3 Resultados Experimentais **10**

3.1 Spin and Orbital Contributions to Magnetically Ordered Moments in $5d$ Layered Perovskite Sr_2IrO_4 10

3.2 $Cu_3Nb_2O_8$: A Multiferroic with Chiral Coupling to the Crystal Structure . 14

3.3 Nonresonant x-ray magnetic scattering on rare-earth iron borates $R\mathrm{Fe}_3(\mathrm{BO}_3)_4$ 17

3.4 Discussões 24

Bibliografia **25**

Capítulo 1

Introdução

O tratamento mais simples para modelar o processo de interação da radiação com a matéria é considerar a radiação como sendo composta de campos elétrico e magnético oscilantes e a matéria como sendo elétrons ligados a núcleos positivos através de molas. Ao incidir na matéria, a radiação faz com que as cargas ligadas aos núcleos oscilem na mesma frequência que os campos e, por consequência desta aceleração adquirida, reemitam radiação com a mesma frequência. A radiação emitida recebe o nome de radiação dipolar elétrica pois sua dependência angular é semelhante a de um dipolo elétrico oscilante.

Essa interação que acabamos de descrever origina o Espalhamento Thompson. Ele é responsável pelo surgimento de picos de Bragg quando o material apresenta um ordenamento estrutural de longo alcance com distâncias interplanares da ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente. Como estas distâncias são de alguns ângstrons, temos que a radiação utilizada compreende a região de raios-x duros do espectro eletromagnético.

Como sabemos, além de carga elétrica, a matéria e seus constituintes possuem momento magnético e, portanto, este momento magnético também responda a campos elétricos e magnéticos. Com base nisso, em 1929, O. Klein e Y. Nishina mostraram que um elétron de carga e e momento magnético μ pode espalhar radiação além da usual radiação dipolar devido à interação dos campos elétrico e magnético da radiação incidente com o momento magnético do elétron. Assim, por analogia, se algum material apresentar um ordenamento magnético de longo alcance, como é o caso de materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos, existe a possibilidade de termos picos de Bragg referentes ao ordenamento magnético.

Apesar de previsões teóricas existirem desde 1929, a primeira comprovação experimental de um sinal de difração advindo do ordenamento magnético só foi obtida em 1972 por de Bergevin e Brunel. Na ocasião eles mediram os picos (1/2,1/2,1/2) e (3/2,3/2,3/2) do composto NiO, que cristaliza na forma cúbica e se ordena antiferromagneticamente abaixo de 250°C.

O motivo desta demora para comprovação experimental da difração magnética é que sinais magnéticos são intrinsecamente mais fracos que os sinais que dão origem aos picos de Bragg estruturais, aos quais daremos o nome de picos ou sinais de carga. Como veremos, a intensidade de um sinal magnético é cerca de oito ordens de grandeza mais fraca que um sinal de carga, tornando sua medição extremamente complicada.

Como na época as únicas fontes eram os tubos de raios-x, que são fontes pouco intensas, a medida em si de cada sinal magnético levou dias para ocorrer. Os autores afirmam que a taxa de detecção era de dois fótons por minuto, mesmo utilizando um cristal de grafite para focalizar e monocromatizar o feixe na amostra monocristalina. Além disso, como qualquer outro sinal é potencialmente mais intenso do que o sinal magnético, muito esforço foi feito para eliminar essas contribuições indesejadas, como o segundo harmônico dos picos (1,1,1) e (3,3,3) do grafite que iriam sobrepor o sinal magnético medido. Isto foi feito ajustando a tensão do tubo para que radiação com esse comprimento de onda não fosse gerada.

A partir de medidas acima e abaixo da temperatura de transição, viu-se que o pico medido abaixo de T_N se extingui ao se elevar a temperatura e ultrapassar T_N, comprovando o caráter magnético do pico. Além disso, uma a razão entre o sinal magnético e o sinal de carga foi verificada, avaliada em $5x10^{-8}$, estando em bom acordo com o previsto teoricamente.

Um fato bastante curioso a respeito da técnica de difração magnética é que no limite não ressonante, ou seja, quando a energia dos fótons utilizados está longe das bordas de absorção dos íons estudados, é possível estudar, separadamente, a contribuição do momento magnético orbital e de spin. Isto é de suma importância, visto que medidas para determinação do momento magnético total da amostra, como medidas de magnetização, não nos permitem tal distinção.

Com advento dos laboratórios de luz síncrotron onde é possível obter fluxos de até 10^{14} fótons por segundo, além de possuir resoluções muito maiores, a técnica de difração

não ressonante tornou-se uma alternativa experimentalmente viável para o estudo de estruturas magnéticas. Além disso, o alto grau de polarização linear que a radiação possui quando utilizada no plano da órbita do anel facilita a exploração dos termos de spin e momento orbital da seção de choque do espalhamento magnético não ressonante, que como veremos, espalham radiação com polarizações distintas.

No Capítulo 2 será dada uma breve revisão dos aspectos teóricos da técnica de difração magnética não ressonante de raios-x, enquanto no Capítulo 3 serão apresentados três exemplos práticos da importância da técnica.

Todas as informações contidas nos capítulos 1 e 2 foram obtidas nas referências [1], [2] e [3]

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

Em um processo de espalhamento, como é o caso da difração, a grandeza fundamental a ser determinada é a seção de choque que é proporcional a intensidade do sinal espalhado pela amostra. Assim, vemos que esta quantidade está diretamente relacionada com as intensidades que medimos no experimento.

Para sua determinação, primeiramente, precisamos escrever o hamiltoniano do sistema. Neste caso temos elétrons ligados à íons positivos na presença de um campo eletromagnético externo representado pelo potencial vetor $\mathbf{A}(\vec{r})$. O processo pode ser descrito utilizando um hamiltoniano não relativístico em um formalismo de segunda quantização, dado por

$$\begin{aligned} H = \sum_j \frac{1}{2m}\left[\mathbf{P}_j - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\vec{r_j})\right]^2 + \sum_{jl} V(r_{jl}) - \frac{e\hbar}{mc}\sum_j \mathbf{s}_j \cdot [\nabla \times \mathbf{A}(\vec{r_j})] - \\ - \frac{e\hbar}{2(mc^2)}\sum_j \mathbf{s}_j \cdot \left[-\nabla\phi(\vec{r_j}) - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}(\vec{r_j})}{\partial t}\right] \times \left[\mathbf{P}_j - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\vec{r_j})\right] + \\ + \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}}\left[a^\dagger(\mathbf{k}\lambda)a(\mathbf{k}\lambda) + \frac{1}{2}\right] \end{aligned} \quad (2.1)$$

onde o primeiro termo é o termo de energia cinética dos elétrons, o segundo termo é a interação eletrostática entre os elétrons, o terceiro termo é a interação do spin eletrônico com o campo magnético da radiação (efeito *Zeeman*), o quarto termo é responsável pelo acoplamento spin-órbita e o último termo acomoda a energia do campo eletromagnético, representada nos operadores de criação e aniquilação de fótons $a^\dagger$ e a, respectivamente.

Repare que já fizemos as seguintes substituições

$$\mathbf{E}(\vec{r}) = -\nabla\phi(\vec{r}) - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}(\vec{r})}{\partial t} \qquad ; \qquad \mathbf{B}(\vec{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\vec{r}) \tag{2.2}$$

e temos que o potencial vetor $\mathbf{A}(\vec{r})$ pode ser expandido em

$$\mathbf{A}(\vec{r}) = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{k}}}} [\,\hat{\varepsilon}(\vec{k},\sigma)a(\vec{k},\sigma)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \hat{\varepsilon}^*(\vec{k},\sigma)a^\dagger(\vec{k},\sigma)e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\,] \tag{2.3}$$

onde V é o volume de quantização, σ corresponde ao estado de polarização do fóton com vetor de onda $\vec{k}$, ou seja, o spin e $\hat{\varepsilon}$ é o vetor unitário de polarização da radiação.

Podemos separar o Hamiltoniano da Equação 2.1 da seguinte forma

$$H = H_0 + H_R + H_I$$

no qual

$$H_0 = \sum_j \frac{1}{2m}\mathbf{P}_j^2 + \sum_{jl} V(r_{jl}) + \frac{e\hbar}{2(mc^2)}\sum_j \mathbf{s}_j \cdot (\nabla\phi(\vec{r_j}) \times \mathbf{P}_j) \tag{2.4}$$

$$H_R = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left[c^\dagger(\mathbf{k}\lambda)c(\mathbf{k}\lambda) + \frac{1}{2}\right] \tag{2.5}$$

$$\begin{aligned} H_I = \frac{e^2}{2mc^2}\sum_j \mathbf{A}^2(\vec{r_j}) - \frac{e}{mc}\sum_j \mathbf{A}(\vec{r_j})\cdot\mathbf{P}_j - \\ - \frac{e\hbar}{mc}\sum_j \mathbf{s}_j \cdot [\nabla \times \mathbf{A}(\vec{r_j})] - \frac{e\hbar}{2(mc^2)}\frac{e^2}{c^2}\sum_j \mathbf{s}_j \cdot \left(\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}(\vec{r_j})}{\partial t} \times \mathbf{A}(\vec{r_j})\right) \end{aligned} \tag{2.6}$$

Nas expressões acima, H_0 é o hamiltoniano que, a priori, conhecemos todos os autovalores e autovetores, H_R é o hamiltoniano que corresponde apenas ao campo eletromagnético e que contribuirá com uma constate e H_I é o hamiltoniano de interação. A partir deste último podemos calcular a seção de choque de espalhamento através da *Regra de Ouro de Fermi* em segunda ordem, considerando que a energia do fóton utilizado não é próxima de nenhuma borda de absorção do material. Assim, após alguns passos matemáticos, obtemos a seguinte expressão para o espalhamento elástico magnético não ressonante

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \left| f_{\text{carga}} - i\frac{\hbar\omega}{mc^2} f_{\text{magnético}} \right|^2 \tag{2.7}$$

onde

$$f_{\text{carga}} = \langle a|\sum_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}|a\rangle \hat{\varepsilon}\cdot\hat{\varepsilon}' \tag{2.8}$$

e

$$f_{\text{magnético}} = \langle a|\sum_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \left\{ \left[4\sin^2(\theta) \left(\frac{1}{2}\hat{Q}\times\mathbf{l}_j\times\hat{Q} \right)\cdot\mathbf{A} \right] + \mathbf{s}_j\cdot\mathbf{B} \right\} |a\rangle \tag{2.9}$$

com $\mathbf{l}_j$ e $\mathbf{s}_j$ sendo p momento angular orbital e o spin dos elétrons, respectivamente.

Podemos reescrever a Equação 2.9 da seguinte forma

$$f_{\text{magnético}} = \frac{1}{2}\mathbf{L}(\mathbf{Q})\cdot\mathbf{A} + \mathbf{S}(\mathbf{Q})\cdot\mathbf{B} \tag{2.10}$$

onde $\mathbf{L}(\mathbf{Q})$ e $\mathbf{S}(\mathbf{Q})$ são as transformadas de Fourier das densidades de momento angular e de spin, respectivamente. Além disso, temos que $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$ são dados por

$$\mathbf{A} = \hat{\varepsilon}'\times\hat{\varepsilon}$$

$$\mathbf{B} = \hat{\varepsilon}'\times\hat{\varepsilon} + (\hat{k}'\times\hat{\varepsilon}')(\hat{k}\cdot\hat{\varepsilon}) - (\hat{k}\times\hat{\varepsilon})(\hat{k}\cdot\hat{\varepsilon}') - (\hat{k}'\times\hat{\varepsilon})\times(\hat{k}\times\hat{\varepsilon})$$

Analisando a seção de choque, vemos algumas características bastante peculiares e que tornam a técnica muito interessante. A primeira delas é que temos duas contribuições, f_{carga} e $f_{\text{magnético}}$. Como os nomes sugerem, f_{carga} é responsável pelo espalhamento de todas as cargas elétricas e dará origem aos picos de Bragg estruturais. Enquantoo termo $f_{\text{magnético}}$ é responsável pelo espalhamento devido ao momento angular e o spin dos elétrons e pelo surgimento de picos de Bragg magnéticos. Vemos ainda que o espalhamento devido a parte magnética é reduzido em relação ao espalhamento de carga por um fator τ igual a

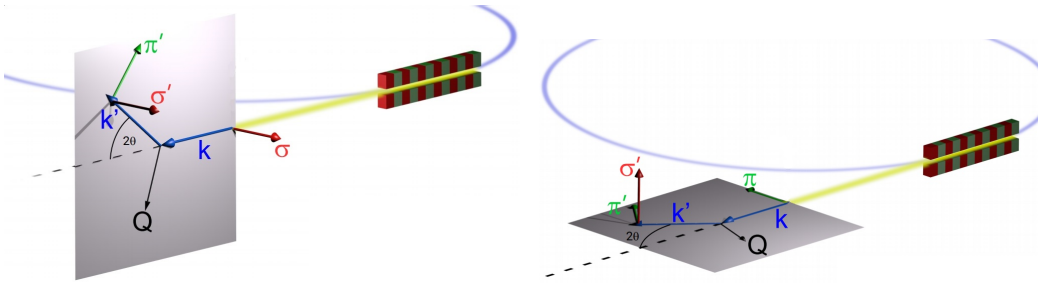
$$\tau = \left(\frac{\hbar\omega}{mc^2}\right)^2$$

onde $\underline{\hbar\omega}$ é a energia do fóton utilizado e $\underline{mc^2}$ é a energia de repouso do elétron. Se considerarmos que experimentos de difração são feitos com fótons possuindo energia da ordem de grandeza de 10 keV, vemos que o espalhamento devido ao ordenamento magnético é cerca de quatro ordens de grandeza menos intenso do que o espalhamento de carga. Além disso, temos que apenas os elétrons desemparelhados contribuem para o espalhamento magnético, enquanto todos os elétrons contribuem para o espalhamento de carga. Se levarmos mais este fator em conta, a intensidade do sinal magnético chega a ser oito ordens de grandeza menor.

Como o sinal de difração magnética é, portanto, de baixa intensidade, o uso de amostras monocristalinas se faz extremamente necessário. Neste tipo de amostra, todos os cristalitos espalham a radiação em uma dada direção, enquanto em amostras policristalinas, apenas alguns cristalitos espalham a radiação, diminuindo ainda mais o sinal . Além disso, devemos ter uma largura de mosaico da superfície o menor possível, pois a intensidade integrada do pico é proporcional à esta largura. Caso tenhamos cristais com uma largura de mosaico grande, a intensidade do sinal detectado será reduzida, fazendo com que a detecção seja ainda mais difícil.

É possível contornar parte dos problemas utilizando os laboratórios de luz síncrotron. Por serem fontes bem intensas, com fluxo da ordem de 10^{14} fótons por segundo (como será o caso da Linha EMA do Sirius), é possível obter uma relação sinal ruído muito melhor do que a obtida nos primeiros experimentos em que se usava tubos de raios-x.

Outra vantagem que a utilização de um laboratório de luz síncrotron nos proporciona é o fato da radiação emitida no plano da órbita dos elétrons possuir um alto grau de polarização linear. Se o experimento de difração é feito no plano vertical a polarização dos fótons é perpendicular ao plano de difração, temos fótons chegando com polarização σ. Caso o experimento seja feito no plano horizontal a polarização dos fótons é paralela ao plano de difração e teremos fótons chegando com polarização π. Estes dois casos podem ser visualizados na Figura 2.1.



(a) (b)

Figura 2.1: Esquema ilustrativo das configurações experimentais para realização de um experimento de difração de raios-x com fótons com Polarização σ (a) e Polarização π (b). Adaptado da referência [4].

Voltando para a expressão da seção de choque, vemos que cada uma das contribuições para o espalhamento não ressonante é acompanhado de termos que dependem da polarização dos fótons. Se usarmos o sistema de coordenadas definido na Figura 2.2

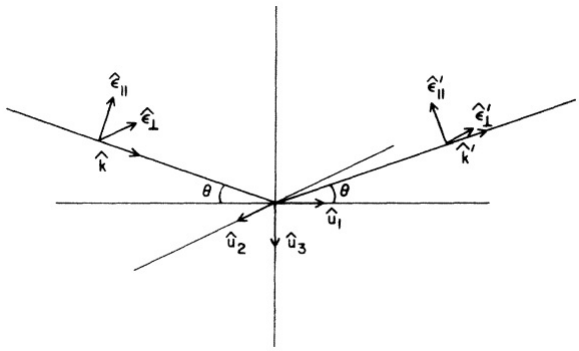


Figura 2.2: Sistema de coordenadas para análise de polarização da radiação espalhada [2].

podemos escrever tantos os vetores de onda quanto os vetores de polarização em termos de $\hat{U}_1$, $\hat{U}_2$ e $\hat{U}_3$ da seguinte forma

$$\hat{U}_1 = \frac{\hat{k} + \hat{k}'}{2\cos(\theta)} \ ; \ \hat{U}_2 = \frac{\hat{k} \times \hat{k}'}{\sin(2\theta)} \ ; \ \hat{U}_3 = \frac{\hat{k} - \hat{k}'}{2\sin(\theta)}$$

$$\hat{\varepsilon}_{||} = \hat{\varepsilon}_{\pi} = \sin(\theta)\hat{U}_1 - \cos(\theta)\hat{U}_1 \ ; \ \hat{\varepsilon}'_{||} = \hat{\varepsilon}'_{\pi} = -\sin(\theta)\hat{U}_1 - \cos(\theta)\hat{U}_3$$

$$\hat{\varepsilon}_{\perp} = \hat{\varepsilon}_{\sigma} = -\hat{U}_2 \ ; \ \hat{\varepsilon}'_{\perp} = \hat{\varepsilon}'_{\sigma} = -\hat{U}_2$$

A partir das definições feitas acima, podemos reescrever os coeficientes de polarização como

$$f = \begin{bmatrix} I_{\sigma-\sigma'} & I_{\sigma-\pi'} \\ I_{\pi-\sigma'} & I_{\pi-\pi'} \end{bmatrix}$$

Para o espalhamento de carga, temos

$$f_{\text{carga}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos(2\theta) \end{bmatrix}$$

e, para o espalhamento magnético

$$f_{\text{magnético}} = \begin{bmatrix} S_2\sin(2\theta) & -2\sin^2(\theta)[\cos(\theta)(L_1 + S_1) - \sin(\theta)S_3] \\ 2\sin^2(\theta)[\cos(\theta)(L_1 + S_+1) + \sin(\theta)S_3] & \sin^2(\theta)[2\sin^2(\theta)L_2 + S_2] \end{bmatrix}$$

Vemos então que o espalhamento de carga só é observado nas configurações em que a polarização do fóton incidente é paralela à polarização do fóton espalhado. Além disso,

quando a polarização do fóton espalhado é perpendicular à polarização do fóton incidente, temos apenas sinal magnético. Isso é fundamental para validar se o sinal é magnético ou não, além de eliminar o sinal de carga indesejado que poderia sobrepor o sinal magnético menos intenso.

Outra característica é que temos, explicitamente, as componentes das densidades de momentos magnéticos orbitais e de spin. A partir das quais é possível medir a contribuição de cada uma destas duas grandezas para o magnetismo macroscópico do composto, informação esta que não é obtida em medidas de magnetização e difração de nêutrons.

Vemos então que a técnica de difração magnética não ressonante de raios-x é complementar à técnica de difração de nêutrons, que é a técnica mais usual para estudo de estruturas magnéticas. Além de ser possível determinar da estrutura magnética a técnica permite avaliar a contribuição do momento angular orbital e de spin, separação esta que não é possível através da técnica de difração de nêutrons.

Capítulo 3

Resultados Experimentais

Neste capítulo apresentaremos três exemplos em que a técnica de difração magnética não ressonante de raios-x foi utilizada para resolver um problema científico. Primeiramente iremos expor os principais resultados obtidos em cada um dos trabalhos e no fim será feito uma comparação entre os três, mostrando as similaridades entre eles.

3.1 Spin and Orbital Contributions to Magnetically Ordered Moments in 5d Layered Perovskite Sr_2IrO_4

Compostos que apresentam um metal de transição 5d em sua composição são bastante interessantes pois possuem um forte acoplamento spin-órbita, levando ao surgimento de propriedades físicas relevantes, tanto do ponto de vista de ciência básica quanto tecnológico. Um destes compostos é o Sr_2IrO_4, um isolante de Mott não convencional que apresenta um ordenamento antiferromagnético abaixo de $T_N = 230K$. Neste trabalho os autores obtiveram, como principal resultado, a razão entre o momento angular orbital e de spin do composto Sr_2IrO_4. O objetivo era identificar a contribuição de cada um destes termos e ajudar a entender os mecanismos que fazem o valor de J ser diferente do previsto pela regra de Hund.

Como vimos no Capítulo 2, para a determinação da razão entre as contribuições orbital e de spin, é necessária a medição de picos de Bragg magnéticos nas configurações (σ-σ) e (σ-π). Geralmente isto é feito com a polarização do feixe incidente fixa e variando a polarização do feixe espalhado com o auxílio de um cristal analisador, enquanto Neste

trabalho, os autores variaram a polarização do feixe incidente através de um *double-phase-plate* de diamante. Desta forma, as medidas foram feitas em um único pico de Bragg magnético variando o a polarização do feixe (θ_{pol}) para diferentes ângulos azimutais Ψ. O arranjo experimental é mostrado na Figura 3.1

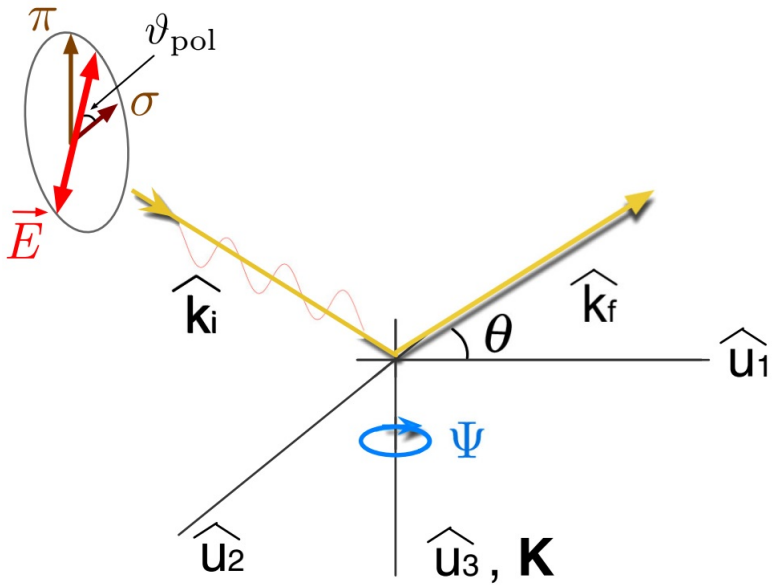


Figura 3.1: Esquema ilustrativo do arranjo experimental utilizado para realização das medidas.

Para esta montagem, as intensidades serão dadas por

$$\begin{pmatrix} I_{\sigma'} \\ I_{\pi'} \end{pmatrix} = f_{\text{magnético}} \begin{pmatrix} \cos(\theta_{pol}) \\ \sin(\theta_{pol}) \end{pmatrix} \tag{3.1}$$

com f podendo ser o f_{carga} ou $f_{\text{magnético}}$.

A amostra foi montada de tal forma que $\Psi = 0°$ corresponde a $\hat{u}_1 \,||\, \hat{b}$ e $\hat{u}_2 \,||\, \hat{a}$. Todas as medidas foram coletadas em 10 K pois nesta temperatura garante-se que a maioria dos momentos magnéticos estejam saturados. A energia do feixe foi ajustada para 10.45 keV e o pico de Bragg magnético escolhido foi o (1 0 22), com $2\theta = 62.2°$.

Para $\Psi = 90°$, ou seja, $\hat{u}_1 \,||\, \hat{a}$ e $\hat{u}_2 \,||\, \hat{b}$, os autores obtiveram os resultados da Figura 3.2. Eles atribuíram os quadrados azuis ao espalhamento de carga e os círculos vermelhos ao sinal magnético. Repare que ambos possuem uma dependência sinusoidal, como previsto. Para verificar que de fato a medida estava sendo feito em um pico de Bragg magnético, varreduras em θ foram feitas e estão apresentadas na parte superior da figura. Como a medida não foi feita em um pico estrutural, o sinal de carga foi inferido

a partir da análise do *background*, visto que qualquer contribuição deste advém de sinais espúrios produzidos por cargas.

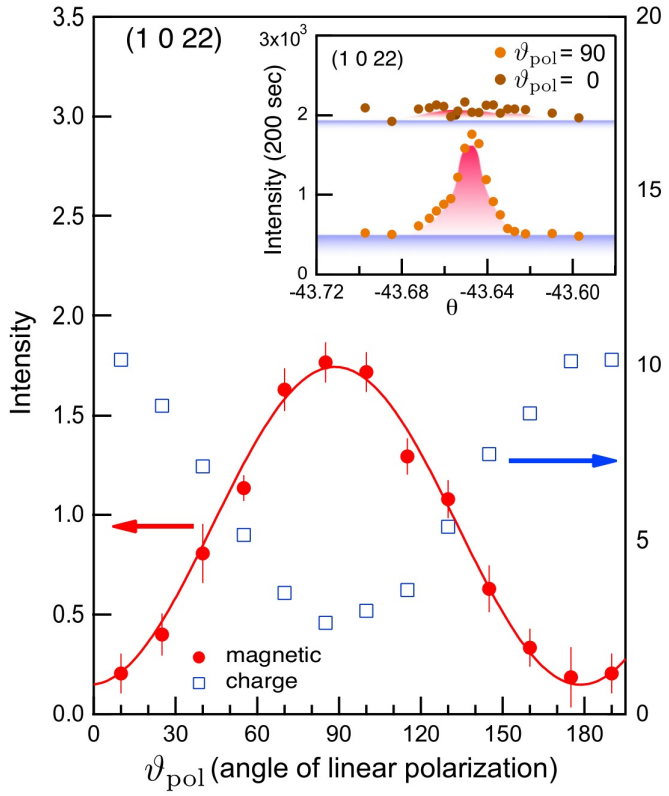


Figura 3.2: Depêndencia da Intensidade do sinal de carga (quadrados azuis) e magnético (círculos vermelhos) em função de θ_{pol}.

Outro fato a respeito deste resultado é que o sinal magnético é extremamente sensível a orientação dos momentos magnéticos. Estudos anteriores a partir de difração de nêutrons e difração magnética ressonante de raios-x determinaram que os momentos magnéticos são paralelos ao eixo $\hat{b}$. Quando $\Psi = 90°$, temos $\hat{b} \,||\, \hat{u}_2$, ou seja, os momentos magnéticos se encontram perpendiculares ao plano de difração. Isto faz com que o sinal magnético seja medido com maior intensidade pela radiação com polarização paralela ao plano de difração, ou seja, perpendicular ao momento magnético dos elétrons. Para uma melhor visualização disto a Figura 3.3 apresenta a variação do sinal magnético para a amostra orientada de três formas distintas, de acordo com o valor Ψ.

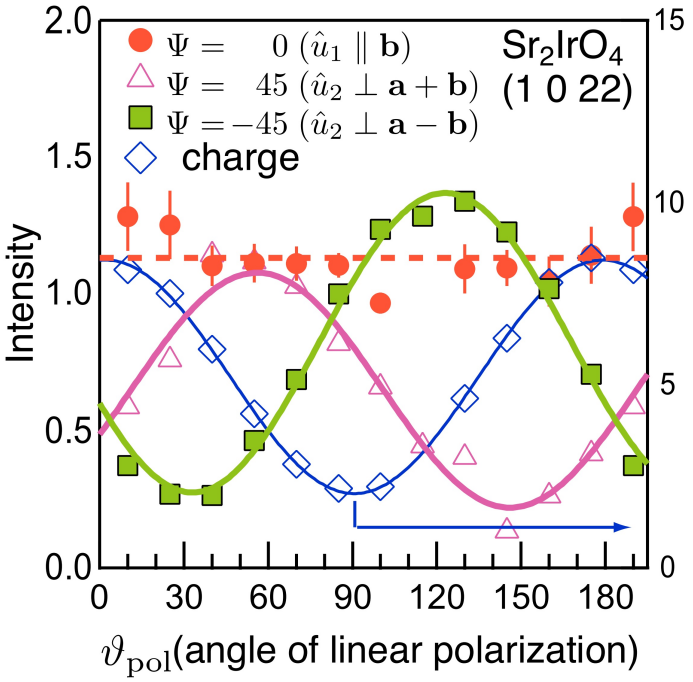


Figura 3.3: Depêndencia da intensidade do sinal magnético em função de θ_{pol} para diferentes valores de Ψ.

Quado $\Psi = 0°$, temos que $\hat{b} \,||\, \hat{u}_1$, ou seja, os momentos magnéticos serão sempre perpendiculares à polarização do feixe incidente, fazendo com que a intensidade do pico não varie com a polarização dos fótons incidentes (θ_{pol}). Isso não ocorre quando $\Psi = \pm 45°$ e temos $\hat{u}_1 \perp \hat{a} \pm \hat{b}$, onde novamente o sinal volta a depender de θ_{pol} pois agora a polarização da radiação pode ser projetada na direção de $\hat{b}$, diminuindo a intensidade do sinal magnético.

Ajustando os dados experimentais a partir de curvas (linhas contínuas) dadas pela Equação 3.1, com a razão $\langle L \rangle / \langle S \rangle$ sendo o único parâmetro de ajuste, o melhor valor que reproduziu os dados foi

$$\frac{\langle L \rangle}{\langle S \rangle} = 5.0 \pm 0.7$$

A partir deste valor, eles concluem que, de fato, o acoplamento spi-órbita é forte e desempenha um papel fundamental na propriedades físicas do composto. Além disto, utilizando um modelo iônico simples, o valor da razão $\langle L \rangle / \langle S \rangle$ é menor que o valor que eles obtiveram, evidenciando que o modelo teórico precisa ser implementado de tal forma que permita efeitos de hibridização.

Por fim, os dados coletados para os diferentes valores Ψ permitiram ainda a determinação da estrutura magnética do composto, estando em acordo com medidas anteriores

feitas através de difração de nêutrons e difração magnética ressonante de raios-x.

3.2 $Cu_3Nb_2O_8$: A Multiferroic with Chiral Coupling to the Crystal Structure

Compostos multiferróicos são compostos que apresentam a coexistência de duas fases ordenadas. Um exemplo disto é um material que apresenta um ordenamento de momentos magnéticos dando origem ao ferromagnetismo e um ordenamento de cargas dando origem à ferroeletricidade, simultaneamente. Além disso, estes dois fenômenos estão diretamente correlacionados, sendo possível variar a polarização elétrica do material aplicando um campo magnético devido ao acoplamento das propriedades magnéticas e elétricas. Devido a estas propriedades com potencial uso tecnológico, estes compostos tem atraído o interesse da comunidade científica ao longo dos anos.

Um destes compostos é o $Cu_3Nb_2O_8$, que apresenta uma estrutura triclínica centrosimétrica e uma polarização elétrica em $T_2 \sim 24$ K após o composto se ordenar magneticamente em $T_2 \sim 26$ K. O objetivo do trabalho era caracterizar fisicamente o novo composto e entender os mecanismos de acoplamento entre o ordenamento elétrico e magnético.

Para a determinação da estrutura magnética, inicialmente os autores utilizaram difração de nêutrons, que é a técnica mais usual para obtenção deste tipo de informação. Considerando a estrutura magnética como sendo colinear, eles obtiveram um valor errado para o momento magnético do Cu, que é o íon magnético deste composto. Uma alternativa para contornar esta situação era considerar uma estrutura magnética de spins rotacionados, porém não era possível obter uma única solução que reproduzia os dados experimentais. A alternativa encontrada foi a utilização da técnica de difração magnética não ressonante, pois, como vimos, a seção de choque para este fenômeno é muito sensível à orientação dos momentos magnéticos em função da direção do feixe incidente e espalhado e da polarização dos raios-x.

O experimento de difração de raios-x não ressonante foi realizado em temperaturas abaixo de 24 K com energia dos fótons ajustada em 7.835 keV, que é distante das energias da borda K do nióbio e do cobre. O feixe incidente possuía polarização σ e um analisador de grafite foi utilizado para alterar a polarização do feixe espalhado para σ ou π. As intensidades foram coletadas variando o ângulo azimutal da amostra, ou seja, rodando a

amostra em torno do vetor de espalhamento, para as configurações (σ - σ) e (σ - π). Os dados para três diferentes picos magnéticos podem ser visualizados na Figura 3.4.

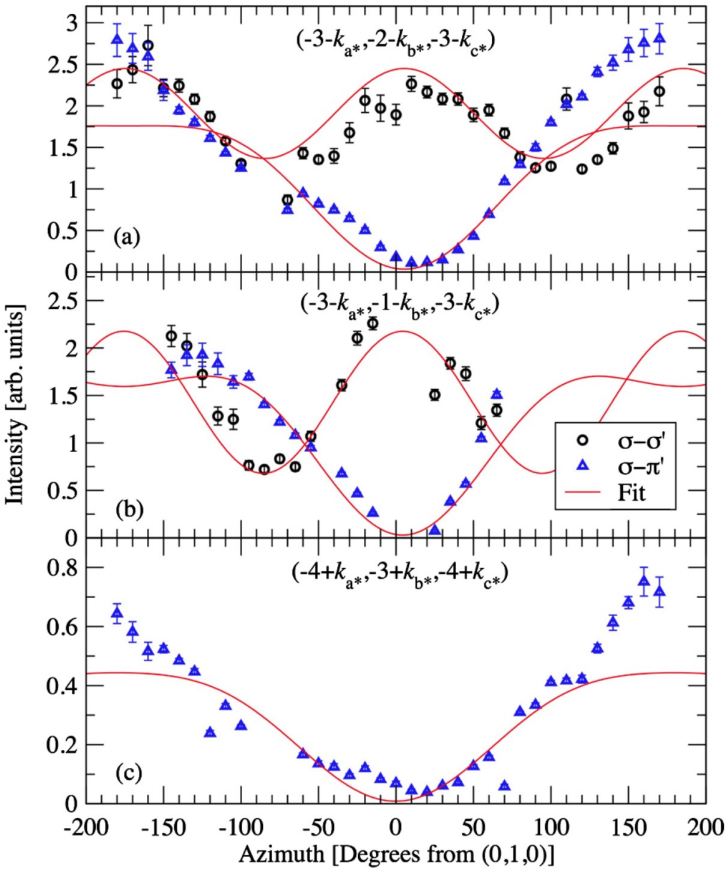


Figura 3.4: Depêndencia da intensidade dos picos $(-3-k_{a^*}, -2-k_{b^*}, -3-k_{c^*})$ (a), $(-3-k_{a^*}, -1-k_{b^*}, -3-k_{c^*})$ (b) e $(-4+k_{a^*}, -3+k_{b^*}, -4+k_{c^*})$ (c) de Bragg magnéticos em função do ângulo azimutal, onde k_{a^*}, k_{b^*} e k_{c^*} são as componentes do vetor de propagação magnético. As medidas foram realizadas nas configurações (σ - σ), representada pelos círculos pretos e (σ - π), representada pelos triângulos azuis. A linha contínua vermelha corresponde ao ajuste feito para determinação da direção dos momentos magnéticos.

A partir do ajuste feito os autores determinaram que os momentos magnéticos são paralelos à direção [1 2 1]. Usando este resultado como um vínculo no procedimento de refinamento dos dados obtidos por difração de nêutrons, foi possível determinar unicamente a estrutura magnética do composto, sendo uma estrutura incomensurável helicoidal (Figura 3.5) no qual os momentos magnéticos dos íons de cobre descrevem uma modulação circular, com vetor de propagação magnético igual a [0.4876 0.2813 0.2029].

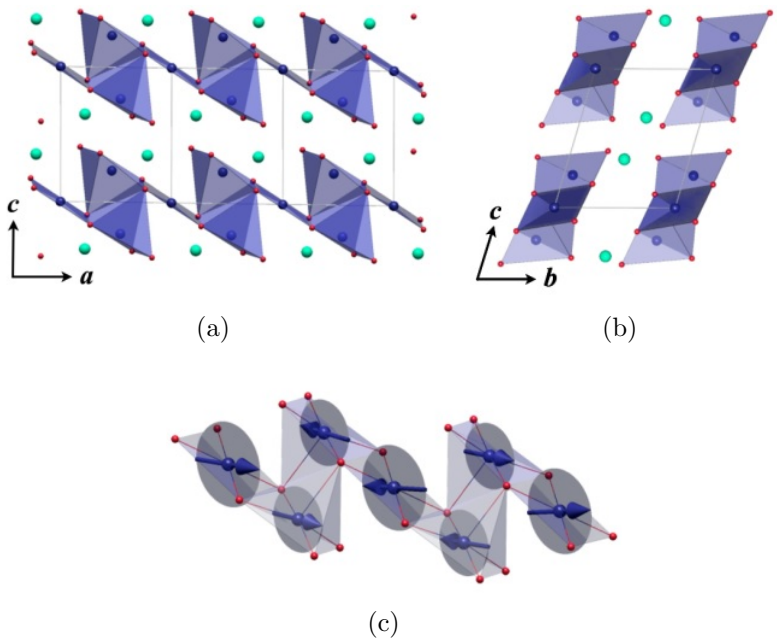


Figura 3.5: Estrutura cristalina do composto $Cu_3Nb_2O_8$ projetada no plano *ac* (a) e no plano *cb* (b). As esferas azuis escuras representam os íos de cobre, as esferas vermelhas os íons de oxigênio e as esferas azuis claro os íons de nióbio. (c) Estrutura magnética do composto $Cu_3Nb_2O_8$, onde temos que o plano de rotação dos spins é representado pelos círculos cinzas.

Combinando os dados da estrutura magnética com os dados obtidos a partir de medidas de polarização elétrica, foi possível mostrar a orientação do vetor de polarização elétrica. Este faz ângulo de 14° com o vetor normal ao plano de rotação dos spins para temperaturas abaixo de 24 K, quando o material apresenta comportamento multiferróico. Na Figura 3.6 é apresentada esta estrutura.

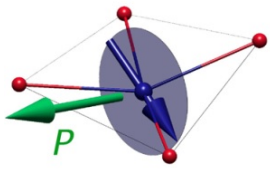


Figura 3.6: Orientação relativa do entre o vetor de polarização elétrica **P** (seta verde) e o plano de rotação (círculo cinza) dos spins do íon de cobre, representado pela esfera azul. As esferas vermelhas representam os íons de oxigênio.

3.3 Nonresonant x-ray magnetic scattering on rare-earth iron borates RFe$_3$(BO$_3$)$_4$

Outros compostos que apresentam comportamento multiferróico são o GdFe$_3$(BO$_3$)$_4$ e NdFe$_3$(BO$_3$)$_4$. Ambos pertecem à família RFe$_3$(BO$_3$)$_4$, no qual R é um íon de terra rara. Nesta família, temos a presença de dois íons magnéticos, Fe, cujo magnetismo é proveniente dos orbitais $3d$ e o íon de terra rara, que possuiu seu magnetismo advindo dos orbitais $4f$.

Esta família cristaliza-se em uma estrutura romboédrica pertencente ao grupo espacial $R32$. Para os compostos que possuem em sua composição íons de terras raras pesados, ou seja, do Eu até o Yb e também o Y, há a presença de uma transição estrutural, no qual o grupo espacial passa a ser $P3_121$. Todos os compostos apresentam uma transição antiferromagnética na subrede formada pelos íons de ferro, com os momentos do ferro estando no plano ab para os compostos a base de Y (T_N = 37 K) e Nd (T_N = 30 K) e paralelo ao eixo c para o composto a base de Tb (T_N = 39 K). O composto a base de Gd é o único que apresenta duas transições magnética, sendo que na primeira (T_N = 36.6 K) temos os momentos do ferro paralelos ao plano ab e na segunda transição (T_{SR} = 9.3 K) os momentos do ferro mudam sua orientação, passando a estarem paralelos ao eixo c. Na Figura 3.7 temos a estrutura cristalina e magnética destes compostos a 2 K.

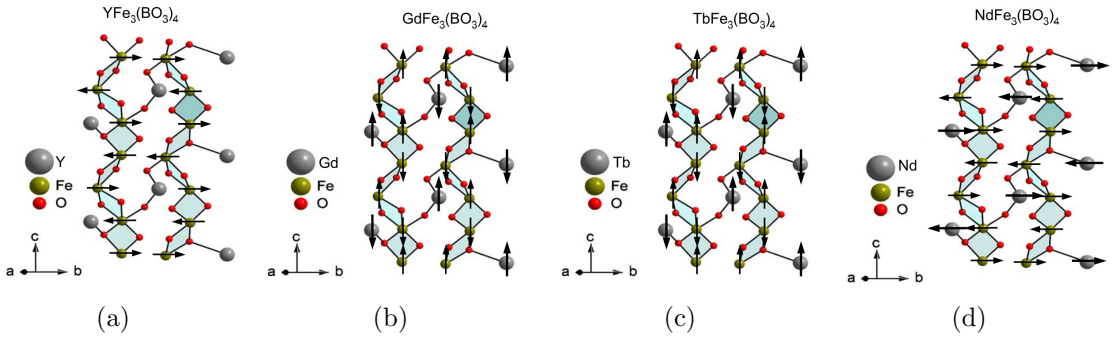


Figura 3.7: Estrutura cristalina e magnética com T = 2 K dos compostos YFe$_3$(BO$_3$)$_4$ (a), GdFe$_3$(BO$_3$)$_4$ (b), TbFe$_3$(BO$_3$)$_4$ (c) e NdFe$_3$(BO$_3$)$_4$ (d). Os íons de terra rara são representados pelas esferas cinzas, o íon de ferro pela esfera amarela e o íon de oxigênio pela esfera vermelha. As setas indicam a direção dos momentos magnéticos dos respectivos íons.

Como dito anteriormente, os compostos a base de Gd e Nd apresentam um acoplamento entre as propriedades magnéticas e elétricas (comportamento multiferróico). Geralmente, o surgimento de uma polarização elétrica está relacionado com pequenas

distorções na rede ou deslocamento dos íons de suas posições de simetria. Medidas de estricção magnética revelaram que há uma relação entre as propriedades magnetoelétricas e a rede, porém uma descrição do surgimento da polarização elétrica como sendo puramente devido a uma distorção da rede não reproduz os resultados experimentais. Além disso, experimentos de difração de nêutrons não foram capazes de mensurar deslocamentos estruturais que levassem ao aparecimento desta polarização, apenas revelaram picos de difração que corroboram com as estruturas cristalinas e magnéticas já mencionadas acima.

Uma alternativa para este cenário é a utilização de difração magnética não ressonante de raios-x, pois esta possui uma resolução em **Q** maior do que nêutrons. Desta forma, os autores tem como objetivo verificar se os picos observados por difração de nêutrons são puramente magnéticos ou podem estar relacionados com alguma pequena distorção estrutural, utilizando difração magnética não-ressonante de raios-x. Repare que como o íon a ser sondado é o Fe, difração magnética ressonante não é aplicável, pois sua borda de absorção que é sensível ao magnetismo está na região de raios-x moles, cujo comprimento de onda não permite a realização de experimentos de difração.

A amostra foi montada em um criostato com capacidade de resfriamento até 1.5 K e de tal forma que o plano de difração fosse horizontal, ou seja, fótons incidentes com polarização π. Os experimentos foram realizados utilizando fótons com energia de 100 keV, possibilitando o estudo de propriedades de *bulk* devido ao alto grau de penetração dos raios-x com esta energia.

Varreduras em l no composto a base de Tb revelaram o surgimento dos picos (0,0,1) e (0,0,2) de difração abaixo de T = 201.5 K. Além disso, estes picos aumentam sua intensidade gradualmente a medida que a temperatura diminui. Comparando esta evolução com medidas de calor específico (Figura 3.8) feito neste composto, vemos que esta temperatura está relacionada com a temperatura de transição estrutural, no qual o cristal deixe de possuir uma estrutura representada pelo grupo espacial $R32$ e passa a ser representada por $P3_121$.

Outro fato curioso é que na temperatura de ordenamento magnético T_N não foi observado o surgimento de nenhum pico adicional.

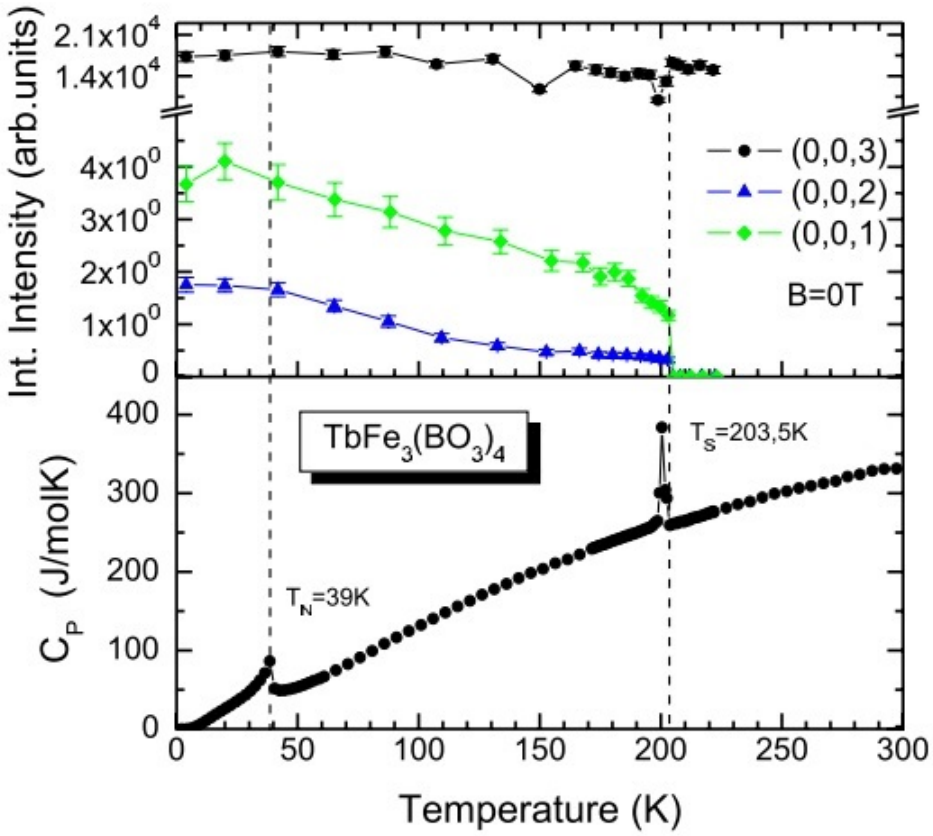


Figura 3.8: Painel de cima: Variação das intensidades em função da temperatura dos picos estruturais (0,0,3) (círculos pretos), (0,0,2) (triângulos azuis) e (0,0,1) (losangos verdes) do composto a base de Tb. Painel de baixo: Calor específico em função da temperatura evidenciando as temperaturas de transição estrutural $T_S = 203,5$ K e magnética $T_N = 39$K.

Um fato interessante é que os picos (0,0,1) e (0,0,2) são proibidos pelo grupo $P3_121$. Uma explicação proposta pelos autores é que estes picos possuam natureza puramente estrutural e estão relacionados com pequenos desvios do íon de ferro da sua posição de simetria e o aumento gradual da intensidade está então relacionado com a estabilização da distorção estrutural. Estes picos não foram vistos em medidas anteriores utilizando difração de nêutrons, evidenciando o poder de resolução em **Q** dos raios-x.

Estes mesmos picos também foram encontrados nos compostos a base de Y e de Gd, como pode ser visualizado nas Figuras 3.9 e 3.10. Percebe-se então que, como mencionado anteriormente, estes compostos possuem uma transição estrutural que leva a uma pequena distorção estrutural do íon de ferro. Além disso, um pico adicional na posição (0,0,1.5) foi encontrado abaixo da temperatura associada com a transição de ordenamento antiferromagnético pelas curvas de calor específico. Repare que a intensidade deste sinal é cerca de 6 a 7 ordens de grandeza menor que a do sinal estrutural (0,0,3), evidenciando

o caráter magnético desta reflexão.

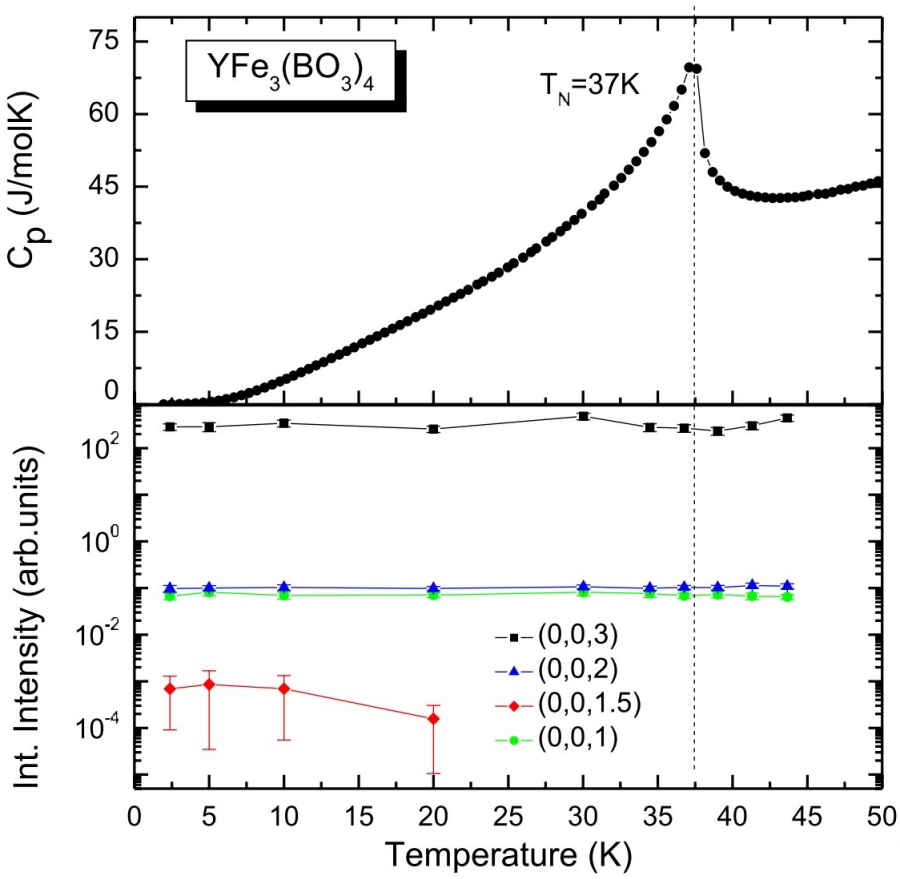


Figura 3.9: Painel de cima: Calor específico em função da temperatura, para o composto a base de Y, evidenciando a temperatura de transição magnética $T_N = 37$ K. Painel de baixo: Variação das intensidades em função da temperatura dos picos estruturais (0,0,3) (quadrados pretos), (0,0,2) (triângulos azuis) e (0,0,1) (círculos verdes) e do pico magnético (0,0,1.5) (losangos vermelhos). Devido ao fato do sinal magnético ser intrisicamente mais fraco que o sinal de carga, este só pode ser diferenciado do *background* para temperaturas abaixo de 20 K.

Para o composto a base de Gd, o sinal magnético (0,0,1.5) desaparece para temperaturas abaixo de $T_{SR} = 9.3$ K. Esta temperatura corresponde a uma segunda transição magnética que ocorre neste composto devido uma reordenação dos momentos magnéticos do Fe, no qual mudam de orientação e passam a ser paralelos ao eixo *c*. Vê-se então que o pico (0,0,1.5) está relacionado com os momentos do íon de ferro quando estes estão paralelos ao plano *ab*, que ocorre tanto no composto a base de Y abaixo de T_N e no composto a base de Gd para $T_{SR} < T < T_N$.

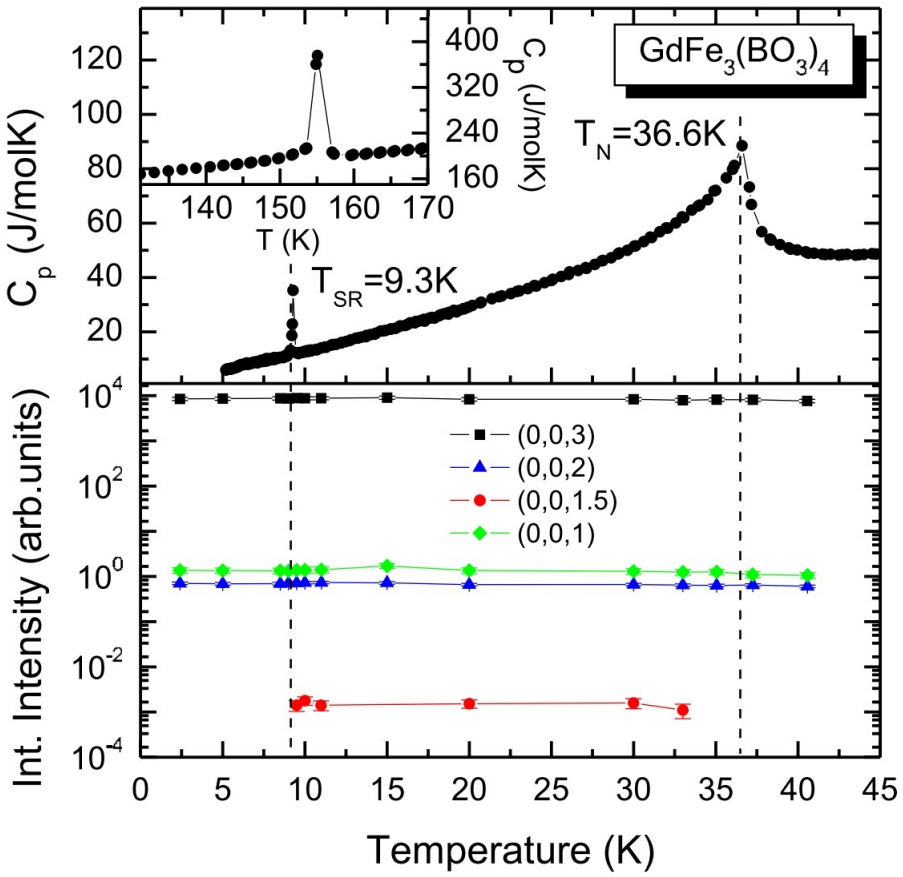


Figura 3.10: Painel de cima: Calor específico em função da temperatura, para o composto a base de Gd, evidenciando as temperaturas de transição magnética $T_N = 37$ K e de reordenamento de momentos magnéticos $T_{SR} = 9.3$ K. Painel de baixo: Variação das intensidades em função da temperatura dos picos estruturais (0,0,3) (quadrados pretos), (0,0,2) (triângulos azuis) e (0,0,1) (círculos verdes) e do pico magnético (0,0,1.5) (losangos vermelhos). Devido ao fato do sinal magnético ser intrisicamente mais fraco que o sinal de carga, este só pode ser diferenciado do *background* para temperaturas abaixo de 34 K.

Voltando para o composto a base de Tb, medidas magnéticas revelaram uma transição metamagnética do tipo *spin-flop* quando aplica-se um campo magnético externo paralelo ao eixo c que é a direção de alinhamento dos momentos magnéticos dos íons de ferro. Através da análise da Figura 3.11, vemos que abaixo da temperatura de transição e para campos magnéticos maiores do que 3.5 T aplicados paralelo ao eixo c, há o surgimento do pico (0,0,1.5).

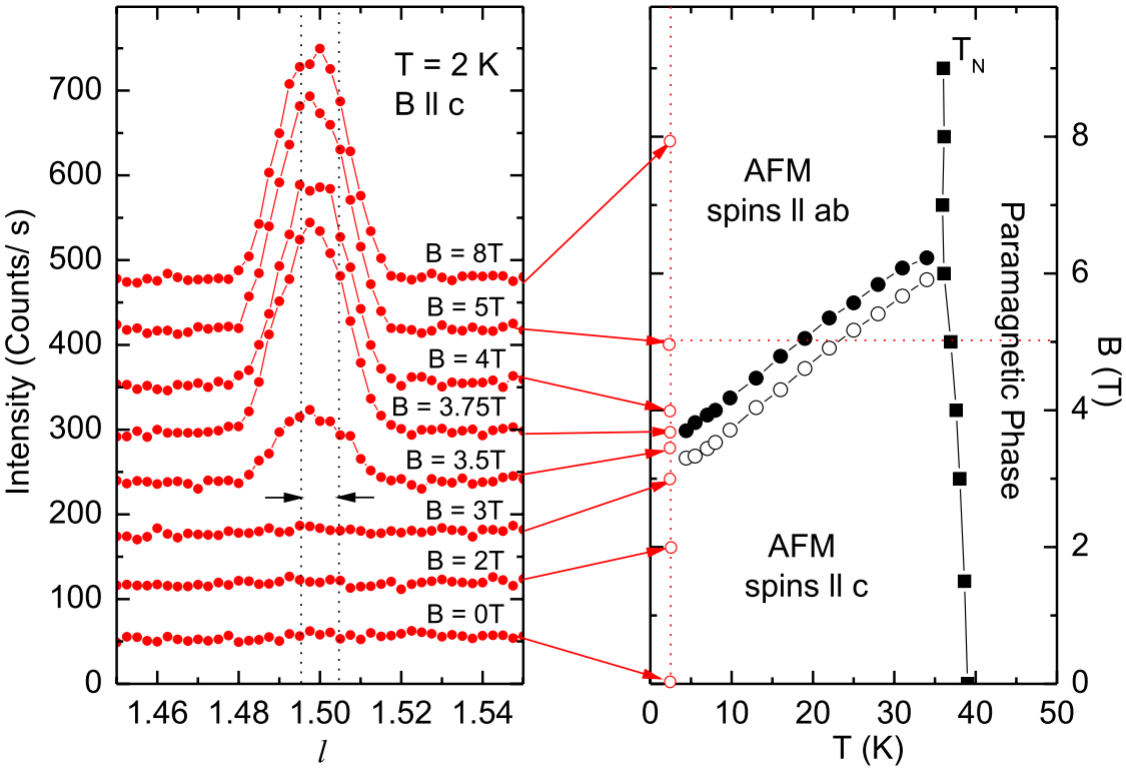


Figura 3.11: Painel da esquerda:Evolução do pico (0,0,1.5) para diversos valores de campo magnético aplicados paralelo ao eixo c do $TbFe_3(BO_3)_4$. Painel da direita: Diagrama de fases do $TbFe_3(BO_3)_4$.

Ainda analisando a Figura 3.11, vemos que os resultados obtidos por difração magnética não ressonante de raios-x contribuem para o entendimento do diagrama de fases do composto. Através destas medidas, vemos que os momentos magnéticos do ferro, que inicialmente se encontram paralelos ao eixo c, se reordenam paralelos ao plano ab devido o surgimento do pico (0,0,1.5).

A transição estrutural ocorre apenas nos compostos que possuem um íon pesado de terra rara, que não é o caso do $NdFe_3(BO_3)_4$. Através da análise da Figura 3.12 percebe-se que não há a presença do pico (0,0,1), confirmando que não há uma transição estrutural seguida por uma distorção da rede. Como os compostos a base de Nd e Gd são os que apresentam comportamento multiferróico e não observamos os picos (0,0,1) e (0,0,2) no composto de Nd, conclui-se que as distorções que dão origem aos picos (0,0,3$l\pm1$) não são responsáveis pelo aparecimento de uma polarização elétrica.

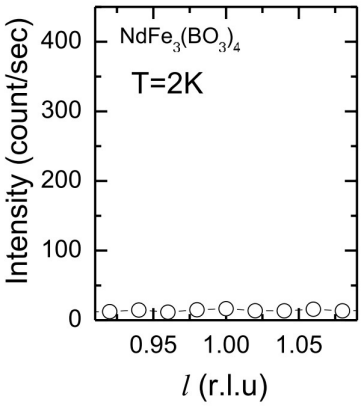


Figura 3.12: Varrendura em l em torno da posição do pico (0,0,1) para T = 2 K no composto a base de Nd.

Os autores ainda fizeram um estudo sistemático nos picos (0,0,3), que é um pico de carga, e (0,0,1.5) em função de **Q** e do ângulo azimutal no composto a base de Gd. O objetivo era verificar se este último é puramente magnético ou devido a uma distorção causada na rede devido ao ordenamento magnético dos íons de ferro. A partir da análise da Figura 3.13, vê-se que o resultado teórico está em bom acordo com o resultado experimental, quando os autores consideram que o pico (0,0,3) é um pico de carga e o pico (0,0,1.5) é puramente magnético. Outro fato que corrobora a conclusão é a relação entre as intensidades, onde vê-se novamente que o sinal de carga é cerca de 7 ordens de grandeza mais intenso que o sinal magnético.

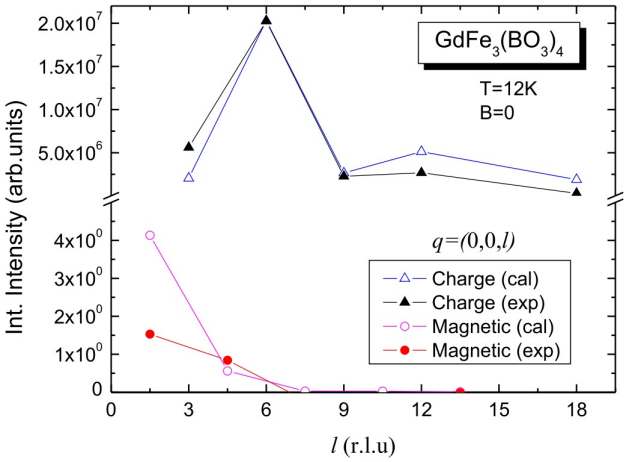


Figura 3.13: Intensidade medida em função de q para os picos de carga (0,0,3) (trîangulos pretos) e magnético (0,0,1.5) (círculos vermelhos). Os triângulos azuis e os círculos rosas correspondem às intensidades calculadas para os picos de carga e magnético, respectivamente.

3.4 Discussões

No primeiro artigo, temos que o principal objetivo do trabalho é a determinação da razão $\langle L \rangle / \langle S \rangle$. Tal resultado só é possível de ser obtido através da técnica de difração magnética não ressonante de raios-x. Além disso, eles puderam determinar a estrutura magnética do composto, estando em acordo com a estrutura determinada por outras técnicas. No segundo artigo, temos que um dos objetivos é a determinação da estrutura magnética do composto. Medidas de difração de nêutrons não foram capazes de determinar, unicamente, a estrutura, sendo necessário a utilização da técnica de difração magnética não ressonante para obter informações adicionais necessárias para elucidação do problema, revelando o caráter complementar entre as duas técnicas. No terceiro e último artigo, temos novamente a utilização da técnica para revelar informações adicionais a cerca da estrutura magnética que não foram possíveis de ser determinadas utilizando difração de nêutrons.

Vemos então que todos os trabalhos utilizam a sensibilidade única que a técnica possui frente a outras técnicas experimentais para revelar informações adicionais a cerca do magnetismo microscópico dos materiais. Mais ainda, os resultados obtidos também estavam de acordo com resultados prévios.

Referências Bibliográficas

[1] Blume, M. **Magnetic scattering of x rays**. Journal of Applied Physics **57**, 3615 (1985).

[2] Blume, M.; Gibbs, D. **Polarization dependence of magnetic x-ray scattering**. Phys. Rev. B **37**, 1779 (1988).

[3] Lovesey, S. W.; Collins, S. P. **X-ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials**. Claredon Press, 1996.

[4] Chapon, L. C. **Material utilizado na *European School on Magnetism* 2017**.

[5] Fujiyama, S.; Oshumi, H,; Hirai, D.; Kim, B. J.; Arima, T.; Takata, M.; Takagi, H. **Spin and Orbital Contributions to Magnetically Ordered Moments in 5*d* Layered Perovskite Sr_2IrO_4**. Physical Review Letters **112**, 016405 (2014).

[6] Johnson, R. D.; Nair, S.; Chapo, L. C.; Bombardi, A.; Vecchini, C.; Prabhakaran, D.; Boothroyd, A. T.; Radaelli, P. G. **$Cu_3Nb_2O_8$: A Multiferroic with Chiral Coupling to the Crystal Structure**. Physical Review Letters **107**, 137205 (2011).

[7] Hamann-Borrero, J. E.; Philipp, M.; Kataeva, O.; v. Zimmermann, M.; Geck, J.; Klingeler, R.; Vasiliev, A.; Bezmaternykh, L.; Büchner, B.; Hess, C. **Nonresonant x-ray magnetic scattering on rare-earth iron borates $RFe_3(BO_3)_4$**. Physical Review B **82**, 094411 (2010).