



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Física Armando Dias Tavares

Fellipe Baptista Carneiro

**Estudo da criticalidade quântica no sistema de onda de densidade de
carga $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$**

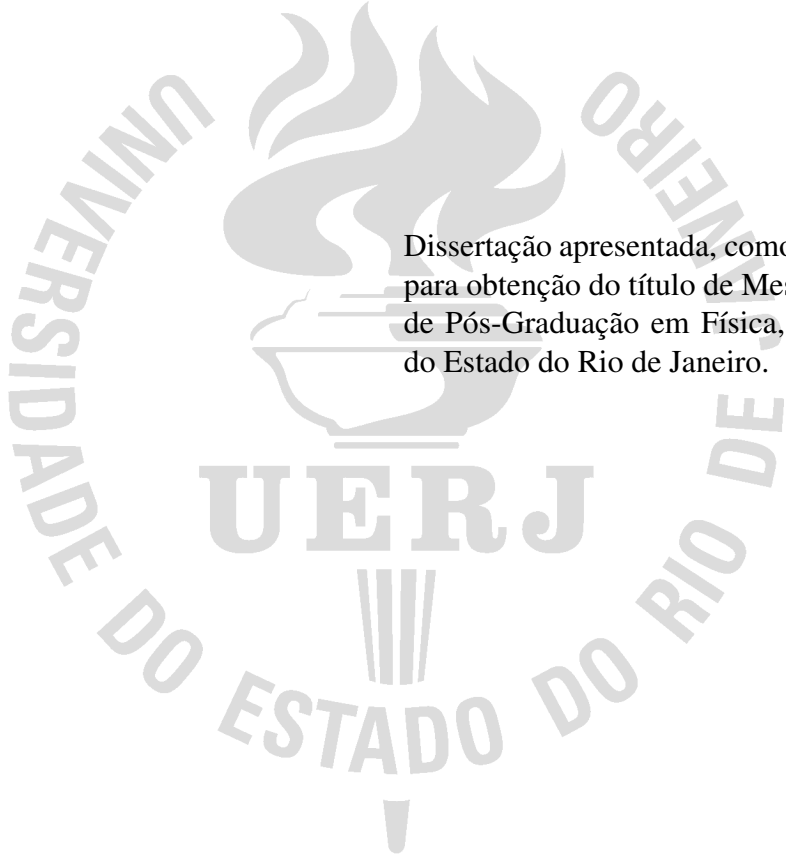
Rio de Janeiro

2020

Fellipe Baptista Carneiro

Estudo da criticalidade quântica no sistema de onda de densidade de carga

$\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$



Dissertação apresentada, como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre, ao Programa
de Pós-Graduação em Física, da Universidade
do Estado do Rio de Janeiro.

Orientadora: Prof.^a Dra. Ada Petronila López Giménez

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Matzenbacher Bittar

Rio de Janeiro

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/ REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/D

C289e Carneiro, Fellipe Baptista.

Estudo da criticalidade quântica no sistema de onda de densidade de carga
Lu(Pt1-xPdx)2In / Fellipe Baptista Carneiro. – 2020.
60 f. : il.

Orientadora: Ada Petronila López Giménez.

Coorientador: Eduardo Matzenbacher Bittar.

Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares.

1. Pontos quânticos - Teses. 2. Supercondutores – Teses. 3. Transformações de fase (Física estatística) – Teses. 4. Compostos intermetálicos – Teses. I. López Gimenez, Ada Petronila (Orient.). II. Bittar, Eduardo Matzenbacher (Coorient.). III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Física Armando Dias Tavares. IV. Título.

CDU 621.382:539.12

Bibliotecária: Teresa da Silva CRB7/5209

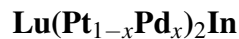
Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Fellipe Baptista Carneiro

Estudo da criticalidade quântica no sistema de onda de densidade de carga



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 20 de Maio de 2020.

Banca Examinadora:

Prof.^a Dra. Ada Petronila López Giménez (Orientadora)
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Prof. Dr. Eduardo Matzenbacher Bittar (Coorientador)
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Prof. Dr. Raimundo Rocha dos Santos
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof.^a Dra. Lilian Pantoja Sosman
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Prof.^a Dra. Sandra da Silva Pedro
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Rio de Janeiro

2020

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer especialmente aos meus pais, minha irmã e toda família por todo apoio e suporte em todas as minhas escolhas.

A Prof. Dra. Ada Lopez por toda ajuda e por possibilitar a unificação deste trabalho desenvolvido entre a UERJ e o CBPF.

Ao meu coorientador Dr. Eduardo M. Bittar por toda instrução, ensinamentos, suporte nestes anos em que venho sendo seu aluno e por toda ajuda durante as medidas realizadas no LNLS.

Ao Programa de pós-graduação em Física da UERJ por todo apoio e financiamento ao trabalho.

Aos secretários da pós-graduação Samir e Ranna por toda ajuda nas questões burocráticas e dúvidas.

Ao CBPF (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas) pelo apoio oferecido ao projeto.

A Prof. Dra. Magda B. Fontes (CBPF) por toda instrução e ajuda nas técnicas experimentais.

Aos meus colegas do CBPF e UERJ pelas discussões sobre Física.

Ao meu colega de laboratório Dr. Rajwali Khan pela ajuda na síntese das amostras.

Ao meu amigo e colega de laboratório Calazans, pelas noites de sono cedidas (e não perdidas!) na realização dos experimentos no LNLS.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Ao LNLS pelo tempo cedido para os experimentos através da proposta 20190008 e os técnicos e pesquisadores da linha XPD pelo apoio durante a realização dos experimentos.

A toda equipe da biblioteca por toda ajuda com o material bibliográfico.

RESUMO

CARNEIRO, F. B. *Estudo da criticalidade quântica no sistema de onda de densidade de carga $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$* . 2020. 60 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

As transições de fase quântica têm sido intensamente estudadas na física da matéria condensada. Nos últimos anos muitos sistemas foram descobertos apresentando um estado ordenado que pode ser suprimido por parâmetros externos como pressão e/ou dopagem química levando a um ponto crítico quântico (QCP). As investigações em sistemas com QCP's de ordenamento de carga (*charge density wave* (CDW), em inglês) ainda são escassas. Neste trabalho, estudamos o composto 3D CDW/supercondutor $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$. Este composto possui um ponto crítico quântico próximo à concentração $x_c \sim 0,58$ de Pd, onde o estado CDW desaparece e a temperatura de transição supercondutora é aumentada (GRUNER et al., 2017). Neste trabalho, descrevemos o processo de síntese e a caracterização das propriedades físicas primárias utilizando medidas de resistividade elétrica e calor específico dos três compostos sintetizados com concentrações de Pd próximas ao valor crítico x_c ($x = 0,3, 0,4$ e $0,5$). Os compostos foram crescidos utilizando um forno de fusão à arco e através de medidas difração de raios X realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, na linha de luz XPD, observamos efeitos de flutuações quânticas sobre a transição de fase estrutural/CDW clássica mapeando o expoente crítico do parâmetro da ordem (β) próximo ao QCP. O expoente crítico inicia no valor esperado para materiais tridimensionais e cresce monotonicamente se aproximando do valor previsto pela teoria de campo-médio perto do QCP. Isso pode estar relacionado a um aumento da dimensionalidade efetiva do sistema através de um *crossover* entre os regimes clássico e quântico que ocorre devido à competição entre as escalas de energia das flutuações quânticas e clássicas em temperaturas relativamente altas, indicando a presença de um ponto crítico quântico.

Palavras-chave: Ondas de densidade de carga. Compostos intermetálicos. Criticalidade quântica.

ABSTRACT

CARNEIRO, F. B. *Study of quantum criticality in the charge density wave system $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$* . 2020. 60 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

Quantum phase transitions have been intensively studied in condensed matter physics. Over the recent years, many systems were shown to present an ordered state that can be suppressed by external parameters leading to a quantum critical point (QCP). Investigations on systems with charge ordered QCP's are, however, still scarce. In this work we study the 3D charge density wave (CDW)/superconducting material $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$. This compound has a quantum critical point close to $x_c \sim 0.58$ of Pd content, where the CDW state vanishes and superconductivity is enhanced (GRUNER et al., 2017). In this work we describe the synthesis process and the primary physical properties characterization such as electrical resistivity and heat capacity measurements of three compounds with Pd concentrations approaching the critical value x_c ($x=0.3, 0.4, 0.5$). The compounds were growth by using an arc-melting furnace and using synchrotron x-ray powder diffraction we investigate the CDW superlattice peak as function of temperature and Pd content. We observe the presence of quantum fluctuations effects over the classical CDW phase transition by mapping the charge order parameter critical exponent (β) near the QCP. The critical exponent starts at value expected for 3-dimensional materials and monotonically grows and approaches the value predicted by mean-field theory near the QCP. This might be related with a dimensional crossover that occur due to the competition between the energy scales of quantum and classical fluctuations at relatively high temperatures, indicating the presence of a quantum critical point.

Keywords: Charge density waves. Intermetallic compounds. Quantum criticality.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Momentos magnéticos de uma cadeia de spins e curva de magnetização em função da temperatura	14
Figura 2	- Rotação nos octaedros de TiO_6 no composto SrTiO_3	14
Figura 3	- Diagrama de fases de dois materiais que apresentam QPT's	18
Figura 4	- Diagrama de fases geral para uma transição de fase quântica	19
Figura 5	- Onda de densidade de carga em 1D segundo Peierls	21
Figura 6	- Anomalias na função de nesting e espectro dos fônons numa CDW	22
Figura 7	- Características da transição CDW em diferentes medidas	22
Figura 8	- Resistividade em função da temperatura para o composto $\text{Sr}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$	23
Figura 9	- Diagrama de fases para dois compostos da família 3-4-13	24
Figura 10	- Intensidade integrada de um pico de superestrutura do composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ em função da temperatura	25
Figura 11	- Estrutura cristalina do composto $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$	26
Figura 12	- Medidas de resistividade e susceptibilidade do composto $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$	27
Figura 13	- Diagrama de fases do composto $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$	27
Figura 14	- Expoente da resistividade e contribuição fonônica do calor específico do composto $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$	28
Figura 15	- Padrão de difração de LuPt_2In	28
Figura 16	- $I \times T$ para o composto LuPt_2In	29
Figura 17	- Imagens do forno a arco	30
Figura 18	- Forno vertical Carbolite	31
Figura 19	- Espectro eletromagnético	31
Figura 20	- Espalhamento elástico da onda eletromagnética	32
Figura 21	- cristal bidimensional	33
Figura 22	- Redes de Bravais	33
Figura 23	- Esquema da difração de Bragg	34
Figura 24	- Esquema de uma fonte de luz síncrotron	36
Figura 25	- LNLS - Brasil	36
Figura 26	- Cabana experimental da linha XPD-LNLS	37
Figura 27	- Arranjo experimental utilizado nas medidas de DRX em baixas temperaturas	37
Figura 28	- PPMS Dynacool	40
Figura 29	- Esquema experimental do calor específico	41
Figura 30	- Montagem para resistividade elétrica	42
Figura 31	- Amostra de resistividade montada	43
Figura 32	- Medidas de resistividade elétrica	44
Figura 33	- Curvas de calor específico	45

Figura 34	- Difractogramas em 300 e 17 K	46
Figura 35	- Mapa (h k l)	46
Figura 36	- Picos de superestrutura das amostras $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$	47
Figura 37	- Ferramenta para ajuste de curvas no Origin pro 9	48
Figura 38	- Curvas de intensidade integrada	48
Figura 39	- (a) Diagrama de fase CDW; (b) Expoente crítico β em função de x; (c) Curvas de M.Vasin et al. para expoentes críticos; (d) β em função de T para $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50
Figura 40	- Seleção da região de interesse do difratograma e inicialização da ferramenta de ajuste	56
Figura 41	- Seleção da linha de base e dos picos para o ajuste	58
Figura 42	- Último passo do ajuste dos picos	59
Figura 43	- Resultados do ajuste	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Tabela de expoentes críticos	16
Tabela 2	- Comparativo entre FL e NFL para resistividade elétrica e calor específico em função da temperatura	19
Tabela 3	- Tabela de indexação dos picos de difração	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Antiferromagnético(a)
ARPES	Espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo
CDW	Ondas de densidade de cargas
FL	Líquido de Fermi
NFL	Não-Líquido de Fermi
QCP	Ponto Crítico Quântico
QFT	Transição(ões) de fase Quântica(s)
STM	Scanning tunneling microscope

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	11
1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
1.1	Transições de fase	13
1.1.1	<u>Transições de fase clássicas</u>	13
1.1.2	<u>Transições de fase quânticas</u>	18
1.2	Sistemas de onda de densidade de cargas	20
1.3	O composto $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$	26
2	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	30
2.1	Síntese e tratamento das amostras	30
2.2	Interação radiação-matéria, luz Síncrotron e difração de raios X	31
2.2.1	<u>Indexação dos picos de superestrutura</u>	39
2.3	Medidas de Transporte térmico e elétrico	40
2.3.1	<u>Plataforma PPMS Dynacool</u>	40
2.3.2	<u>Calor específico</u>	41
2.3.3	<u>Resistividade elétrica</u>	42
3	RESULTADOS	44
3.1	Resistividade elétrica e calor específico	44
3.2	Difração de raios X na linha XPD/LNLS	45
3.2.1	<u>Resultado final dos picos de superestrutura</u>	47
	CONCLUSÕES	51
	REFERÊNCIAS	53
	APÊNDICE A – Ajuste dos picos de superestrutura	55
	APÊNDICE B – Artigos decorrentes desta dissertação e colaborações	60

INTRODUÇÃO

Transições de fase quânticas (QFT) são um assunto recorrente na literatura sobre matéria condensada e sistemas fortemente correlacionados. Muitos materiais são conhecidos por apresentarem essas transições e consequentemente um ponto crítico quântico [*quantum critical point* (QCP), em inglês] no qual esta ocorre. O estudo desses materiais se intensificou com o avanço das técnicas experimentais de baixas temperaturas e tornou possível a identificação e classificação desses sistemas como "*Quantum matter*". Os exemplos mais comuns de materiais que apresentam uma TFQ são os compostos férmions pesados CePd_2Si_2 e CeIn_3 , que apresentam um ordenamento antiferromagnético (AFM) e por meio da aplicação de pressão é possível suprimir esta ordem, dando origem a um estado supercondutor próximo do QCP (MATHUR et al., 1998). Muito debate existe sobre a origem da supercondutividade nesses materiais, pois, devido a incompatibilidade entre o estado supercondutor e o magnetismo, acredita-se que o mecanismo de pareamento que leva à supercondutividade seja não-convencional. Outra questão interessante que surge é em torno da transição de fase em si, pois se ela ocorre em $T = 0$, não existem flutuações térmicas associadas, sendo assim, as flutuações predominantes no sistema são puramente quânticas e identificar a presença de tais flutuações nem sempre é trivial, apesar de sua presença mesmo em temperaturas finitas. Em geral, estas flutuações são identificadas por meio de medidas macroscópicas que indicam uma mudança no comportamento coletivo das quasi-partículas presentes no material, como o comportamento do tipo não-líquido de Fermi em medidas de resistividade e calor específico em função da temperatura.

Transições de fase quânticas não estão limitadas somente à supressão do AFM pela aplicação de pressão. Recentemente, QCP's de origem estrutural e/ou ondas de densidade de carga (CDW) vem levantando o interesse da comunidade científica. É possível citar como exemplo a família de compostos $\text{R}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ (R = Terra-rara/Metais alcalinos; M = Metal de transição), na qual, alguns membros presentes nela apresentam uma transição de fase do tipo CDW em temperaturas em torno de $T^* \sim 150$ K e um estado supercondutor que surge em mais baixas temperaturas variando entre $T_c \sim 2,7$ K à 7 K. Em alguns destes materiais é possível suprimir a transição CDW por meio de pressão hidrostática e/ou dopagem química levando-a a $T^* = 0$ enquanto a transição supercondutora T_c é favorecida. Entretanto, não é em todos que a presença de flutuações quânticas no entorno do QCP seja claramente observada em medidas convencionais de resistividade elétrica e outras propriedades físicas. O objetivo deste trabalho foi estudar o composto $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$, recém reportado na literatura (GRUNER et al., 2017) apresentando um QCP, onde uma transição do tipo CDW que ocorre em $T^* = 497$ K ($x = 0$) é suprimida pelo aumento da concentração (x) de paládio (Pd) no material, enquanto a T_c supercondutora cresce de 0,5 K a 1 K e subsequentemente decrescendo, formando um domo característico em torno do QCP. A ideia principal nesta dissertação foi sondar a transição CDW conforme esta se aproxima do QCP, ou seja, quando $T^* \rightarrow 0$, e explorar os efeitos das flutuações

quânticas sobre esta transição de fase de segunda ordem.

Esta dissertação está dividida em quatro capítulos. No primeiro será abordada a fundamentação teórica necessária para interpretar os dados experimentais. No segundo, serão apresentadas as técnicas experimentais, tanto de síntese dos materiais como as utilizadas nas medidas realizadas. No capítulo 3 serão apresentados os dados obtidos nas medidas. No quarto capítulo são apresentadas as conclusões do trabalho.

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 Transições de fase

1.1.1 Transições de fase clássicas

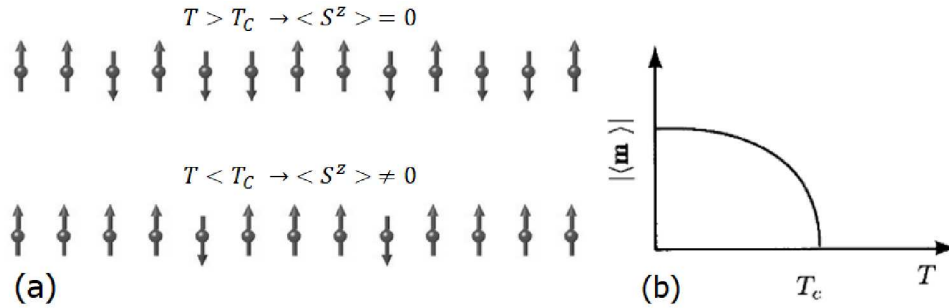
Transições de fase estão sempre presentes na natureza. A mudança de uma fase para outra, em geral, é marcada pela mudança nas propriedades físicas macroscópicas de um sistema, como por exemplo, a transição líquido-gás, onde a diferença macroscópica entre as duas fases é a densidade do material. Transições são classificadas como de primeira ou de segunda ordem (contínuas). As classificadas como de primeira ordem são aquelas nas quais existe uma coexistência entre as duas fases, já nas de segunda ordem não existe coexistência e o sistema transita entre uma fase e outra continuamente. Tais transições ocorrem em temperaturas finitas e são governadas por flutuações térmicas da ordem de $k_B T$. A mudança nas propriedades físicas de um material devido a uma transição de fase pode em alguns casos ser associada a uma quebra de simetria no sistema e é representada por um parâmetro de ordem, que é nulo acima de uma temperatura crítica T_c (na fase desordenada) e é uma função da temperatura abaixo deste ponto (fase ordenada). O parâmetro de ordem é uma quantidade importante que basicamente caracteriza a transição de fase. Em alguns casos definir o parâmetro de ordem de uma transição é relativamente simples, por exemplo, no caso de uma transição onde o sistema sai da fase paramagnética e entra na fase ferromagnética, o parâmetro de ordem é a própria magnetização, que pode ser escrita como:

$$\langle \mathbf{m} \rangle = \frac{1}{N} \sum \mathbf{m}_j, \quad (1)$$

que na fase de alta temperatura, acima de T_c , a soma sobre todos os N momentos individuais $\mathbf{m}_j$ da rede é nula em média, pois estes se encontram em orientações aleatórias e abaixo desta temperatura é diferente de zero e tem uma dependência com a temperatura (ver figura 1). A magnetização é uma quantidade que pode ser medida macroscopicamente, facilitando o estudo desse tipo de transição em particular. Entretanto, nem sempre é tão fácil definir o parâmetro de ordem de uma transição de fase, muitas vezes, este é uma quantidade microscópica como por exemplo, no composto SrTiO_3 que tem uma estrutura tipo Perovskita e apresenta uma transição estrutural, saindo de uma fase cúbica para tetragonal em torno de $T_c = 105$ K, neste caso, os octaedros de TiO_6 , sofrem uma rotação, como na figura 2 (DOVE, 2003). O parâmetro de ordem nesse caso é assinalado como o ângulo de rotação dos octaedros e portanto, é uma quantidade puramente microscópica que só pôde ser detectada através de medidas de difração de Nêutrons em baixas temperaturas (RISTE et al., 1971).

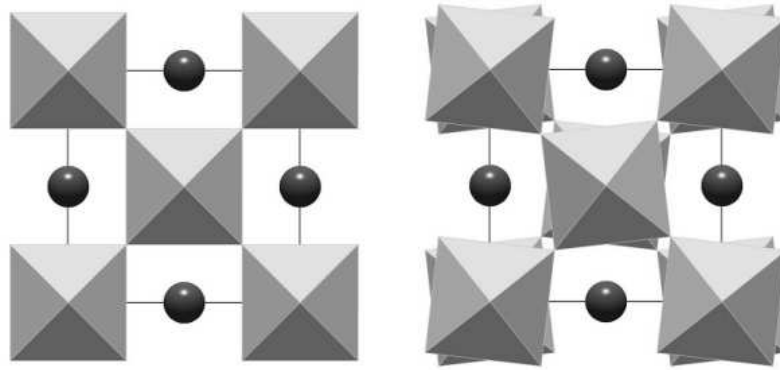
O conceito de parâmetro de ordem foi introduzido por Lev Landau, responsável por

Figura 1 - Momentos magnéticos de uma cadeia de spins e curva de magnetização em função da temperatura



Legenda: (a) Média dos momentos individuais e (b) curva da magnetização em função da temperatura.
Fonte: KITTEL, 2000, p. 326.

Figura 2 - Rotação nos octaedros de TiO_6 no composto SrTiO_3



Legenda: Composto de TiO_6 antes da transição estrutural (esquerda) e após a transição (direita).
Fonte: DOVE, 2003, p. 39.

construir a mais famosa teoria fenomenológica para descrever as transições de fase contínuas e de primeira ordem (LANDAU, 1937). Sabendo que o parâmetro de ordem m é nulo acima de T_c e é uma função da temperatura abaixo deste ponto, como citado anteriormente:

$$m = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ m(T) \neq 0 & T < T_c. \end{cases} \quad (2)$$

A base dessa formulação é realizar uma expansão em série de potências de m na densidade de energia livre:

$$f(T) = a_0 + a(T - T_c)m^2 + \frac{1}{2}bm^4 + \dots, \quad (3)$$

Onde a_0 , a e b são parâmetros ajustáveis da teoria. A partir das derivadas da energia livre podemos obter equações para grandezas físicas do sistema em função da temperatura, como por exemplo, calor específico, susceptibilidade, parâmetro de ordem dentre outras. O calor específico é o obtido diretamente da derivada segunda da energia livre e tem uma descontinuidade em

$$T = T_c:$$

$$C(T) = -T \frac{d^2 f}{dT^2} = \begin{cases} 0 & , T > T_c \\ a^2 T / 8b & , T < T_c. \end{cases} \quad (4)$$

O parâmetro de ordem vem da minimização da energia livre em relação a m , fazendo

$$\frac{df}{dm} = 0, \quad (5)$$

e resolvendo a equação para m , obtemos o parâmetro de ordem em função dos parâmetros a e b , que são considerados maiores que zero.

$$m(T) = \begin{cases} 0 & , T > T_c \\ \sqrt{-a(T - T_c)/2b} & , T < T_c. \end{cases} \quad (6)$$

A susceptibilidade é a derivada segunda da energia livre em relação à grandeza termodinâmica conjugada ao parâmetro de ordem, como exemplo mais comum, num sistema em que o parâmetro de ordem é a magnetização, esta grandeza é o campo magnético externo aplicado B (neste caso, o campo deve entrar na densidade de energia livre com um termo do tipo Bm):

$$\chi(T) = \frac{d^2 f}{dB^2} = \begin{cases} 1/a(T - T_c) & T > T_c \\ 1/2a|T - T_c| & T < T_c. \end{cases} \quad (7)$$

Vemos que tais grandezas derivadas da teoria apresentam dependências com a temperatura também em forma de leis de potência com seus expoentes definidos e de forma genérica, podemos escrever essas funções como sendo:

$$C(T) \propto |t|^{-\alpha}, \quad m(T) \propto |t|^\beta, \quad \chi(T) \propto |t|^{-\gamma}, \quad (8)$$

onde α , β e γ são os expoentes críticos do calor específico, parâmetro de ordem e susceptibilidade, respectivamente e $|t| = |T - T_c|/T_c$, conhecida como temperatura reduzida. Logo, os expoentes críticos encontrados na teoria de Landau foram:

$$\alpha = 0, \quad \beta = 1/2, \quad \gamma = 1, \quad (9)$$

chamados comumente na literatura de expoentes de campo-médio, pois a teoria de Landau é equivalente à teoria de campo-médio.

É importante notar que neste caso, o parâmetro de ordem não tem dependência espacial e conseqüentemente os expoentes críticos não carregam esta informação. Em teorias de campo mais sofisticadas, onde flutuações espaciais são levadas em conta, observam-se mudanças nos valores obtidos dos expoentes dependendo da dimensionalidade do sistema e dos graus de li-

berdade (simetrias) do parâmetro de ordem. Considerando tais variações espaciais, devemos escrever uma densidade de energia livre mais geral e integrá-la por todo espaço:

$$f = \int d^d x \left\{ \frac{1}{2} [c(\nabla \phi(x))^2 + a\phi(x)^2] + \frac{b}{4} \phi(x)^4 \right\}, \quad (10)$$

Agora, $\phi(x)$ é o nosso parâmetro de ordem (um campo escalar em termos de teoria de campos) e os termos a , b , c são os parâmetros fenomenológicos a serem ajustados (assim como na teoria de Landau). Vemos que o termo livre e o de interação são preservados, porém, agora temos uma dependência com a dimensionalidade do sistema d , e como existem flutuações espaciais, o gradiente do parâmetro de ordem entra para levá-las em conta e quando consideramos essas variações no espaço, uma escala de comprimento importante surge, o comprimento de correlação (ξ), que basicamente diz em que escala ocorrem flutuações espaciais do parâmetro de ordem. Essa quantidade diverge com uma lei de potência conforme nos aproximamos de T_c e tem um expoente crítico (ν) associado à ela

$$\xi(T) \propto |t|^{-\nu}, \quad (11)$$

Como em T_c o comprimento de correlação diverge, este se torna a única escala de comprimento relevante e portanto o sistema é dito invariante por transformações de escala, ou seja, as flutuações ocorrem em todas as escalas e portanto o sistema entra na nova fase em $T < T_c$. Na tabela 1 encontram-se os valores dos expoentes críticos para teoria de Ginzburg-Landau (ou campo-médio) e aqueles para sistemas com diferentes dimensionalidades d e graus de liberdade do parâmetro de ordem D . Observa-se que os valores dos expoentes críticos são afetados significativamente para diferentes modelos e dimensões, logo a teoria de Landau não descreve bem muitas transições reais, justamente pelo fato desta negligenciar as flutuações espaciais no parâmetro de ordem. Estes expoentes não são completamente independentes, eles podem seguir

Tabela 1 - Tabela de expoentes críticos

Modelo	Campo-médio	Ising	Ising	$X - Y$	Heisenberg	Esférico
D	Qualquer	1	1	2	3	∞
d	Qualquer	2	3	3	3	3
γ	1	1,750	1,237(6)	1,316(9)	1,388(3)	1
ν	0,5	1	0,631(3)	0,669(7)	0,707(3)	1
α	0	0	0,106(1)	-0,010(1)	-0,121(1)	-1
β	0,5	0,125	0,326(3)	0,345(3)	0,367(3)	0,5

Legenda: Tabela dos expoentes críticos para diferentes modelos e dimensionalidades. Para os modelos de Ginzburg-Landau, esférico e Ising 2D os valores dos expoentes são exatos.

Fonte: O autor, 2020.

relações de escala e hiperescala dadas pelas equações 12 e 13, respectivamente.

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad (12)$$

$$2 - \alpha = d\nu. \quad (13)$$

Uma consequência interessante que surge com a adição das flutuações espaciais é o critério de Ginzburg, que nos diz qualitativamente quando a teoria de campo-médio é válida. Esse critério considera que abaixo de T_c as flutuações do parâmetro de ordem δm , numa determinada região V do sistema deve ser significativamente menor quando comparada ao valor de m em si:

$$(\delta m_V)^2 \ll (m_V)^2 \quad (14)$$

com esse critério se encontra então uma dimensão crítica superior:

$$d_c^+ = (\gamma + 2\beta)/\nu, \quad (15)$$

que utilizando os valores de campo-médio, vemos que $d_c^+ = 4$. Abaixo deste valor a teoria de Landau não é válida, porém quando o sistema excede esta dimensão crítica, as flutuações do parâmetro de ordem podem ser negligenciadas e os expoentes são aqueles encontrados na teoria de campo-médio. Por isso a formulação de Landau não apresenta boa concordância com os valores medidos dos expoentes críticos em sistemas reais que, em geral, tem três dimensões. Outra quantidade importante é a dimensão crítica inferior d_c^- . Abaixo dela as flutuações se tornam fortes e não há transição de fase em temperatura finita, como ocorre no modelo de Ising unidimensional, onde $d_c^- = 1$.

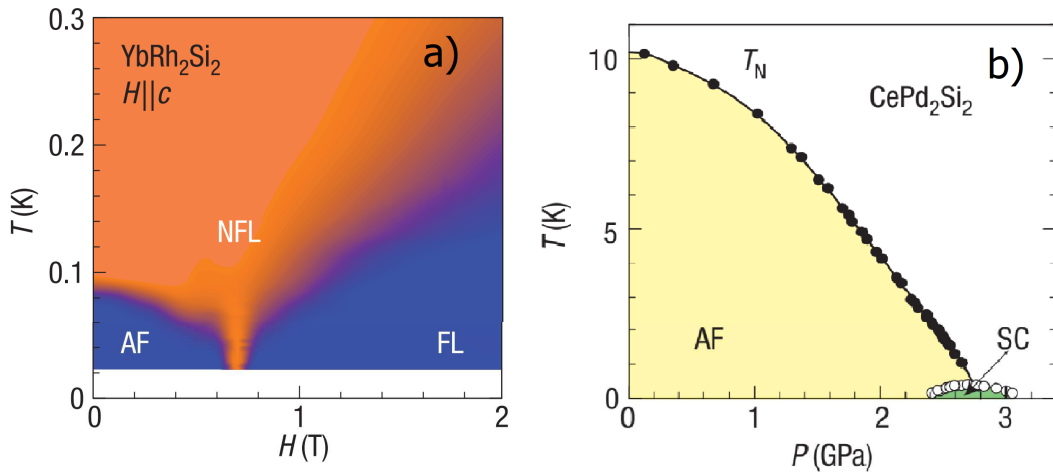
Vemos que estes expoentes são completamente gerais e dependem apenas das simetrias do parâmetro de ordem e da dimensão do sistema. Estes podem fazer parte de uma *classe de universalidade*, onde mesmo sistemas com detalhes microscópicos completamente diferentes podem compartilhar dos mesmos expoentes críticos. Por exemplo, os expoentes críticos do modelo X-Y descrevem três transições bem conhecidas, a superfluidez do Hélio, supercondutividade e a condensação de Bose-Einstein e isso vem do fato de que tais transições compartilham das mesmas simetrias e portanto podem ser descritos utilizando um mesmo modelo.

Podemos notar que nem na teoria de campos com flutuações espaciais foram levadas em conta possíveis variações temporais do parâmetro de ordem. Isso ocorre porque para transições clássicas, ou seja, governadas por flutuações térmicas, as partes espaciais e temporais podem ser tratadas separadamente. Entretanto, como será falado na próxima seção, para o caso de transições de fase quânticas isso não é possível, mas traz consequências interessantes.

1.1.2 Transições de fase quânticas

Se a temperatura de uma transição (T^*) de fase é suprimida para $T^* = 0$ por um parâmetro externo (r) como pressão hidrostática, campo magnético ou dopagem química, o ponto r_c no qual T^* se anula é dito um ponto crítico quântico (QCP) (GEGENWART; SI; STEGLICH, 2008). Neste ponto, o sistema passa a ser governado não mais por flutuações térmicas e sim, predominantemente por flutuações quânticas com escala de energia da ordem de $\hbar\omega$. Na física de materiais com fortes correlações os QCP's tem um papel importante, pois estão relacionados com propriedades interessantes que surgem na matéria em baixas temperaturas. No QCP pode ocorrer a uma transição do tipo ordem-desordem, como no YbRh_2Si_2 , que apresenta uma transição antiferromagnética (T_N) que é continuamente suprimida a zero por meio da aplicação de um campo magnético paralelo a um dos eixos cristalográficos do composto (SCHRÖDER et al., 2000) (figura 3a). Outro tipo interessante de transição da fase quântica ocorre quando, próximo ao QCP uma fase supercondutora emerge, como é caso do CePd_2Si_2 , onde sua T_N é suprimida pela aplicação de pressão hidrostática e nas proximidades do ponto crítico quântico observa-se o surgimento de uma transição supercondutora (T_c), dando origem a um domo da T_c em torno do mesmo (MATHUR et al., 1998) (figura 3b).

Figura 3 - Diagrama de fases de dois materiais que apresentam QPT's

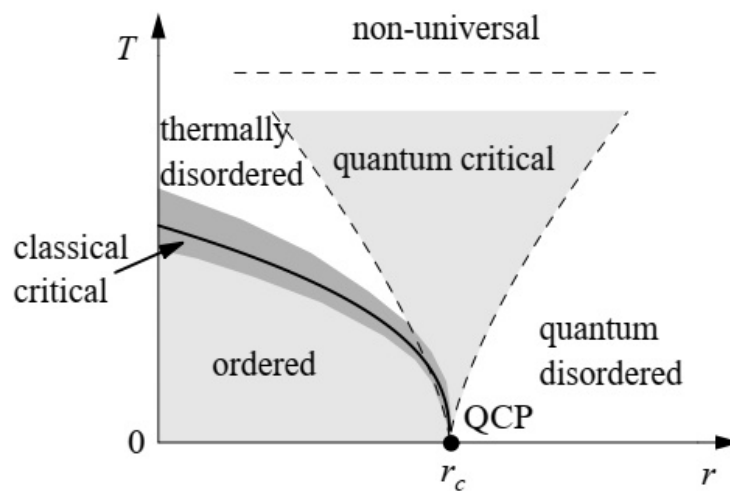


Legenda: (a) Diagrama de fases do composto YbRh_2Si_2 (b) Diagrama de fases do composto CePd_2Si_2 .
Fonte: GEGENWART, 2008, p. 187.

De forma geral, temos um diagrama de fases como no exemplo da figura 4, que pode ser dividido em regiões distintas (VOJTA, 2003). Na região em cinza claro com a inscrição “ordered”, temos um estado ordenado que está sendo suprimido por um parâmetro externo (r). A linha sólida em preto determina a fronteira no diagrama de fases entre estado ordenado e térmicamente desordenado. Em torno dessa linha temos uma região em cinza escuro onde em geral observamos efeitos de flutuações térmicas atuando sobre o parâmetro de ordem do sistema. Na região delimitada pela linha tracejada com a inscrição “quantum critical”, temos a região na qual os efeitos de flutuações quânticas se manifestam e é possível, em alguns casos,

observá-las mesmo em temperaturas finitas, como é o caso dos exemplos anteriores (figura 3a e 3b) onde em regiões próximas ao QCP observa-se o comportamento de não-líquido de Fermi (NFL). A teoria de Landau para líquidos de Fermi (FL) descreve bem a maioria dos materiais metálicos em baixas temperaturas e prevê leis de potência características de suas propriedades de transporte elétrico e térmico em função da temperatura no limite em que $T \rightarrow 0$. No regime NFL, não existem mais as excitações usuais de quase-partículas, dando origem a leis de potência não ordinárias. Na tabela 2 é possível observar um comparativo entre os regimes LF e NFL para resistividade elétrica $\rho(T)$ e o calor específico $c(T)$ em função da temperatura.

Figura 4 - Diagrama de fases geral para uma transição de fase quântica



Legenda: Diagrama de fases de uma QPT mostrando suas diferentes regiões.

Fonte: VOTJA, 2003, p. 2075.

Tabela 2 - Comparativo entre FL e NFL para resistividade elétrica e calor específico em função da temperatura

	Líquido de Fermi	Não-líquido de Fermi
$\rho(T)$	T^2	T
$C(T)$	T	$T^{\alpha \neq 1}$

Legenda: Tabela de comparação entre os regimes Líquido de Fermi e Não-Líquido de Fermi.

Fonte: O autor, 2020.

As transições de fase quânticas podem ser tratadas fenomenologicamente como as clássicas, porém, como foi dito, não é possível separar estática e dinâmica devido à não comutação das energias cinética e potencial. Uma transição de fase quântica d -dimensional é equivalente a uma clássica com dimensão $(d+z)$, assumindo que agora $|t| = |r - r_c|/r_c$ onde r é o parâmetro de controle não-térmico e z é chamado expoente crítico dinâmico, que tem relação com as flutuações temporais do parâmetro de ordem. Assim, em torno do QCP o sistema pode tomar uma dimensão efetiva $d_{eff} = d + z$, trazendo consequências interessantes para sistemas críticos

quânticos, já que pode fazer com que o sistema exceda a dimensão crítica superior ($d_c^+ = 4$) dada pelo critério de Ginzburg. Neste regime os expoentes críticos de uma transição de fase assumem os valores de campo-médio (VOJTA, 2003).

1.2 Sistemas de onda de densidade de cargas

Ondas de densidade de carga em sistemas 1D foram propostas por Peierls e Fröhlich e bastante estudadas entre 1930 e 1955. Peierls mostrou (PEIERLS, 1930) que um sistema metálico unidimensional seria instável em baixas temperaturas e que sofreria uma distorção periódica na rede, abrindo um "gap" no espectro eletrônico. No trabalho de Fröhlich (FRÖHLICH, 1954), ele mostra que uma consequência dessa distorção é que a densidade dos elétrons de condução sofreria uma modulação, que veio a ser chamada de onda de densidade de cargas [charge density waves (CDW), em inglês]. Foi demonstrado que este estado fundamental era energeticamente favorável para o sistema elétron-fônon, pois mesmo que a rede cristalina sofresse uma distorção (custando energia elástica) o ganho energético da abertura do "gap" no espectro eletrônico era superior (GRÜNER, 1988). A figura 5 mostra esquematicamente a relação de dispersão (eletrônica) de uma rede unidimensional de periodicidade a , antes e depois de sofrer a transição de Peierls. Vemos que após a transição, o parâmetro de rede dobra e é formada uma estrutura periódica na densidade $\rho(x)$ dos elétrons de condução, com um vetor de propagação $q = 2k_F$

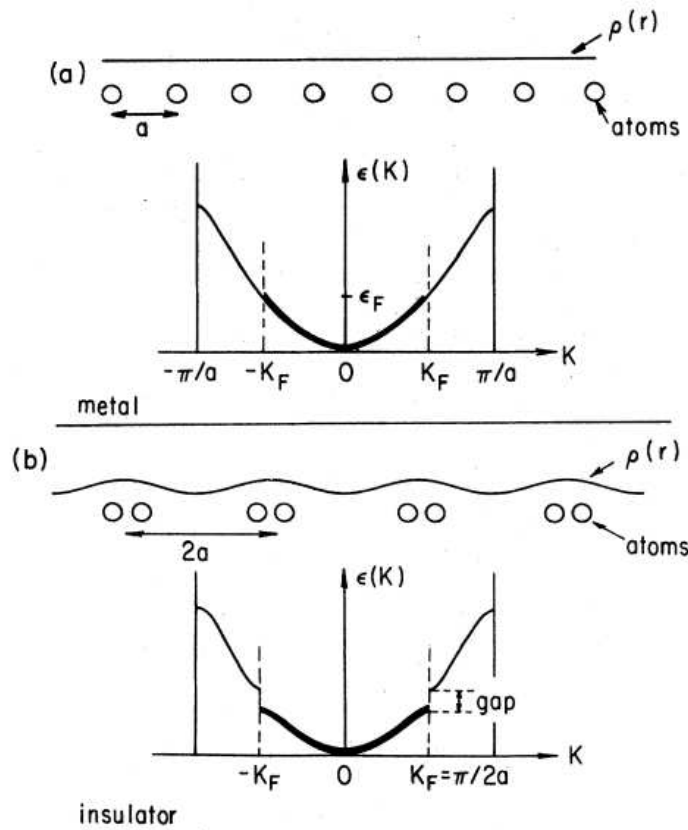
$$\rho(x) = \rho_0 + \rho_1 \cos(2k_F x + \phi), \quad (16)$$

Onde ρ_0 é a densidade sem a presença da modulação, ϕ é uma fase, k_F é o vetor de Fermi e ρ_1 é a amplitude da modulação, que depende do *gap* (Δ) formado no espectro.

No espectro de um sistema unidimensional (como no da figura 5) a superfície de Fermi é formada por dois pontos que são conectados por um vetor $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$, caracterizando uma condição de *nesting* perfeita. A definição geral de *nesting* da superfície de Fermi é quando existem regiões da superfície que são conectadas por um mesmo vetor $\mathbf{q}$ no espaço dos momentos. De forma quantitativa, é possível utilizar a formulação de Lindhard para medir o *nesting* da superfície de Fermi. Se a parte real da chamada função resposta de Lindhard $\chi'(\mathbf{q})$ também conhecida na literatura como *nesting function* (JOHANNES; MAZIN, 2008), apresentar uma divergência em um determinado vetor de onda $\mathbf{q}$, este é considerado um vetor de *nesting*, a função de *nesting* é dada por:

$$\chi'(\mathbf{q}) = \sum_k \frac{f(\epsilon_{\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}, \quad (17)$$

Figura 5 - Onda de densidade de carga em 1D segundo Peierls



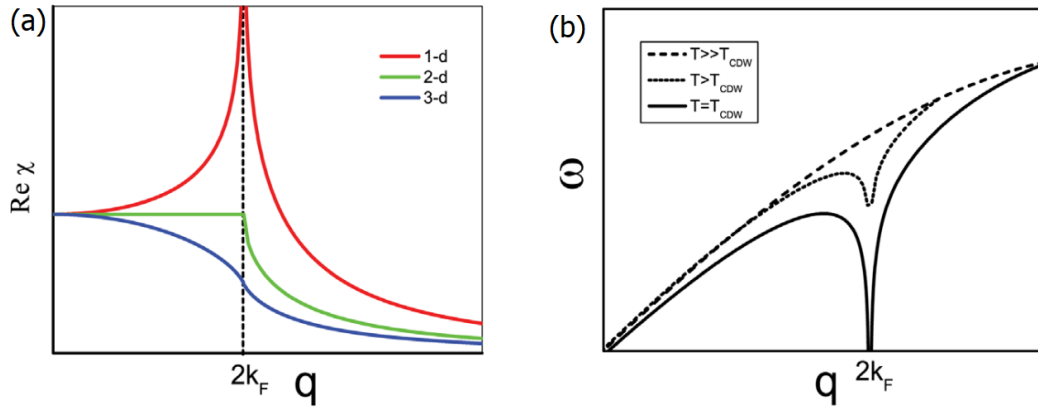
Legenda: Rede cristalina e relação de dispersão do sistema unidimensional (a) antes da transição e (b) após a transição.

Fonte: GRUNNER, 1988, p. 1130.

onde $f(\epsilon_k)$ é a conhecida função de Fermi e ϵ_k é a energia da banda numa determinada posição $\mathbf{k}$ do espaço recíproco. A divergência em $\chi'(\mathbf{q})$ ocorre quando diversas regiões da superfície de Fermi são conectadas por um mesmo vetor $\mathbf{q}$, levando a $\epsilon_k \rightarrow \epsilon_{k+\mathbf{q}}$. Logo, $\chi'(\mathbf{q}) \rightarrow \infty$. Entretanto, essa divergência é fortemente dependente da dimensionalidade do sistema. Em uma dimensão o *nesting* é dito perfeito pois a superfície de Fermi, na realidade, são dois pontos fixos, fazendo com que a divergência em $\chi'(\mathbf{q})$ seja muito mais pronunciada do que em duas ou três dimensões. Na figura 6a isto está exemplificado para um gás de elétrons em 1D, 2D e 3D e a instabilidade em $q = 2k_F$, como no caso de Peierls. Juntamente com a divergência na susceptibilidade eletrônica $\chi'(\mathbf{q})$, ocorre a chamada anomalia de Kohn, que é uma assinatura da superfície de Fermi no espectro vibracional. As excitações eletrônicas de energia nula em $q = 2k_F$ irão efetivamente blindar qualquer vibração da rede neste vetor de onda, criando uma queda no espectro dos fônons quando o sistema se aproxima de T_{CDW} (figura 6b). Ao contrario de $\chi'(\mathbf{q})$, o espectro dos fônons consegue ser medido diretamente através de experimentos utilizando espalhamento inelástico de nêutrons ou raios X.

Quando um sistema CDW sofre a distorção estrutural dobrando o parâmetro de rede e o gap se abre no nível de Fermi (E_F), o sistema sofre uma transição do tipo metal-isolante. Para alguns sistemas reais quase-unidimensionais como o condutor orgânico TTF-TCNQ (*Te-*

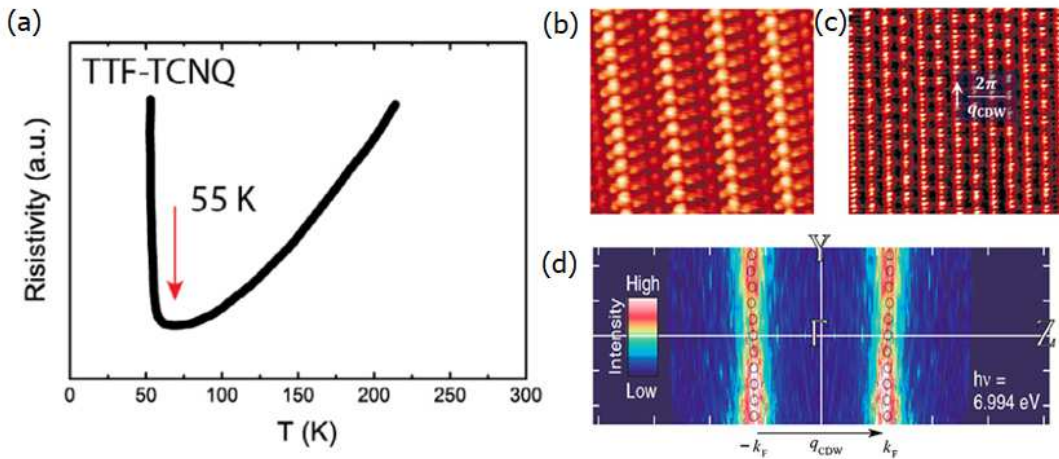
Figura 6 - Anomalias na função de nesting e espectro dos fônons numa CDW



Legenda: Rede cristalina e relação de dispersão do sistema unidimensional (a) antes da transição e (b) após a transição CDW.

Fonte: ZHU, 2017, p. 624.

Figura 7 - Características da transição CDW em diferentes medidas



Legenda: (a) Medida de resistividade em função da temperatura do composto TTF-TCNQ mostrando a transição metal-isolante em $T_{CDW} = 55$ K. Imagem de STM do composto TTF-TCNQ (b) abaixo de T_{CDW} e (c) acima de T_{CDW} . (d) Espectro de ARPES do TTF-TCNQ explicitando o *nesting* entre duas regiões paralelas da superfície de Fermi, conectadas por um vetor de propagação $q_{CDW} = 2k_F$.

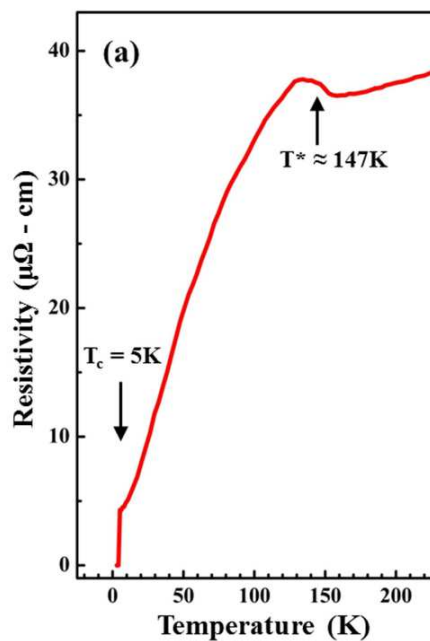
Fonte: (a) ZHU, 2017, p. 634; (b), (c) ZHU, 2017, p. 626.

trathiofulvalinium Tetracyanoquinodimethane), é possível observar a transição metal-isolante em medidas de transporte elétrico em $T_{CDW} = 55$ K (Ver figura 7a) (CHU et al., 1973). Além da assinatura no transporte elétrico, a transição estrutural e o nesting da superfície de Fermi são observadas através das medidas de STM (scanning tunneling microscope) (WANG et al., 2003) e ARPES (angle-resolved photo-emission spectroscopy) respectivamente (figura 7b, c e d) (KOIZUMI et al., 2013).

No caso de materiais tridimensionais (3D) o mecanismo que leva a uma transição do tipo CDW é mais complexo. Acredita-se que existam diferentes formas de um material 3D sofrer tal transição. Por exemplo, nos sistemas $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ e $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$ (foco desta dissertação) a

CDW parece ser gerada pelo acoplamento entre fônons e elétrons (BECKER et al., 1999; KIM; MIN; KIM, 2018), já que o *nesting* da superfície de Fermi em materiais 3D é uma situação mais difícil de ocorrer. As assinaturas de uma transição CDW em sistemas 3D são similares aos 1D. Da mesma forma, temos uma transição estrutural e a abertura de um *gap* no nível de Fermi, sendo que a principal diferença é que, como se trata de uma superfície de Fermi mais complexa o *gap* se abre parcialmente, ou seja, em algumas regiões da superfície de Fermi e por isso, em medidas de resistividade em função da temperatura o que se observa é um domo que se inicia em $T = T_{CDW}$ (ou T^*), aumentando a resistividade, mas após a transição o caráter metálico se mantém, com $\rho(T)$ diminuindo com a temperatura. Como exemplo, pode ser visto na figura 8 a curva de resistividade em função da temperatura para o composto $\text{Sr}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$, que sofre uma transição em torno de $T_{CDW} \sim 147$ K e apresenta também supercondutividade em $T_c \sim 5$ K (WANG et al., 2017).

Figura 8 - Resistividade em função da temperatura para o composto $\text{Sr}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$



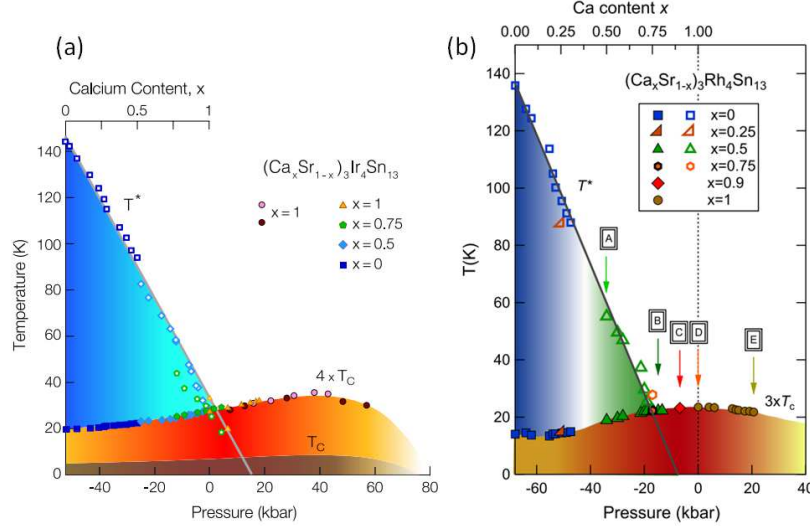
Legenda: Resistividade em função da temperatura para o composto $\text{Sr}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$, evidenciando a transições CDW em $T_{CDW} \sim 147$ K e supercondutora em $T_c \sim 5$ K.

Fonte: WANG, 2017, p. 2.

Apesar do mecanismo não ser claro para sistemas 3D, existem diversos compostos em que uma transição CDW de segunda ordem é observada, como na família $\text{R}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{M} = \text{Co}, \text{Ir}, \text{Rh}$). Nestes materiais, a CDW é observada coexistindo com a supercondutividade (MENDONÇA-FERREIRA et al., 2019; GOH et al., 2015; KLINTBERG et al., 2012) e, além disso, se a transição CDW (T^*) é suprimida combinando pressão hidrostática (P) e a substituição (x) de Sr por Ca nos compostos, as transições supercondutoras (T_c) são favorecidas. Neste caso, o ponto onde $T^* = 0$, é candidato a ser um QCP estrutural/CDW (ver figura 9), porém, existe ainda muito debate na literatura quanto à existência de fato de um QCP nes-

ses sistemas devido à forma não muito comum do domo na transição supercondutora desses materiais em torno do ponto onde a CDW desaparece.

Figura 9 - Diagrama de fases para dois compostos da família 3-4-13



Legenda: Diagrama de fases $T \times P/x$ dos compostos (a) $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ e (b) $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$.
Fonte: (a) KLINTBERG, 2012, p. 4; (b) GOH, 2015, p.3.

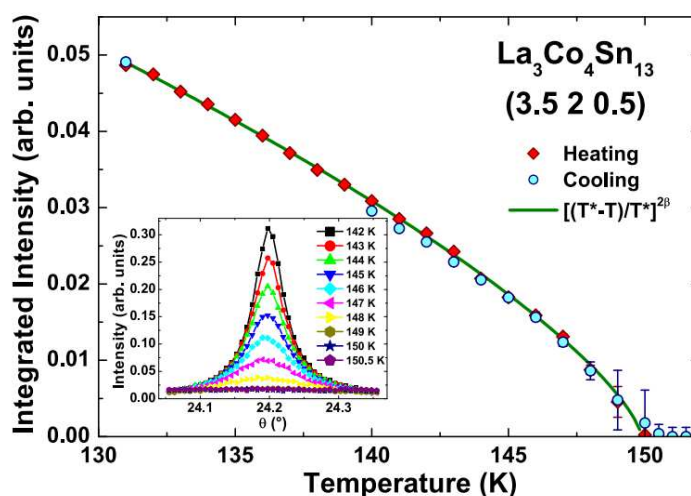
Outra forma de se observar CDW's é utilizando medidas de difração de raios X/Nêutrons, em baixas temperaturas. Como abaixo de T_{CDW} existe uma transição estrutural/modulação dos elétrons de condução, esta é detectável no padrão de difração, aparecendo na forma de picos de superestrutura, que tem uma dependência com a temperatura, podendo ser interpretados como uma assinatura do parâmetro de ordem dessa transição de fase CDW utilizando a relação $m \propto \sqrt{I}$, onde I é a intensidade integrada do pico. A figura 10 (*inset*), mostra um pico de superestrutura do composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ em torno de $24,2^\circ$, que está relacionado com a transição estrutural/CDW, é possível observar a dependência com a temperatura da intensidade do pico, e que este desaparece em torno de T_{CDW} . Através da análise das intensidades integradas dos picos em função da temperatura, é possível fitar uma lei de potência (equação 18) e extrair a informação do expoente crítico β do parâmetro de ordem (figura 10) e estimar a temperatura de transição da CDW. Neste exemplo, o expoente crítico estimado foi $\beta = 0,36(1)$, como esperado para sistemas 3D (ver figura 1). A lei de potência utilizada em estudos de picos de superestrutura é dada por:

$$I \propto \left(1 - \frac{T}{T_{CDW}}\right)^{2\beta}. \quad (18)$$

Nesta equação o expoente 2β é utilizado pois, como o parâmetro de ordem segue a relação $m \propto |t|^\beta$ e $m \propto \sqrt{I}$, assim $I \propto |t|^{2\beta}$ (esta relação entre o parâmetro de ordem e a intensidade do pico ficará mais clara na seção 2.2).

Tanto em sistemas 1D ou 3D, o comprimento de onda (ou vetor de propagação $\mathbf{Q}$) da CDW pode ser comensurável ou incomensurável com a rede cristalina, isto é, um múltiplo

Figura 10 - Intensidade integrada de um pico de superestrutura do composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ em função da temperatura



Legenda: Intensidade integrada do pico de superestrutura (3,5 2 0,5) (*inset*) analisado em função da temperatura, para o composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$.

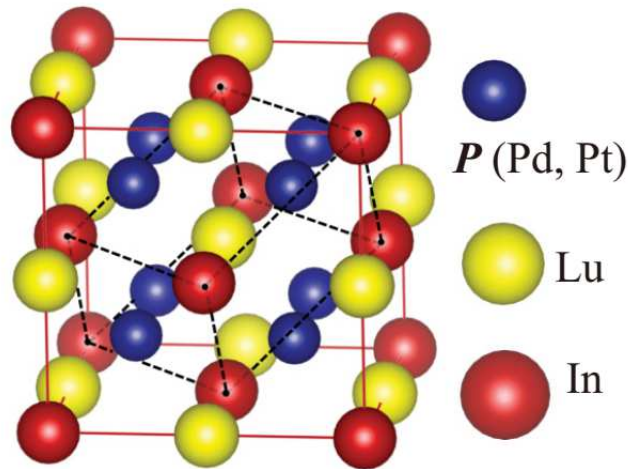
Fonte: MENDONÇA-FERREIRA, 2019, p. 1.

inteiro do parâmetro de rede ou não. Em toda a família $\text{R}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$, a estrutura original (em temperatura ambiente) é cúbica e tem grupo espacial $Pm\bar{3}n$ e abaixo de T^* , com a formação do estado CDW, exibe uma superestrutura com o dobro dos parâmetros de rede e portanto, a CDW é comensurável com a rede, com um vetor de propagação $\mathbf{Q}_{CDW} = (0,5,0,5,0)$.

1.3 O composto $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$

O sistema estudado nesta dissertação foi o $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$, que tem uma estrutura cúbica Heusler tipo- $L2_1$ para $T > T_{CDW}$ (figura 11). Este composto foi reportado recentemente por GRUNER, T. *et al.*, onde estudou-se os efeitos do aumento da concentração (x) de Pd sobre as transições CDW e supercondutora. Para $x = 0$, o composto apresenta $T_{CDW} \sim 497$ K e a $T_c \sim 0,5$ K e com aumento da concentração x , a T_{CDW} é suprimida enquanto T_c alcança um máximo numa concentração crítica $x_c \sim 0,58$, onde $T_{CDW} = 0$ e subsequentemente decresce. Na figura 12 é possível observar a assinatura da transição CDW nas medidas de resistividade elétrica e susceptibilidade magnética para várias concentrações de Pd. Tanto o domo em $\rho(T)$ quanto a queda em $\chi(T)$, estão relacionados com a diminuição na densidade de estados no nível de Fermi, devido à abertura parcial do *gap* em T_{CDW} . O mecanismo que leva à CDW neste material ainda está em discussão na literatura, porém, KIM *et al.* aponta que o forte acoplamento entre elétrons e fônons tem um papel importante para a formação da CDW neste composto. O diagrama de fases do composto pode ser observado na figura 13.

Figura 11 - Estrutura cristalina do composto $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$



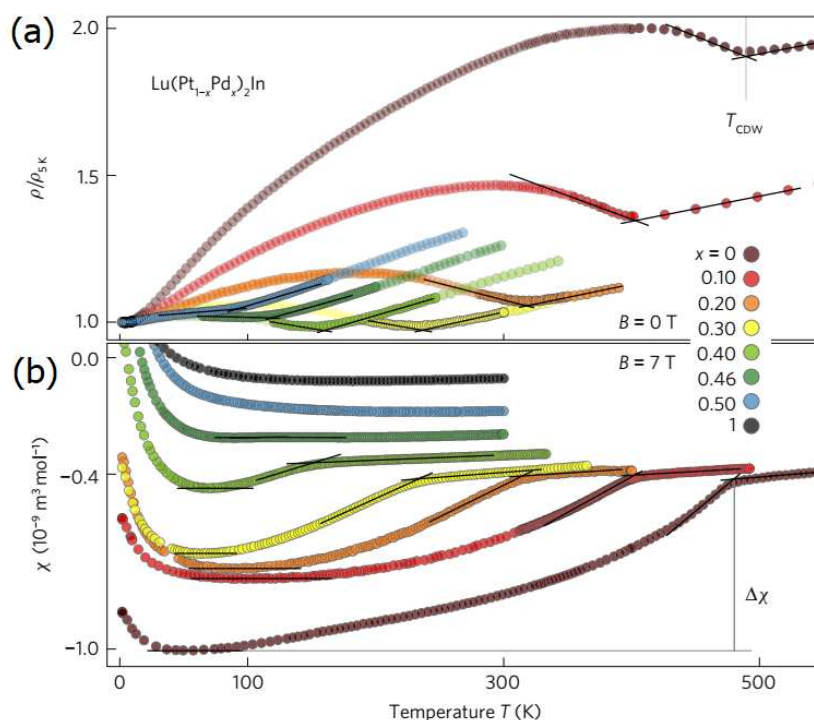
Legenda: Estrutura cristalina do composto $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$ mostrando a posição de cada elemento dentro da célula unitária: Pd,Pt (Azul); Lu (Amarelo); In (Vermelho).

Fonte: KIM, 2018, p. 2.

Além do domo supercondutor em torno de $x_c \sim 0,58$, neste mesmo ponto foram observadas anomalias nas propriedades termodinâmicas e de transporte do material, indicando a presença de um QCP. Nas medidas de $\rho(T)$ o expoente n da lei de potência alcança um mínimo o que indica a tendência para um comportamento tipo não-Líquido de Fermi (NFL). Já a contribuição fonônica do calor específico encontra um máximo, indicando a diminuição das frequências (energias) de oscilação dos fônons (*phonon softening*). Ambas anomalias, além do pico na T_c , corroboram para a presença de um QCP CDW (figura 14).

Para a detecção de picos de superestrutura associados à CDW, foram feitas medidas de difração de Nêutrons (DN) e DRX em função da temperatura para o composto LuPt_2In ($x = 0$).

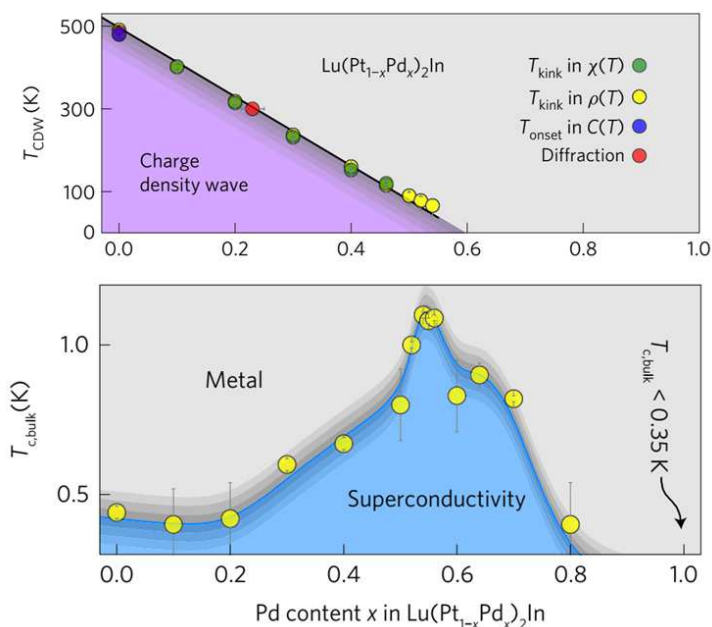
Figura 12 - Medidas de resistividade e susceptibilidade do composto $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$



Legenda: Medidas de resistividade (painel superior) e susceptibilidade magnética (painel inferior) em função da temperatura para diversas concentrações de Pd no composto $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$.

Fonte: GRUNER, 2017, p. 968.

Figura 13 - Diagrama de fases do composto $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$

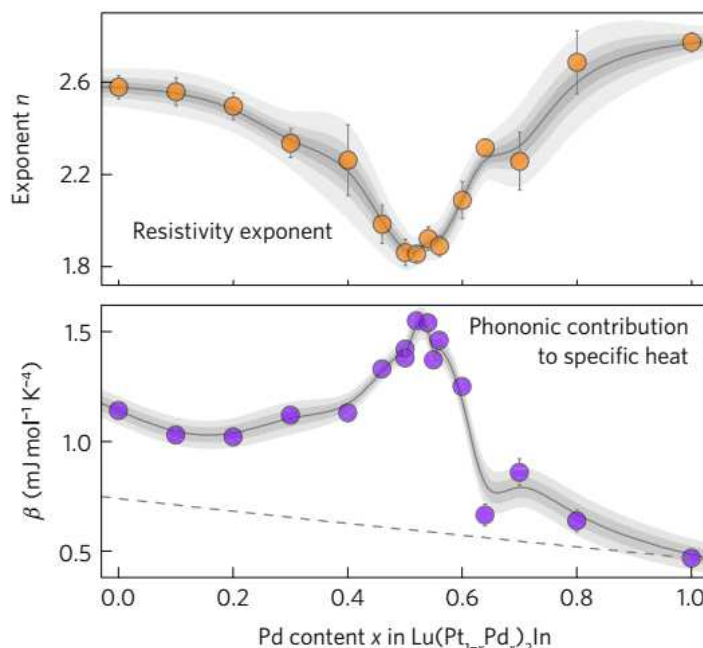


Legenda: Diagrama de fase CDW (painel superior) e domo supercondutor (painel inferior) do composto $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$.

Fonte: GRUNER, 2017, p. 969.

Os picos de superestrutura observados encontram-se nas posições $2\theta = 106,5^\circ$ para DN e em $2\theta = 66,7^\circ$ e $2\theta = 70^\circ$ na DRX (ver figura 15)

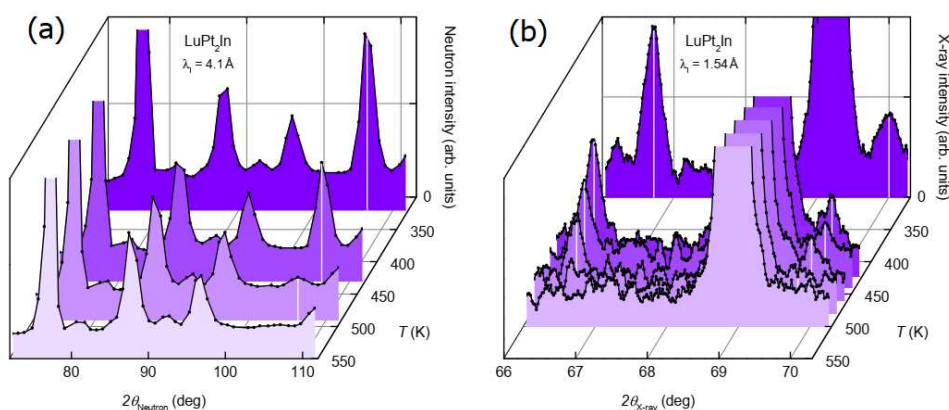
Figura 14 - Expoente da resistividade e contribuição fonônica do calor específico do composto $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$



Legenda: Expoente da resistividade (painel superior) e contribuição fonônica do calor específico (painel inferior) em função da concentração de Pd no sistema $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$.

Fonte: GRUNER, 2017, p. 970.

Figura 15 - Padrão de difração de LuPt_2In

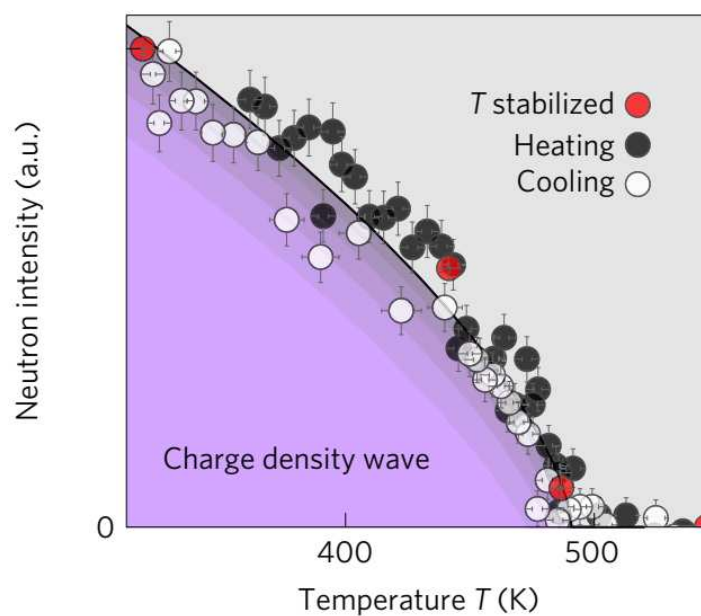


Legenda: Padrão de difração de (a) Nêutrons e (b) DRX em função da temperatura do composto LuPt_2In , evidenciando o surgimento dos picos de superestrutura.

Fonte: GRUNER, 2017, p. 968.

Assim como no exemplo do composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, o expoente crítico associado ao parâmetro de ordem da transição CDW foi estimado utilizando a intensidade integrada dos picos de superestrutura na difração de Nêutrons, isto foi feito para o composto LuPt_2In , onde a $T_{\text{CDW}} = 497 \text{ K}$. O valor estimado foi de $\beta = 0,31 \pm 0,09$, que está dentro do intervalo esperado para sistemas 3D (COLLINS, 1989). A curva da intensidade em função da temperatura foi ajustada com a lei de potência dada pela equação 18 e pode ser vista na figura 16.

Figura 16 - $I \times T$ para o composto LuPt_2In



Legenda: intensidade integrada em função da temperatura medida com ciclos diferentes de aquecimento e resfriamento para o composto LuPt_2In . Dados obtidos por difração de Nêutrons.

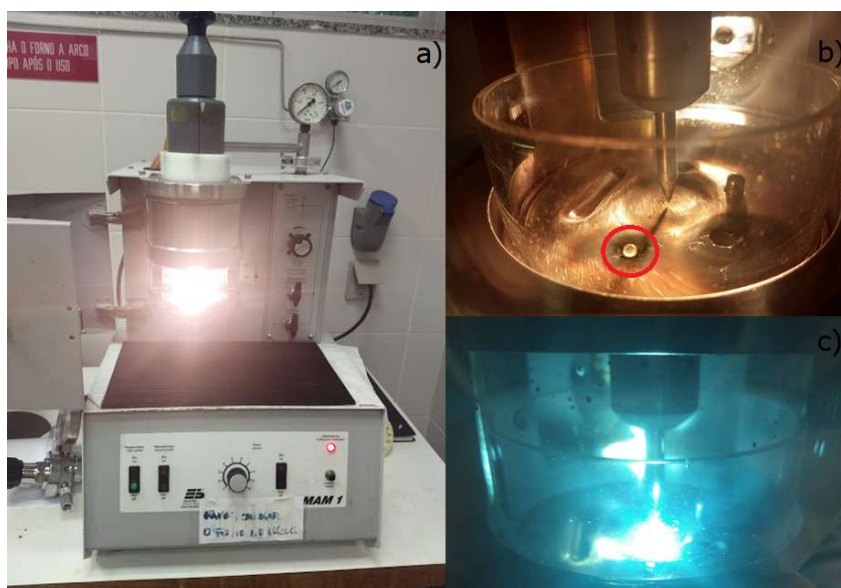
Fonte: GRUNER, 2017, p. 968.

2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1 Síntese e tratamento das amostras

Para estudar os efeitos de flutuações quânticas sobre a transição de fase CDW, foram sintetizadas três amostras de $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$ com concentrações próximas à concentração crítica $x_c \sim 0,58$, foram elas: $x = 0,3, 0,4$ e $0,5$. Os reagentes utilizados foram os elementos puros da Alfa Aesar, Pd (99,9%), Pt (99,99%), Lu (99,9%) e In (99,999%). Estes foram pesados em uma balança de precisão na estequiometria desejada para cada concentração. As amostras foram sintetizadas utilizando o forno a arco do Laboratório de Preparação de Amostras (LPMA), no CBPF [figura 17(a)]. O forno possui uma câmara que é colocada em uma atmosfera de argônio e uma diferença de potencial é criada entre uma ponta de Tungstênio e a base de cobre dentro da câmara, gerando assim um arco voltaico, que é focalizado sobre os elementos nos quais se deseja realizar a fusão [figura 17 (b) e (c)]. O círculo vermelho na figura 17(b), mostra um exemplo de amostra após a fusão. Para garantir a homogeneidade, a amostra é fundida ao menos quatro vezes, mudando sua posição a cada fusão. Após a síntese, amostras policristalinas

Figura 17 - Imagens do forno a arco

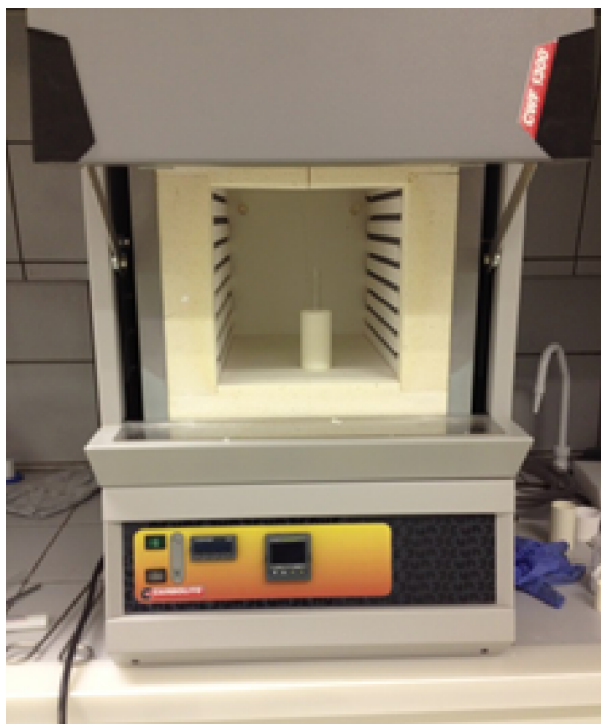


Legenda: Forno a arco localizado no LPMA-CBPF, utilizado na síntese dos materiais.

Fonte: O autor, 2020.

de $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$ foram obtidas e em seguida foram seladas à vácuo em um tubo de quartzo e levadas a um forno de resistência Carbolite CWF1300 (figura 18), onde foram recozidas a uma temperatura de 750°C , por 10 h. Subsequentemente, foi feito pó de parte das amostras recozidas e levadas ao mesmo tratamento térmico, para remover possíveis tensões geradas após a transformação em pó. O pó que recebeu tratamento térmico foi utilizado nas medidas de difração de raios X no LNLS.

Figura 18 - Forno vertical Carbolite

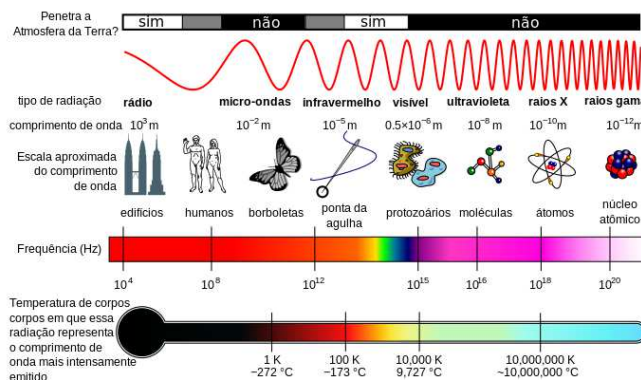


Legenda: Forno Carbolite CWF1300 utilizado no tratamento térmico dos materiais.
Fonte: O autor, 2020.

2.2 Interação radiação-matéria, luz Síncrotron e difração de raios X

O espectro eletromagnético é amplamente utilizado pra diversas aplicações, desde telecomunicações, com as ondas de rádio, até o estudo da matéria utilizando a faixa entre o infravermelho e o os raios gama (figura 19). As ondas eletromagnéticas para diferentes aplicações têm a mesma natureza e a única diferença entre elas é o comprimento de onda (ou energia dos fótons), que permite utilizá-las para diferentes fins.

Figura 19 - Espectro eletromagnético



Legenda: Espectro eletromagnético mostrando a ordem de grandeza dos comprimentos de onda para cada faixa.

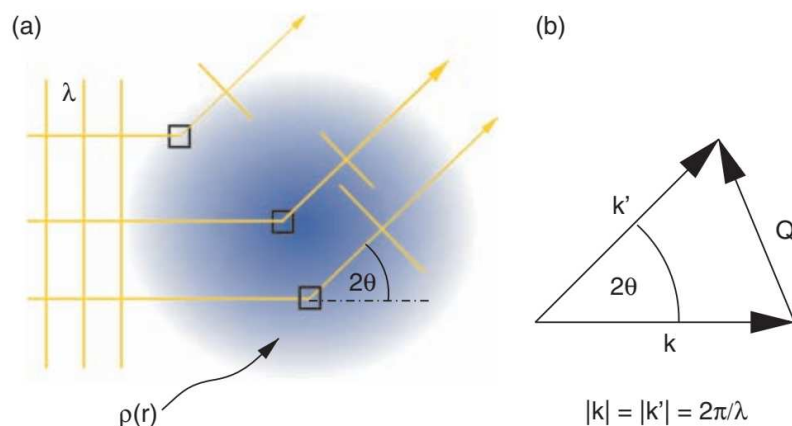
Fonte: WILLMOTT, 2019, p. 22.

Numa descrição clássica, quando ondas eletromagnéticas interagem com um átomo isolado um dos fenômenos que ocorre é o espalhamento, que pode ser elástico ou inelástico, esta onda interage com a nuvem eletrônica deste átomo que tem uma densidade $\rho(r)$ distribuída no espaço em torno do átomo. A onda incidente é descrita por um vetor de onda $\mathbf{k}$, enquanto a onda espalhada por $\mathbf{k}'$, assim, podemos definir um vetor $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$, conhecido como vetor de espalhamento, que no caso elástico, isto é, com $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$, seu módulo é dado por $|\mathbf{Q}| = (4\pi/\lambda) \sin \theta$, onde λ é o comprimento de onda da radiação e θ o ângulo entre os vetores de onda incidente e espalhado (figura 20). Considerando agora toda a nuvem eletrônica e integrando sobre o espaço, resulta no chamado *fator de espalhamento atômico*, que está relacionado com o número de elétrons (Z) do átomo espalhador.

$$f_0 = \int \rho(r) e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{Q}} d\mathbf{r}, \quad (19)$$

basicamente, f_0 descreve a amplitude de espalhamento de um átomo em função do vetor de espalhamento $\mathbf{Q}$.

Figura 20 - Espalhamento elástico da onda eletromagnética

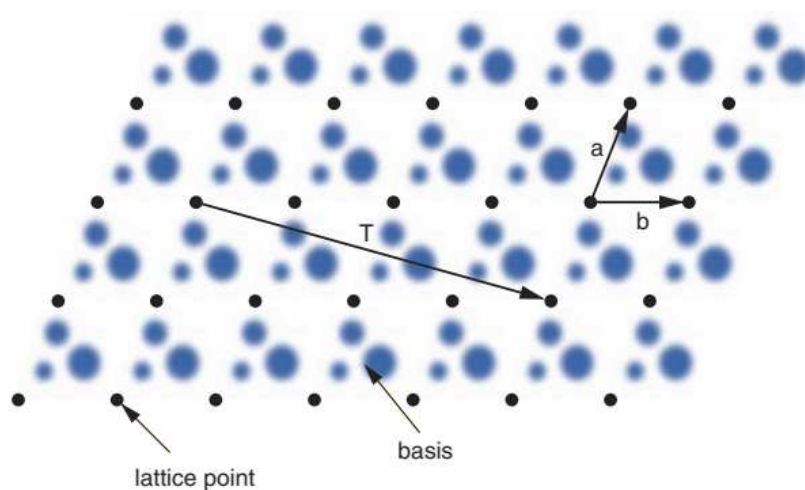


Legenda: Esquema do espalhamento elástico de uma onda eletromagnética pela nuvem eletrônica de um átomo.

Fonte: WILLMOTT, 2019, p. 27.

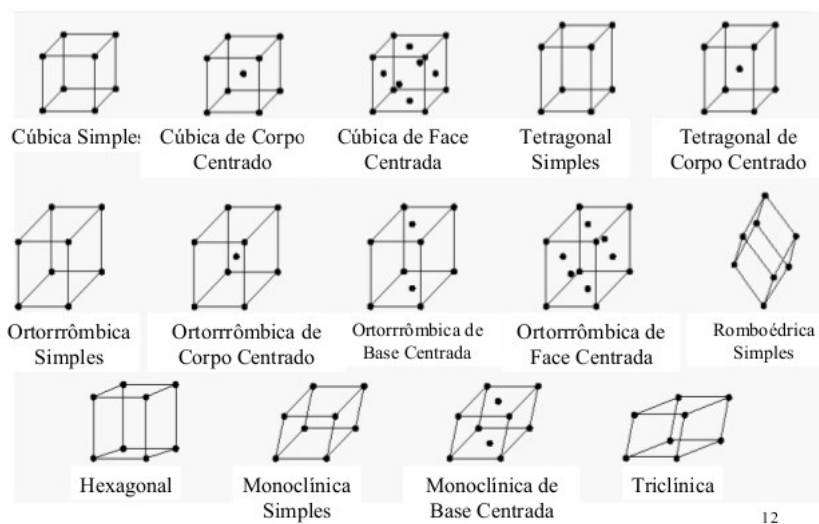
Para estudar a disposição dos átomos em um material cristalino, onde existe uma periodicidade dos mesmos, utiliza-se a radiação na faixa dos raios X, que tem um comprimento de onda da ordem de grandeza das distâncias interatômicas. Podemos utilizar a formulação anterior para estudar a interação dos raios X com um cristal onde agora temos diversos átomos espalhadores. A estrutura cristalina é formada pelos pontos da rede que determinam a periodicidade da mesma e a base, que são os átomos ou conjunto deles que estão alocados seguindo a estrutura periódica, como na figura 21, que mostra um exemplo bidimensional de uma rede cristalina. Em sistemas cristalinos reais, as estruturas básicas de cristalização são as redes de Bravais, elas nos dizem as possíveis configurações que um sólido cristalino pode ter. Existem 14 redes de Bravais, como é possível observar na figura 22. Agora, quando os raios X incidem

Figura 21 - cristal bidimensional



Legenda: Rede cristalina bidimensional, mostrando os pontos de rede e a base à compõe.
 Fonte: WILLMOTT, 2019, p. 199.

Figura 22 - Redes de Bravais



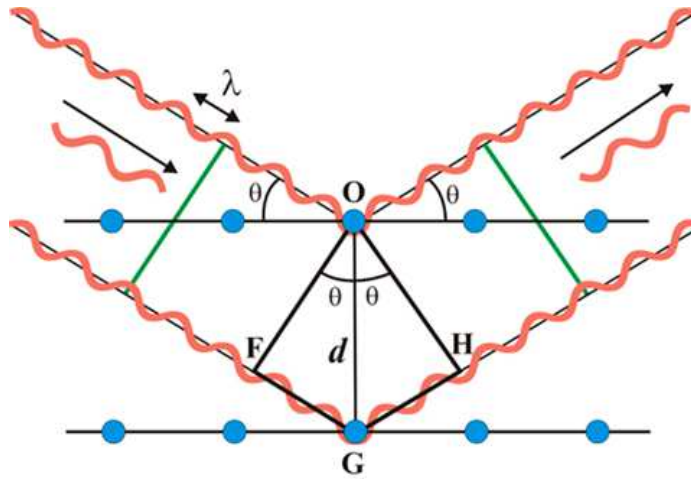
Legenda: 14 redes de Bravais possíveis
 Fonte: DOVE, 2019, p. 58.

sobre o cristal, devido à periodicidade dos centros espalhadores (átomos), podem ocorrer interferências construtivas e destrutivas, dependendo do ângulo de incidência e da posição relativa dos átomos dentro dessa rede. A lei de Bragg (equação 20) estabelece as condições para que as interferências construtivas ocorram e conhecendo o ângulo de incidência θ , podemos obter a informação da distância d_{hkl} entre os planos cristalinos (h k l).

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (20)$$

onde λ é o comprimento de onda, e n um inteiro. Pode-se observar a condição de Bragg em um esquema geométrico de difração em planos cristalinos (figura 23).

Figura 23 - Esquema da difração de Bragg



Legenda: Exemplo de difração e dedução da lei de Bragg.

Fonte: KITTEL, 2000, p. 24. Adaptado pelo autor.

A lei de Bragg é muito útil, porém não nos dá informação sobre a amplitude de espalhamento dos átomos da rede e, para tal, precisamos utilizar o *fator de estrutura* (equação 21), que depende do fator de espalhamento de cada átomo f_j (equação 19), além de suas posições (x, y, z) dentro da célula unitária (KITTEL, 2000).

$$F_{hkl} = \sum f_j \exp[2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (21)$$

devido à exponencial imaginária, nem todas as reflexões são permitidas, dependendo do tipo de estrutura que está sendo estudada. A intensidade medida num experimento de difração é dada por

$$I = |F_{hkl}|^2. \quad (22)$$

Sabendo disso, fica mais claro o motivo da relação $m \propto \sqrt{I}$, entre o parâmetro de ordem (m) e a intensidade dos picos de superestrutura de uma CDW, pois, como o fator de estrutura depende diretamente da posição dos átomos dentro da célula (equação 21) e estes por sua vez sofrem

uma distorção periódica de longo alcance, de fato, a intensidade que medimos devido à essa deformação é o próprio parâmetro de ordem, como vale a relação 22, podemos escrever

$$m \propto \sqrt{|F_{hkl}|^2}. \quad (23)$$

Utilizando a informação da distância entre os planos, é possível determinar os parâmetros de rede da célula unitária, que para uma estrutura cúbica é dada pela equação 24.

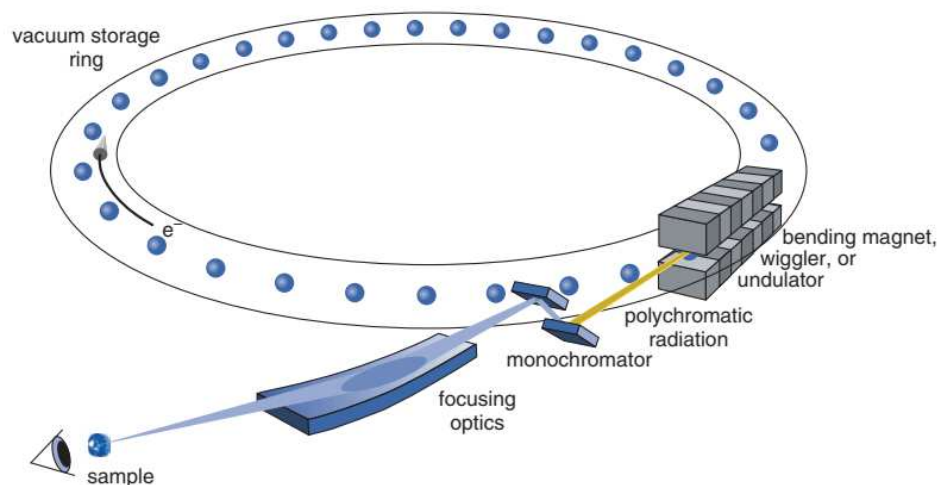
$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (24)$$

No caso de uma transição do tipo CDW, onde ocorre uma distorção estrutural/modulação dos elétrons de condução, novos picos surgem no padrão de difração. São os chamados picos de superestrutura, que estão relacionados com planos cristalinos que têm índices semi-inteiros. Isto ocorre porque para sistemas em que a CDW é comensurável e tem o dobro do parâmetro de rede da estrutura original o seu vetor de propagação tem um formato do tipo $\mathbf{Q} = (1/2, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 0)$ ou $(1/2, 1/2, 1/2)$, logo, quando o um experimento de difração é realizado, o vetor de onda dos fótons de raios X irá espalhar com essa nova estrutura periódica, explicando o surgimento de novos picos no padrão de difração.

Na técnica usual de difração de raios X encontrada em muitos laboratórios, os raios X são gerados colidindo elétrons em um alvo que pode ser de Cobre, por exemplo, estes elétrons removem os elétrons de camadas internas do Cobre, fazendo com que ocorram transições eletrônicas entre estas camadas, emitindo raios X com um comprimento de onda específico. Entretanto, o fluxo de fótons de raios X que estas fontes emitem é baixo, dificultando o estudo detalhado de picos de superestrutura, que em geral são de baixa intensidade. Para contornar este problema, estudos de CDW são muitas vezes realizados em fontes de luz Síncrotron. Para gerar a luz Síncrotron, elétrons são acelerados e mantidos em um anel de armazenamento numa órbita circular à uma velocidade próxima a da luz (299.000.000 m/s). Esta órbita é mantida através de ímãs, que tem como objetivo desviar levemente a trajetória dos elétrons em alguns pontos do anel. Neste desvio os elétrons emitem luz Síncrotron, que é uma radiação eletromagnética de amplo-espectro de alto fluxo e brilho, com frequências desde o infra-vermelho até raios X de alta energia. Esta luz é direcionada para estações experimentais chamadas linhas de luz, passando por um monocromador, que seleciona a energia que será utilizada no experimento. Em seguida, a radiação é focalizada na amostra através de um sistema óptico de raios X e assim utilizada para estudar as propriedades de materiais dos mais diversos tipos (ver figura 24). Em Síncrotrons é possível realizar experimentos de absorção e difração de raios X, espalhamento inelástico e até mesmo tomografia, dentre outras técnicas.

A fonte utilizada nos experimentos foi o UVX no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), que fica localizada em Campinas-SP, dentro do CNPEM (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais). O UVX é um síncrotron de segunda geração, que foi recentemente desligado para dar lugar ao Sirius, uma fonte mais moderna, de quarta geração. No UVX,

Figura 24 - Esquema de uma fonte de luz síncrotron

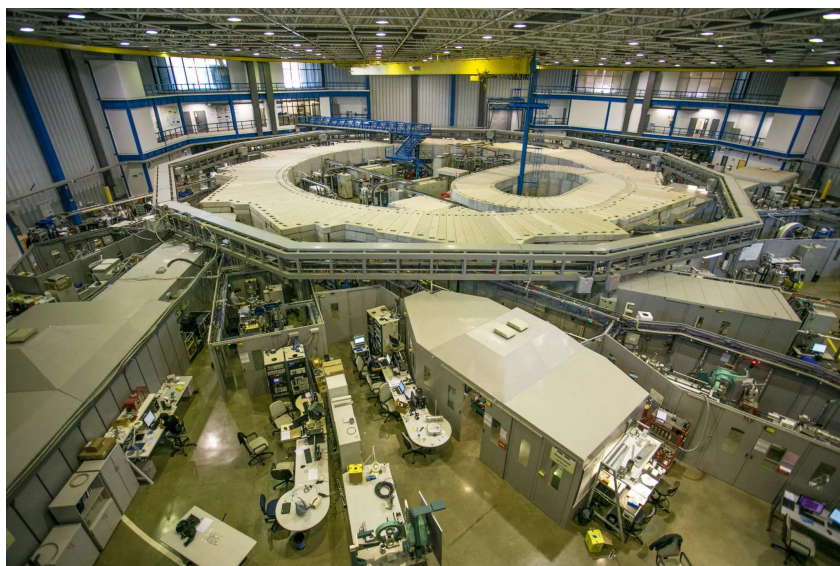


Legenda: Esquema genérico da produção de luz síncrotron, mostrando o anel de armazenamento e componentes magnéticos e ópticos simples.

Fonte: WILLMOTT, 2019, p. 7.

os elétrons são armazenados no anel principal com uma energia de 1,37 GeV e conta com 20 estações experimentais (figura 25)(LABORATÓRIO..., 2020).

Figura 25 - LNLS - Brasil



Legenda: Fonte de síncrotron brasileira de 2ª geração. LNLS-UVX, localizado em Campinas - SP.

Fonte: LABORATÓRIO..., 2020.

Medidas de difração de raios X (DRX) em baixas temperaturas foram realizadas na linha de luz XPD (figura 26), dedicada a difração de raios X em policristais. A linha de luz conta com um difratômetro Hubber que trabalha em geometria Bragg-Bretano ($\theta - 2\theta$), onde é possível acoplar um criostato de ciclo fechado de Hélio (He) para a realização dos experimentos com temperaturas entre 15 - 300 K. Um compressor e uma bomba de vácuo são acopladas ao criostato, que conta com um dedo frio onde é possível colocar a amostra em forma de pó. Os

raios X vem da fonte e passam por um monocromador, onde a energia foi selecionada em 10 KeV. Os RX atravessam uma janela de Kapton do criostato, espalham na amostra e seguem para um detector. Foi utilizado o detector linear Mythen 1k, que possui uma janela angular de detecção de $3,5^\circ$ e uma resolução de $0,003^\circ$ (figura 27).

Figura 26 - Cabana experimental da linha XPD-LNLS



Legenda: Cabana experimental localizada na linha de luz XPD-LNLS, onde ocorre a montagem e os experimentos de difração de raios X.

Fonte: O autor, 2020.

Figura 27 - Arranjo experimental utilizado nas medidas de DRX em baixas temperaturas



Legenda: Arranjo experimental mostrando todos os componentes para realização dos experimentos de difração de raios X em baixas temperaturas.

Fonte: O autor, 2020.

Para o controle de temperatura, o dedo frio do criostato é equipado com duas resistências que são controladas por meio de uma ponte LakeShore 331 *Temperature Controller*, permitindo estabilizar o sistema nas temperaturas desejadas. As medidas foram feitas estabilizando a temperatura e realizando scans $\theta - 2\theta$ a cada 2-5 K (dependendo da amostra), em torno da faixa angular de interesse onde os picos de superestrutura aparecem. A contagem no detector foi mantida fixa para evitar flutuações da intensidade do pico com o tempo, devido a queda do fluxo de fótons vindos da fonte com o passar das horas.

2.2.1 Indexação dos picos de superestrutura

Medidas de difração de raios X em pó nos dão uma projeção bidimensional de um sistema tridimensional, onde cada pico corresponde a uma família de planos (h,k,l) . Por isso, indexar os picos de difração exige um estudo detalhado das reflexões possíveis do retículo cristalino e das posições relativas dos átomos dentro do mesmo. Hoje existe uma base de dados cristalográfica que facilita a comparação com um padrão obtido experimentalmente e podemos encontrar nela todas as informações para uma determinada estrutura cristalina, tal como os índices de Miller relacionados a cada reflexão e assim saber a família de planos cristalinos onde está ocorrendo a difração. Porém, para os picos de superestrutura (SE) devemos fazer algumas considerações. Tais reflexões são oriundas de pequenos deslocamentos periódicos nas posições dos átomos e da modulação dos elétrons de condução (CDW). Como superestruturas comensuráveis e com o dobro dos parâmetros de rede têm vetores de propagação $\mathbf{Q} = (0,5,0,0)$, $(0,5,0,5,0)$ ou $(0,5,0,5,0,5)$, elas dão origem a reflexões com índices de Miller do tipo $(h \pm 0,5, k, l)$, $(h \pm 0,5, k \pm 0,5, l)$, $(h \pm 0,5, k \pm 0,5, l \pm 0,5)$, e mais combinações equivalentes. As primeiras informações que obtemos dos padrões de difração em pó são as intensidades relativas dos picos e o valor absoluto da distância entre os planos, d , através da lei de Bragg (Equação 20). Como a estrutura do composto $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$ é cubica, para indexar os picos podemos utilizar a relação 24. Com a ajuda da literatura, temos a informação índices (h,k,l) dos picos de Bragg (estrutura original) e em cada padrão de difração completo medido em torno de 15 K, é possível obter o parâmetro de rede a da estrutura original para ser utilizado na equação 24. Os valores de d dos picos de superestrutura são estimados através da lei de Bragg, utilizando a posição central em 2θ do pico, obtida pelo ajuste de uma função Gaussiana (ver seção 3.2.1). Também utilizando a lei de Bragg, estimamos d e subsequentemente a das reflexões de Bragg, que já tem índices (h,k,l) conhecidos na literatura. Assim, sabendo o valor da razão entre a^2 e d^2 , podemos mapear a soma dos quadrados dos (h,k,l) e encontrar todas as possíveis combinações que reproduzem esta razão. Na tabela 3 vemos um exemplo com os valores obtidos experimentalmente e do método utilizado na indexação dos picos de superestrutura em $57,4$ e $52,56$ $2\theta^\circ$, que se encontram em torno do pico de Bragg $(4, 2, 2)$ (figura 34, Resultados).

Tabela 3 - Tabela de indexação dos picos de difração

	2θ [$^\circ$]	d [Å]	a [Å]	a^2/d^2	$h^2 + k^2 + l^2$	h, k, l
SE	57,40(5)	1,29(3)	6,64(5)	26,52(5)	26,50	9/2, 3/2, 2
SE	52,56(5)	1,40(3)	6,64(5)	22,53(3)	22,50	7/2, 5/2, 2
Bragg	54,43(5)	1,34(3)	6,64(2)	24,04(5)	24	4, 2, 2

Legenda: Tabela de indexação dos picos de superestrutura e de Bragg estudados.

Fonte: O autor, 2020.

O interessante é que a razão a^2/d^2 para picos de superestrutura será sempre um número fracionário, pois temos ao menos um dos índices (h,k,l) semi-inteiro, enquanto que para os picos de Bragg, temos um número inteiro pois os (h,k,l) são inteiros. Outra informação que

podemos tirar dessa análise é o vetor de propagação da CDW. Dentre as possibilidades citadas, vemos que nesse caso $\mathbf{Q} = (0, 5, 0, 5, 0)$, pois temos apenas dois índices semi-inteiros no pico de superestrutura. Também é importante notar que os valores das razões a^2/d^2 utilizando os dados experimentais estão bem próximos das somas $h^2 + k^2 + l^2$.

2.3 Medidas de Transporte térmico e elétrico

2.3.1 Plataforma PPMS Dynacool

As medidas de transporte (calor específico e resistividade elétrica), foram realizadas na mesma plataforma, o PPMS Dynacool (Physical Property Measurement System) da Quantum Design (figura 28). Este equipamento permite a realização dessas diversas medidas devido à sua grande flexibilidade quanto aos diferentes módulos que podem ser facilmente alternados pelo usuário.

Figura 28 - PPMS Dynacool



Legenda: PPMS Dynacool utilizado para as medidas de transporte térmico e elétrico, localizado no CBPF.

Fonte: O autor, 2020.

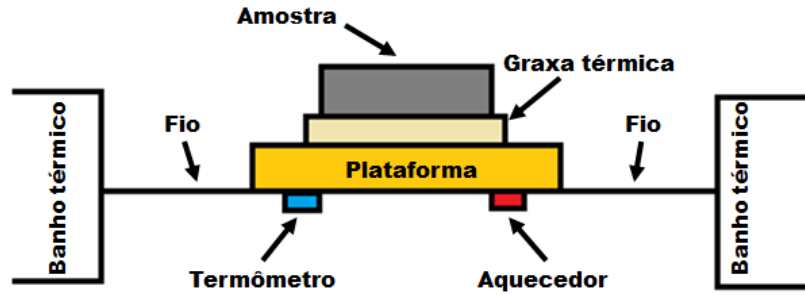
2.3.2 Calor específico

Para as medidas de calor específico foi utilizado o módulo HCO (Heat Capacity Option), este modo mede o calor específico da amostra à pressão constante:

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p. \quad (25)$$

O sistema do HCO controla o calor fornecido e removido da amostra monitorando a variação que ocorre em sua temperatura. Durante a medida, uma quantidade conhecida de calor é aplicada à amostra em um certo intervalo de tempo e, em seguida, a mesma é resfriada em um período de mesma duração. Um esquema da montagem está ilustrado na figura 29.

Figura 29 - Esquema experimental do calor específico



Legenda: Esquema experimental para medida de calor específico no PPMS-Dynacool.
Fonte: O autor, 2020.

A amostra é fixada na plataforma (*puck*) sob uma graxa de vácuo que é fornecida pelo fabricante e é responsável pelo contato térmico entre a amostra e a plataforma. O calor específico do *puck* é medido previamente para que seja subtraído da medida com a amostra. Para determinar o calor específico, o sistema utiliza um simples modelo de relaxação térmica onde a temperatura T da plataforma como função do tempo t é dada pela seguinte equação (QUANTUM-DESING, 2004):

$$C_{total} \frac{dT}{dt} = -K_w(T - T_b) + P(t), \quad (26)$$

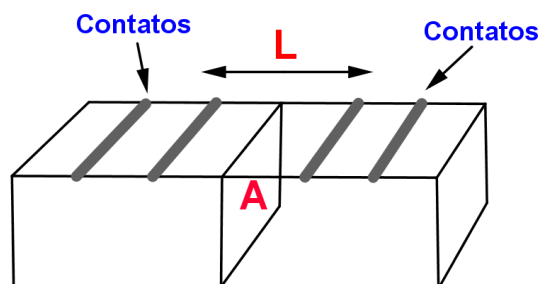
Onde C_{total} é o calor específico do sistema (amostra + *puck*); K_w é a condutividade térmica do *puck*; T_b é a temperatura do banho térmico e $P(t)$ é a potência aplicada para o aquecimento. Solucionando esta equação é possível determinar C_{total} através de grandezas que conhecemos e controlamos (T , $P(t)$, T_b e K_w).

2.3.3 Resistividade elétrica

Para medidas de resistividade elétrica foi utilizado o módulo ETO (Electrical Transport Option). Com esta opção podemos fazer medidas da resistência elétrica do material em função do campo e da temperatura com campos entre -9 T e 9 T, e temperaturas na faixa de 1,8 K a 400 K. As correntes aplicadas podem variar entre 1 nA a 100 mA e são feitas em modo AC, com frequências entre 0,1 Hz e 100 Hz. Na instalação dos contatos para as medidas foi utilizada a técnica de 4 terminais. Nesta técnica, quatro fios são posicionados sobre a amostra de forma a ficarem paralelos e equidistantes. Os fios nas extremidades são responsáveis por passar a corrente através da amostra, e os internos medem a queda de tensão em uma seção da mesma (figura 30), de forma que a resistência elétrica pode ser determinada pela lei de Ohm (Equação 27). Para reduzir a resistência elétrica de contato, é utilizada uma tinta Epoxi de prata.

$$R = \frac{V}{I}. \quad (27)$$

Figura 30 - Montagem para resistividade elétrica



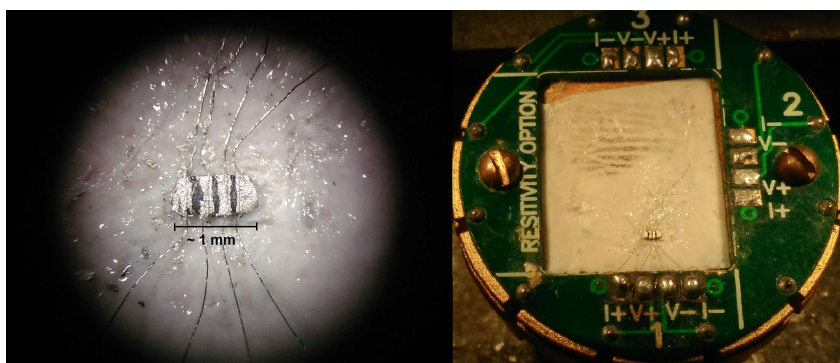
Legenda: Esquema de montagem para medida de resistividade elétrica.
Fonte: O autor, 2020.

Como as amostras são preparadas cuidadosamente, é possível determinar suas dimensões. A partir das medidas de resistência elétrica feitas podemos calcular a resistividade elétrica do material utilizando os fatores geométricos da amostra. O cálculo é feito da seguinte forma:

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (28)$$

Onde R é a resistência elétrica medida; A a área da seção reta da amostra; L é a distância entre os contatos que medem a queda de tensão. A figura 31 mostra os contatos prontos no porta amostra para a medida de transporte elétrico.

Figura 31 - Amostra de resistividade montada



Legenda: Exemplo de amostra com os contatos no puck-ETO.

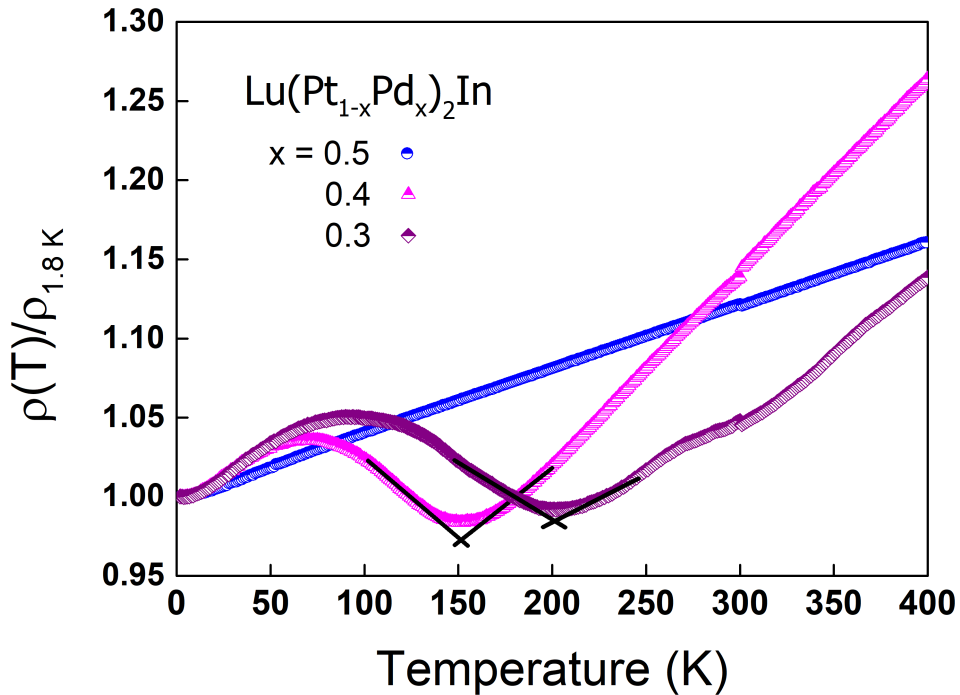
Fonte: O autor, 2020.

3 RESULTADOS

3.1 Resistividade elétrica e calor específico

A figura 32 mostra as medidas de resistividade elétrica AC realizadas para as três amostras sintetizadas de $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$, $x = 0,3, 0,4$ e $0,5$. As medidas foram feitas na faixa de temperatura entre 1,8 e 400 K, utilizando uma corrente de 4 mA. A curva de resistividade elétrica de cada amostra está normalizada pela resistividade elétrica em 1,8 K. Para as amostras com $x=0,3$ e $0,4$ é possível observar claramente a transição CDW, evidenciada pelo aumento na resistividade em $T_{CDW} = 200$ K e 150 K, respectivamente, devido à abertura parcial do *gap* e a consequente redução da densidade de estados no nível de Fermi. Para a amostra com $x = 0,5$ não foi observada assinatura da CDW.

Figura 32 - Medidas de resistividade elétrica

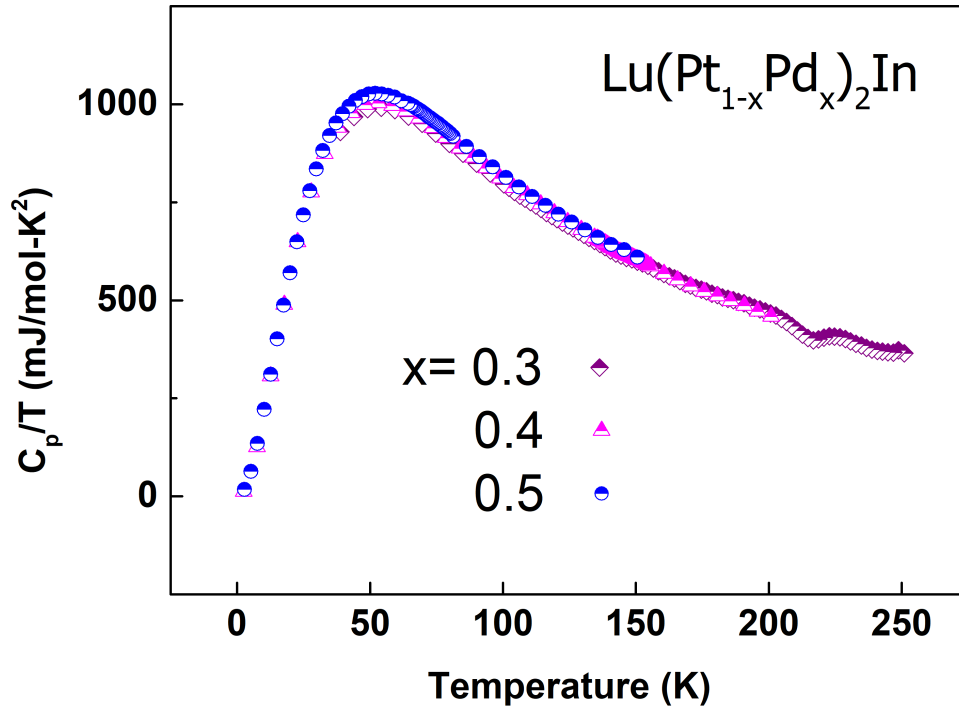


Legenda: Medidas de resistividade elétrica para as amostras de $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$ preparadas.

Fonte: O autor, 2020.

Medidas de calor específico em função da temperatura foram realizadas para as mesmas amostras. Nenhuma assinatura de transição de fase foi observada na curvas de $C(T)/T$ nas regiões onde vemos a abertura parcial do *gap* nas medidas de resistividade elétrica. O motivo da ausência de uma anomalia no calor específico ainda deve ser melhor explorado, pois uma transição é claramente observada na resistividade e nas medidas de difração de raios X em função da temperatura, como será mostrado na próxima seção.

Figura 33 - Curvas de calor específico



Legenda: Curvas de $C(T)/T$ para as três amostras de $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$.

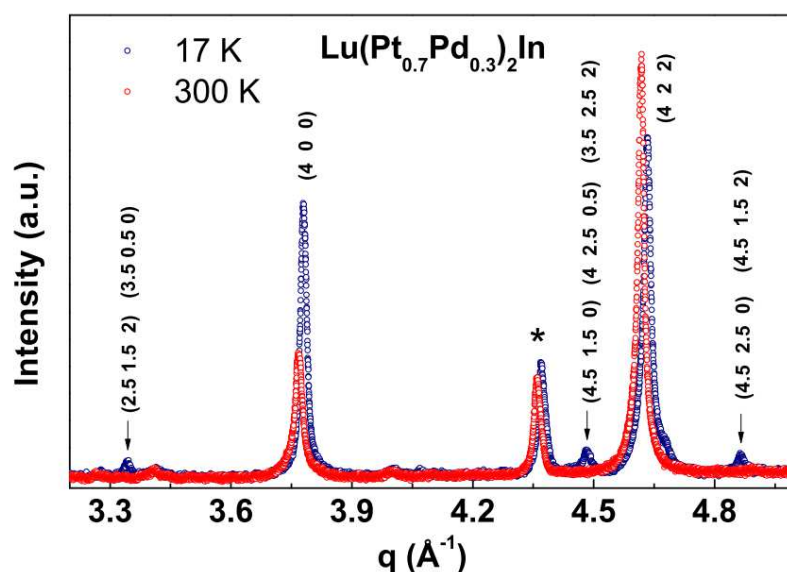
Fonte: O autor, 2020.

3.2 Difração de raios X na linha XPD/LNLS

Como citado anteriormente, para fazer um estudo sistemático do expoente crítico do parâmetro de ordem da CDW foi necessário identificar os picos de superestrutura relacionados à mesma. Para isto, foram realizados scans no intervalo de $15 - 115^\circ$ para as amostras sintetizadas em 300 K e em 17 K, com a finalidade de encontrar a região com picos mais evidentes. Na figura 34, é possível observar dois difratogramas sobrepostos para a amostra $x = 0,3$ em um pequeno intervalo onde encontram-se os picos de superestrutura de maior intensidade. O eixo abscissas está em unidades de momento ($\text{\AA}^{-1}$), convertidos utilizando a lei de Bragg (equação 20). Os picos de superestrutura observados encontram-se em $Q(2\theta) = 3.34$ ($38,5^\circ$), 4.48 ($52,5^\circ$) e 4.86 ($57,4^\circ$) $\text{\AA}^{-1}$ e foram indexados utilizando o método descrito na seção 2.2.1. Um pico relacionado à uma impureza está marcado com um asterisco, identificado também por GRUNER, T. *et al.*, no artigo de referência. Vemos que foi possível indexar os picos de SE com mais de um vetor (h,k,l) , porém, para os picos em torno da reflexão de Bragg $(4, 2, 2)$, deduz-se que as reflexões de SE estão relacionadas a ela na forma de um desdobramento deste pico em dois picos de SE. Assim, as reflexões mais prováveis são aquelas em que $Q = (4 \pm 0,5, 2 \pm 0,5, 2)$, considerando que o vetor de propagação é $Q = (0,5, 0,5, 0)$. Este desdobramento é melhor observado na figura 35, onde está retratado um mapa dos índices $(h,k,2)$, com o pico de Bragg sendo o ponto preenchido e os picos de SE os pontos semi-preenchidos. Nesse mapa, $q = 0,5$, assim vemos que existe uma simetria entre os picos de SE e o pico $(4, 2, 2)$, de forma que $Q =$

$(h+q, k-q, 2)$ e $(h-q, k+q, 2)$.

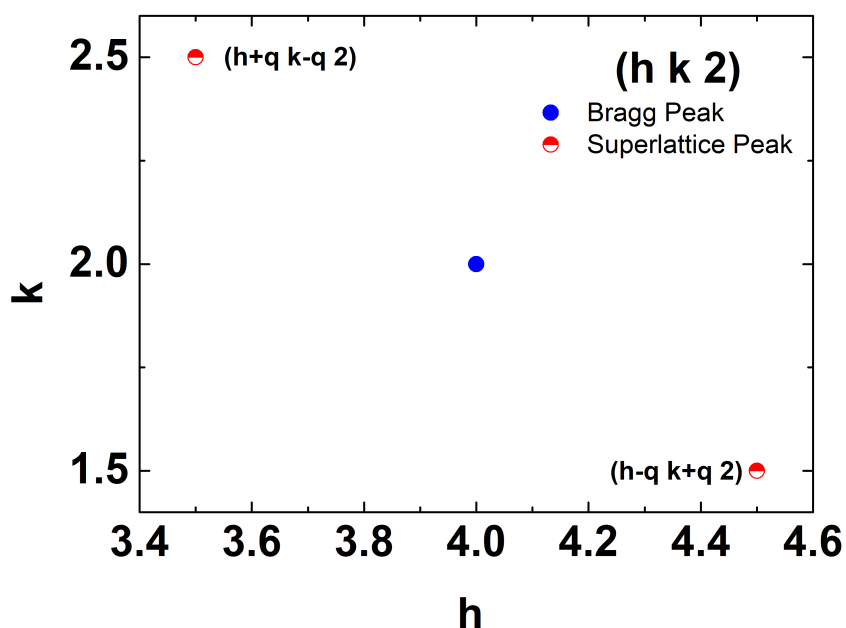
Figura 34 - Difratomogramas em 300 e 17 K



Legenda: Difratomogramas em 300 e 17 K para a amostra de $\text{Lu}(\text{Pt}_{0.7}\text{Pd}_{0.3})_2\text{In}$.

Fonte: O autor, 2020.

Figura 35 - Mapa (h k l)



Legenda: Mapa (h k 2) para o pico de Bragg (4 2 2) [ponto preenchido], mostrando os picos de superestrutura derivados do mesmo (3,5 2,5 2) e (4,5 1,5 2) [pontos semi-preenchidos].

Fonte: O autor, 2020.

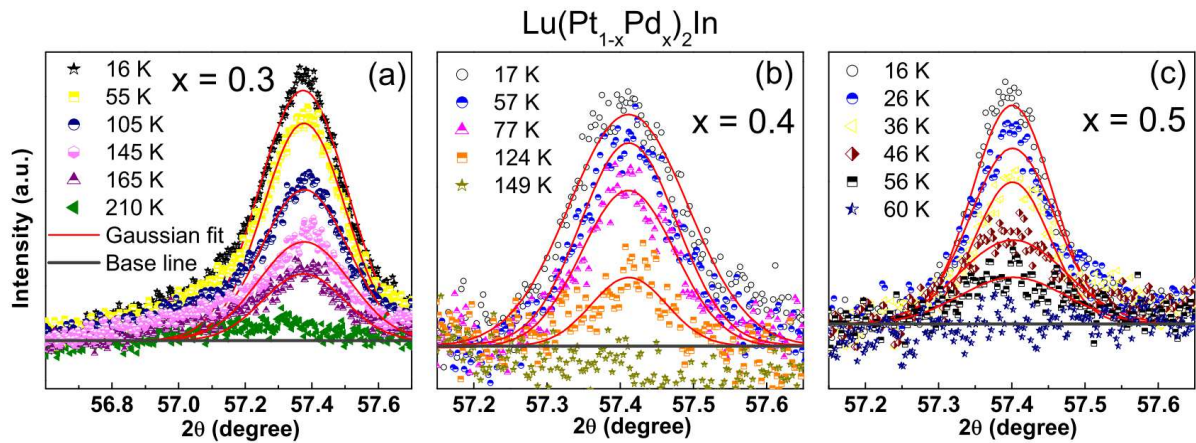
Para otimizar o processo de medida, um mesmo pico de superestrutura foi escolhido para ser estudado em função da temperatura para todas as amostras. O pico selecionado encontra-se na posição $57,4^\circ 2\theta$, indexado como (4,5, 1,5, 2). Podemos observar na figura 36 [(a), (b), (c)] a dependência da intensidade deste pico em função da temperatura para as três amostras

estudadas (próxima seção). Vemos que os picos desaparecem em torno da T_{CDW} observada nas medidas de resistividade em função de temperatura, exceto para a amostra $x = 0,5$, onde a assinatura da CDW na resistividade não é clara.

3.2.1 Resultado final dos picos de superestrutura

Utilizando o método descrito no apêndice A, uma função gaussiana foi ajustada para cada temperatura medida e para todas as amostras. Na figura podemos ver o pico de superestrutura localizado em $2\theta = 57,4^\circ$ em diversas temperaturas, para cada uma das amostras [$x = 0,3$ (a), $x = 0,4$ (b) e $x = 0,5$ (c)] e com os ajuste das funções Gaussianas em cada uma delas (linha sólida em vermelho). Uma linha de base foi utilizada como referência para minimizar a influência do *background* dos padrões de difração medidos sobre os valores estimados das intensidades integradas (linha sólida horizontal).

Figura 36 - Picos de superestrutura das amostras $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$



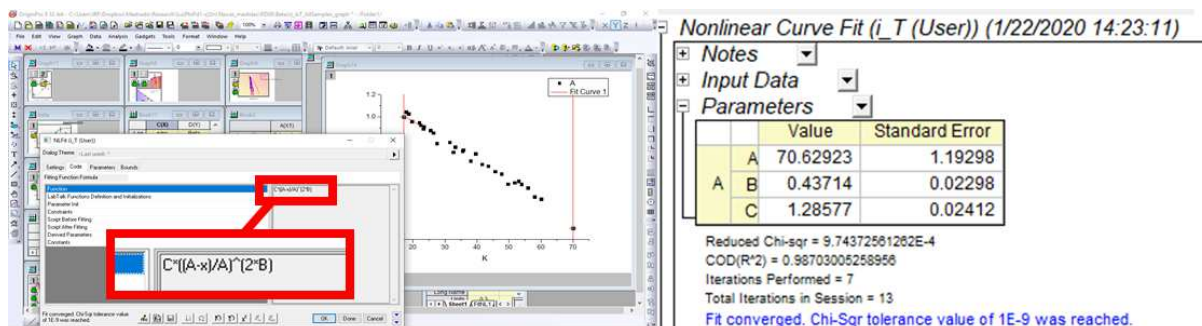
Legenda: Pico de superestrutura em diversas temperaturas para as amostras (a) $x = 0,3$, (b) $x = 0,4$, (c) $x = 0,5$ de $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$.

Fonte: O autor, 2020.

Utilizando a informação da intensidade integrada para cada temperatura medida é possível criar uma curva que representa o comportamento do parâmetro de ordem em função da temperatura, assim, utilizando a equação 18 para ajusta-las, podemos estimar o expoente crítico β e as temperaturas de transição T_{CDW} em função da concentração de Pd conforme nos aproximamos do QCP. Para isto, utilizamos a ferramenta *Non-linear curve fitting* também do programa *OriginPro 9*. Nela, é possível criar uma função de sua escolha e determinar que parâmetros serão ajustados. As curvas $I \times T$ construídas foram normalizadas pelo valor da intensidade na temperatura mais baixa medida em cada amostra (em torno de 16 K), a curva normalizada é plotada e selecionada na ferramenta, a equação criada neste caso tem três parâmetros, a temperatura de transição $A = T_{CDW}$, o expoente crítico $B = \beta$ e uma constante de proporcionalidade

C que serve para dizer o valor de I em $T = 0$, mas como a curva é normalizada, essa constante fica sempre em torno da unidade.

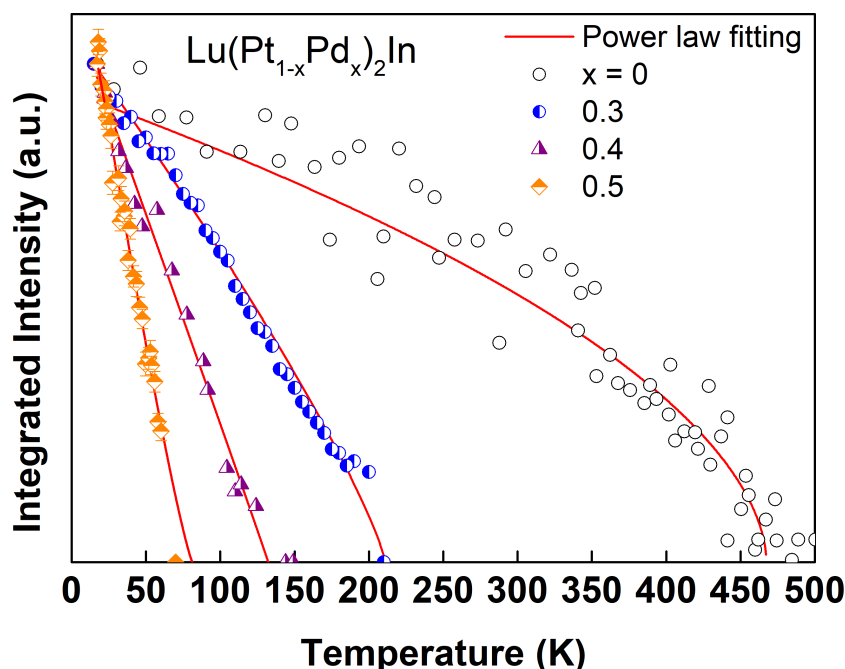
Figura 37 - Ferramenta para ajuste de curvas no Origin pro 9



Legenda: Exemplo da ferramenta de ajuste utilizada na curva $I \times T$ da amostra $\text{Lu}(\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5})_2\text{In}$.
 Fonte: O autor, 2020.

Na figura 38, vemos as curvas de $I \times T$ ajustadas utilizando a equação 18. Note que a forma da curva muda conforme o aumentamos a concentração de Pd no composto $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$. Nesta figura, os símbolos representam os dados das intensidades e a linha sólida em vermelho representam o ajuste. Os valores das T_{CDW} (DRX e resistividade) e dos expoentes críticos esti-

Figura 38 - Curvas de intensidade integrada



Legenda: Curva da intensidade integrada em função da temperatura ($I \times T$) para as três amostras sintetizadas. Os círculos abertos representam a curva $I \times T$ para o composto LuPt_2In , retirada do artigo de GRUNER, T. et al.

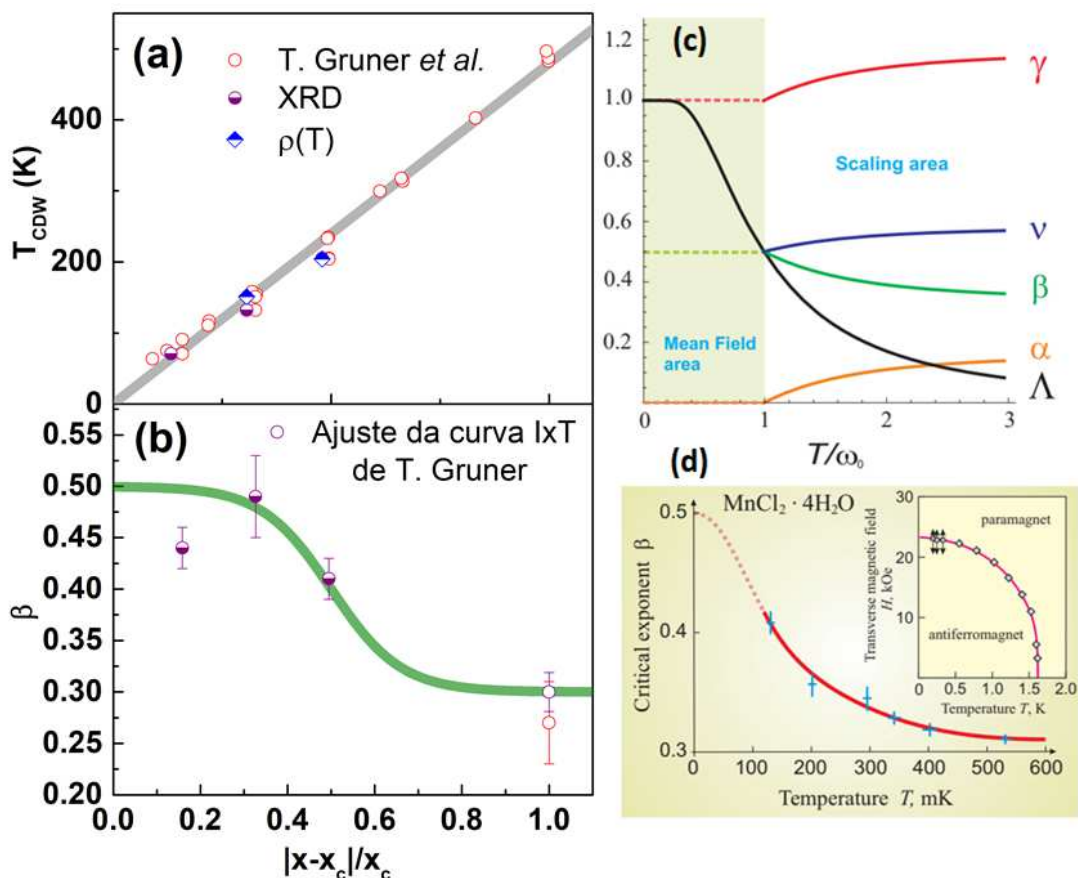
Fonte: O autor, 2020.

mados das curvas de $I \times T$ encontram-se na figura 39 (a) e (b), respectivamente que se encontram em função da variável adimensional $|x - x_c|/x_c$, que representa uma medida da distância

ao PCQ. Em 39(a) vemos que as temperaturas de transição decrescem linearmente conforme nos aproximamos do PCQ. Os símbolos abertos foram obtidos do artigo de GRUNNER, T. et al. Através de um ajuste linear (linha sólida em cinza) a concentração crítica de Pd relacionada ao QCP foi obtida, tendo o valor de $x_c \sim 0,6$, próximo ao determinado por GRUNER, T. et al ($x_c \sim 0,58$). Já na figura 39(b) vemos que o valor do expoente crítico cresce monotonicamente ao aproximarmos o sistema do QCP, tendendo a $\beta = 0,5$ (campo médio). O valor em $x = 0$ foi obtido através da curva retirada de GRUNNER, T. et al. e a linha sólida em verde é um guia para os olhos. Observamos que existe uma dependência do expoente crítico da transição CDW clássica, governada por flutuações térmicas, com a distância na qual a mesma se encontra do ponto crítico quântico, a mudança em β representa uma mudança na classe de universalidade da transição de fase e isto é o ponto central desta dissertação. As flutuações quânticas passam a influenciar a transição de fase clássica quando nos aproximamos do ponto crítico quântico e em termos das teorias de transições de fase podemos enxergar isto como um aumento na dimensionalidade efetiva do sistema, como citado na seção 1.1.2, quando flutuações quânticas são levadas em conta a dimensionalidade efetiva do é dada por $d_{eff} = d + z$ (z é o expoente crítico dinâmico e d a dimensão real do sistema), podendo assim se igualar ou até mesmo exceder a dimensão crítica superior d_c^+ , fazendo com que os expoentes críticos do sistema tendam aos valores determinados pela teoria de campo-médio. Este *crossover* parece ocorrer não de forma discreta, mas continuamente conforme o sistema se aproxima do QCP e, de fato, este comportamento parece ser universal, isto é, independente do sistema, pois a mesma tendência foi observada para o composto $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, quando pressão hidrostática e o aumento da concentração de Ca no sistema são combinadas para alcançar o QCP (CARNEIRO et al., 2020). Se pensarmos no sistema em baixa temperatura, no regime em que as flutuações quânticas predominam ($\hbar\omega > k_B T$) e começarmos a aquecer o sistema, essas escalas de energia irão competir de forma que as flutuações quânticas serão dissipadas enquanto a energia térmica aumenta, portanto, este *crossover* quântico-clássico, ocorre continuamente (VASIN; RYZHOV; VINOKUR, 2015) (figura 39c), da mesma forma que o expoente β tende ao valor de campo-médio. Nesse modelo a dimensão efetiva cresce com um fator $\Lambda(\omega/T)$ ($0 \leq \Lambda(\omega/T) \leq 1$) acoplado ao expoente crítico dinâmico z da forma $d_{eff} = d + z\Lambda(\omega/T)$. E $\Lambda(\omega/T)$, é uma função bem comportada da razão entre as escalas de energia das flutuações quânticas e térmicas (ω/T), explicando o crescimento monotônico de β . Esta tendência ao valor de campo-médio do expoente β já foi observada anteriormente para uma transição tipo Ising anti-ferromagnética no composto $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que inicia com uma natureza 3D e tende para 4D, superando a dimensão crítica superior quando este se aproxima do QCP (ERKELENS et al., 1986) (figura 39d). Neste sistema o expoente crítico é colocado em função da temperatura de transição anti-ferromagnética que é suprimida por um campo magnético externo transversal. No composto estudado nesta dissertação, os efeitos das flutuações quânticas foram observados em escalas de temperatura maiores, a tendência do expoente crítico ao valor de campo médio indica a presença de um ponto crítico quântico e portanto, para estes compostos candidatos a um PCQ do

tipo CDW/estrutural, este tipo de análise pode ajudar a esclarecer se de fato existem flutuações quânticas agindo sobre o sistema.

Figura 39 - (a) Diagrama de fase CDW; (b) Expoente crítico β em função de x ; (c) Curvas de M.Vasin et al. para expoentes críticos; (d) β em função de T para $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Legenda: (a) T_{CDW} em função da distância ao PCQ estimadas através das medidas de resistividade e DRX para as amostras sintetizadas e os dados obtidos de GRUNER, T. et al. (símbolos abertos). (b) Valores do expoente crítico β em função da distância ao PCQ. Para $x = 0$ foi utilizada a curva de GRUNER, T. et al. (c) tendência dos expoentes críticos para campo-médio em função da razão entre flutuações térmicas e quânticas. (d) Dado experimental do expoente crítico β da transição AFM do composto $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em função da temperatura.

Fonte: (a) e (b) O autor, 2020; (c) VASIN, 2015, p. 4; (d) ERKELENS, 1986, p. 43.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizadas três amostras de $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$ utilizando um forno de fusão a arco com composições $x = 0,3$, $x = 0,4$ e $x = 0,5$, com o intuito de estudar os efeitos das flutuações quânticas sobre a transição CDW deste material que é suprimida ao aumentarmos a concentração de Pd, e apresenta um ponto crítico quântico estrutural/CDW na concentração crítica de $x_c = 0,58$. Foram realizadas medidas de transporte elétrico e térmico para caracterização inicial dos compostos, foi possível observar nas curvas de resistividade elétrica a transição CDW para as amostras com concentrações $x = 0,3$ e $x = 0,4$, através do domo que se inicia em $T_{CDW} = 205$ K e 150 K, respectivamente, devido à diminuição na densidade de estados no nível de Fermi, característico de uma transição do tipo CDW. Medidas de difração de raios X em função da temperatura foram realizadas no UVX-LNLS na linha de luz XPD. Sondando sistematicamente os picos de superestrutura que surgem nos sistemas em $T < T_{CDW}$ foi possível construir a curva da intensidade integrada em função da temperatura, que está relacionada com parâmetro de ordem da transição CDW para diferentes concentrações de Pd. Observamos a dependência do expoente crítico β do parâmetro de ordem com a concentração de Pd. Este aumenta monotonicamente ao aumentarmos a quantidade de Pd no sistema tendendo ao valor encontrado pela teoria de campo-médio de Ginzburg-Landau ($\beta \rightarrow 0,5$). O aumento na quantidade de Pd leva o sistema em direção ao ponto crítico quântico. Portanto, foi possível associar o aumento de β com a presença de flutuações quânticas, que por sua vez, tem o papel de aumentar a dimensionalidade efetiva do sistema adicionando o expoente crítico dinâmico z , como uma dimensão extra. Estudos teóricos da literatura corroboram com estes resultados, pois indicam que o aumento monotônico do expoente crítico β está relacionado com a competição entre as escalas de energia das flutuações quânticas e térmicas, caracterizando um *crossover* entre os regimes clássico e quântico.

A ideia desta dissertação é que esta metodologia possa ser empregada em sistemas em que seja possível estudar, sistematicamente, o parâmetro de ordem de uma transição de fase clássica suprimida por um parâmetro de controle não térmico e utilizar o comportamento do expoente crítico do parâmetro de ordem para indicar a presença de um QCP. Em geral, as regiões em que temos influência de flutuações quânticas sob um sistema são mapeadas utilizando medidas que identifiquem a presença da mudança entre um comportamento do tipo líquido de Fermi e não-líquido de Fermi, fazendo com que a classificação do sistema como crítico quântico esteja limitada à isso.

Identificar a presença, ou não, de flutuações quânticas é importante devido à sua associação com a estabilização de estados supercondutores que surgem e/ou são favorecidos em torno de pontos críticos quânticos. Trabalhos futuros podem ser realizados utilizando diferentes transições de fase além das CDW's, por exemplo, um estudo do parâmetro de ordem de uma transição ferromagnética ou anti-ferromagnética que possua um possível PCQ quando supri-

mida.

REFERÊNCIAS

- BECKER, B.; PATIL, N.; RAMAKRISHNAN, S.; MENOVSKY, A.; NIEUWENHUYS, G.; MYDOSH, J.; KOHGI, M.; IWASA, K. Strongly coupled charge-density-wave transition in single-crystal $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$. *Physical Review B*, [S.l.], v. 59, n. 11, p. 7266, 1999.
- CARNEIRO, F.; VEIGA, L.; MARDEGAN, J.; KHAN, R.; MACCHIUTTI, C.; LÓPEZ, A.; BITTAR, E. Unveiling charge density wave quantum phase transitions by x-ray diffraction. *Physical Review B*, [S.l.], v. 101, n. 19, p. 135–195, 2020.
- CHU, C. W.; HARPER, J. M. E.; GEBALLE, T. H.; GREENE, R. L. Pressure dependence of the metal-insulator transition in tetrathiofulvalinium tetracyanoquinodimethane (ttf-tcnq). *Physical Review Letters*, [S.l.], v. 31, p. 1491–1494, 1973.
- COLLINS, M. F. *Magnetic critical scattering*. [S.l.]: Oxford University Press, 1989. v. 4.
- DOVE, M. T. *Structure and dynamics: an atomic view of materials*. [S.l.]: Oxford University Press, 2003. v. 1.
- ERKELENS, W.; REGNAULT, L.; ROSSAT-MIGNOD, J.; MOORE, J.; BUTERA, R.; JONGH, L. D. *Observation of Crossover to 4-Dimensional Critical Behaviour*. *Europhysics Letters*, [S.l.], v. 1, n. 1, p. 37, 1986.
- FRÖHLICH, H. Electrons in lattice fields. *Advances in Physics*, [S.l.], v. 3, n. 11, p. 325–361, 1954.
- GEGENWART, P.; SI, Q.; STEGLICH, F. Quantum criticality in heavy-fermion metals. *nature physics, Nature Publishing Group*, London, UK, v. 4, n. 3, p. 186–197, 2008.
- GOH, S. K.; TOMPSETT, D.; SAINES, P.; CHANG, H.; MATSUMOTO, T.; IMAI, M.; YOSHIMURA, K.; GROSCHE, F. Ambient pressure structural quantum critical point in the phase diagram of $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$. *Physical Review Letters*, [S.l.], v. 114, n. 9, p. 097002, 2015.
- GRÜNER, G. The dynamics of charge-density waves. *Reviews of Modern Physics*, [S.l.], v. 60, n. 4, p. 11–29, 1988.
- GRUNER, T.; JANG, D.; HUESGES, Z.; CARDOSO-GIL, R.; FECHER, G. H.; KOZA, M. M.; STOCKERT, O.; MACKENZIE, A. P.; BRANDO, M.; GEIBEL, C. Charge density wave quantum critical point with strong enhancement of superconductivity. *Nature Physics*, [S.l.], v. 13, n. 10, p. 967, 2017.
- JOHANNES, M. D.; MAZIN, I. I. Fermi surface nesting and the origin of charge density waves in metals. *Physical Review B*, [S.l.], v. 77, p. 135–165, Apr 2008.
- KIM, H.; MIN, B.; KIM, K. Charge density wave in LuP_2 (p= pt, pd) induced by electron-phonon interaction. *Physical Review B*, [S.l.], v. 98, n. 14, p. 144305, 2018.
- KITTEL, C. *Introdução À Física Do Estado Sólido*. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2000.

KLINTBERG, L. E.; GOH, S. K.; ALIREZA, P. L.; SAINES, P. J.; TOMPSETT, D. A.; LOGG, P. W.; YANG, J.; CHEN, B.; YOSHIMURA, K.; GROSCHE, F. M. Pressure- and composition-induced structural quantum phase transition in the cubic superconductor (sr, ca)₃ir₄sn₁₃. *Physical Review Letters*, [S.l.], v. 109, n. 23, p. 237008, 2012.

KOIZUMI, K.; ISHIZAKA, K.; KISS, T.; OKAWA, M.; KATO, R.; SHIN, S. Bulk-sensitive angle-resolved photoemission spectroscopy on ttf-tcnq. *Journal of the Physical Society of Japan*, Japan, v. 82, n. 2, p. 025004, 2013.

LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTRON. 2020. Disponível em: <https://lnls.cnpem.br/uvx/>. Acesso em: 04 mar. 2020.

LANDAU, L. D. On the theory of phase transitions. *Ukr. J. Phys.*, [S.l.], v. 11, p. 19–32, 1937.

MATHUR, N.; GROSCHE, F.; JULIAN, S.; WALKER, I.; FREYE, D.; HASELWIMMER, R.; LONZARICH, G. Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds. *Nature*, [S.l.], v. 394, n. 6688, p. 39–43, 1998.

MENDONÇA-FERREIRA, L.; CARNEIRO, F.; FONTES, M.; BAGGIO-SAITOVITCH, E.; VEIGA, L.; MARDEGAN, J.; STREMPFER, J.; PIVA, M.; PAGLIUSO, P.; REIS, R. dos et al. Pressure effects on the structural and superconducting transitions in la₃co₄sn₁₃. *Journal of Alloys and Compounds*, [S.l.], v. 773, p. 34–39, 2019.

PEIERLS, R. Zur theorie der elektrischen und thermischen leitfähigkeit von metallen. *Annalen der Physik*, [S.l.], v. 396, n. 2, p. 121–148, 1930.

QUANTUM-DESING. *Heat Capacity Option User's Manual, Part Number 1085-150, H-1*. [S.l.:s.n.], 2004.

RISTE, T.; SAMUELSEN, E.; OTNES, K. t.; FEDER, J. Critical behaviour of sr₂io₃ near the 105 k phase transition. *Solid state communications*, [S.l.], v. 9, n. 17, p. 1455–1458, 1971.

SCHRÖDER, A.; AEPPLI, G.; COLDEA, R.; ADAMS, M.; STOCKERT, O.; LÖHNEYSSEN, H.; BUCHER, E.; RAMAZASHVILI, R.; COLEMAN, P. Onset of antiferromagnetism in heavy-fermion metals. *Nature*, [S.l.], v. 407, n. 6802, p. 351–355, 2000.

VASIN, M.; RYZHOV, V.; VINOKUR, V. Quantum-to-classical crossover near quantum critical point. *Scientific reports*, [S.l.], v. 5, p. 18600, 2015.

VOJTA, M. Quantum phase transitions. *Reports on Progress in Physics*, [S.l.], v. 66, n. 12, p. 2069, 2003.

WANG, H.; SRIVASTAVA, M.; WU, C.; HSIEH, S.; WANG, Y.; SHAO, Y.; LIANG, Y.; DU, C.; CHIOU, J.; CHENG, C. Electronic and atomic structures of the sr₃ir₄sn₁₃ single crystal: A possible charge density wave material. *Scientific reports*, [S.l.], v. 7, p. 40886, 2017.

WANG, Z.; GIRARD, J.; PASQUIER, C.; JÉROME, D.; BECHGAARD, K. Scanning tunneling microscopy in ttf-tcnq: Phase and amplitude modulated charge density waves. *Physical Review B*, [S.l.], v. 67, n. 12, p. 121401, 2003.

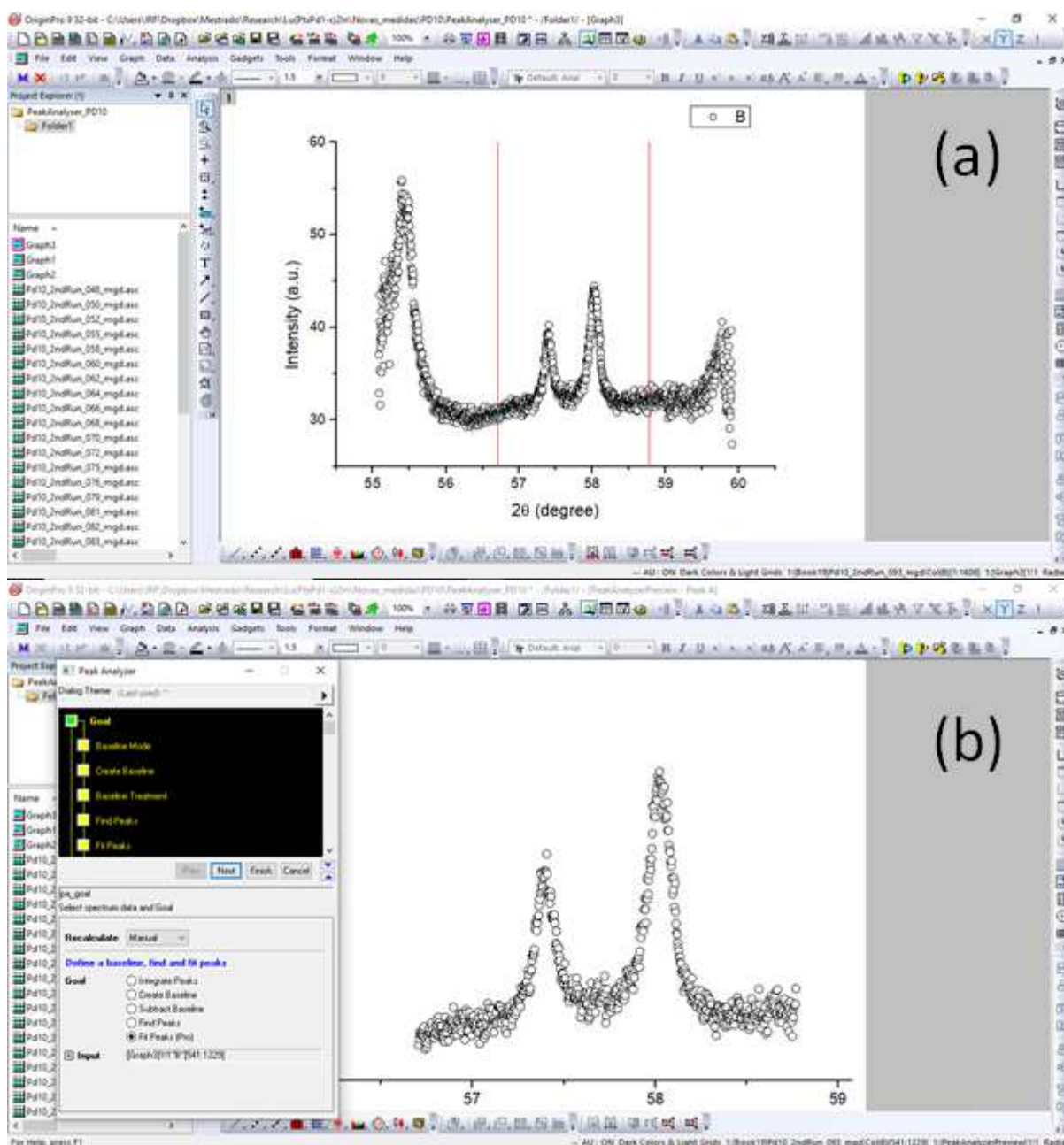
APÊNDICE A – Ajuste dos picos de superestrutura

Para obter a informação da intensidade integrada dos picos foi feito um ajuste utilizando as ferramentas do programa *OriginPro 9*. Nele, é possível tratar os dados brutos que são gerados durante as medidas na linha de luz com a extensão *.dat*. Cada arquivo *.dat* é uma média de diversas medidas subsequentes feitas pelo detector Mythen 1k, numa determinada posição 2θ . Como este detector é linear e possui uma janela angular de $3,5^\circ$, a medida da faixa angular desejada, em geral, pôde ser feita em dois passos, ou até mesmo apenas um passo do motor responsável por variar o ângulo 2θ , mantendo a condição de difração com o motor responsável por θ na posição $57,4/2^\circ$ e o 2θ em $57,4^\circ$, assim, obtendo um padrão de difração na faixa entre $57,4 - 1,75^\circ$ e $57,4 + 1,75^\circ$ ($57,4^\circ$ se encontrando alinhado com a parte central do detector). Ao final da contagem total, que é previamente estabelecida pelo usuário, o sistema realiza uma média desses dados e é gerado automaticamente pelo sistema um arquivo *merged*, que tem essa extensão. Em cada temperatura medida os dados foram obtidos numa mesma faixa angular que varia minimamente de uma amostra para outra, mas se mantém sempre em torno do pico de superestrutura localizado em $2\theta \sim 57,4^\circ$, com o intuito de otimizar o tempo de medida, pois medidas com faixas angulares maiores impossibilitariam o estudo sistemático dos picos de superestrutura em função da temperatura para todas as amostras, levando muito mais tempo.

O dado bruto tem o formato de duas colunas com a intensidade sendo o eixo das ordenadas versus o ângulo 2θ , o eixo das abscissas. O primeiro passo da análise é escolher uma região em torno do pico de superestrutura em que é possível definir bem ao menos uma região plana e pouco ruidosa do *background* do padrão de difração e que não comprometa significativamente a área do pico de superestrutura que será analisado. Na figura 40a é possível observar o padrão de difração da amostra $\text{Lu}(\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5})_2\text{In}$ em 16 K na faixa entre $55 - 60^\circ$, que mostra a região selecionada para a análise (linhas verticais em vermelho). Neste padrão temos o pico de superestrutura em $2\theta \sim 57,4^\circ$ e um pico de Bragg em $2\theta \sim 58,02^\circ$. Selecionada a região de interesse, utilizamos a ferramenta "*Peak Analyser*" (figura 40b), que permite realizar o ajuste de picos juntamente com o tratamento/definição de uma linha de base, já que para padrões de difração em pó isto é importante quando queremos obter informações como a intensidade integrada de um pico. Com a ferramenta aberta, escolhemos o tipo de análise (objetivo da análise) a ser feita, que nesse caso é *Fit Peaks (Pro)*. Feito isso, o passo seguinte é escolher a função para ser utilizada na linha de base e, após diversos testes feitos com funções diferentes, vimos que para este tipo de análise o melhor é utilizar uma função constante y_0 , colocada em uma posição na região plana escolhida do *background* e usa-lá de referência para todos os padrões de difração em cada temperatura. O valor absoluto da posição no eixo da intensidade pode variar minimamente, porém, se a região escolhida for mantida, esta será sempre uma referência em relação à qual o ajuste dos picos pode ser feita. Na figura 41a, está retratada a seleção dos pontos (quadrados em vermelho) que dão origem à linha de base (linha vermelha horizontal). Esses pontos

servem para ancorar a linha de base ao *background*, podem ser selecionados automaticamente pelo programa, porém, torna o processo pouco confiável. Portanto, foram selecionados à mão para cada padrão de difração e colocados aproximadamente na mesma posição do *background* para todas as temperaturas medidas. Cada amostra tem um *background* particular e a escolha dos pontos de ancoragem é característico de cada composto medido ($x = 0,5, 0,4$ e $0,3$).

Figura 40 - Seleção da região de interesse do difratograma e inicialização da ferramenta de ajuste



Legenda: Padrão de difração em torno do pico de superestrutura da amostra $\text{Lu}(\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5})_2\text{In}$ em 16 K, mostrando a seleção da região para análise do pico (a) e a interface da ferramenta *Peak Analyser* (b).

Fonte: O autor, 2020.

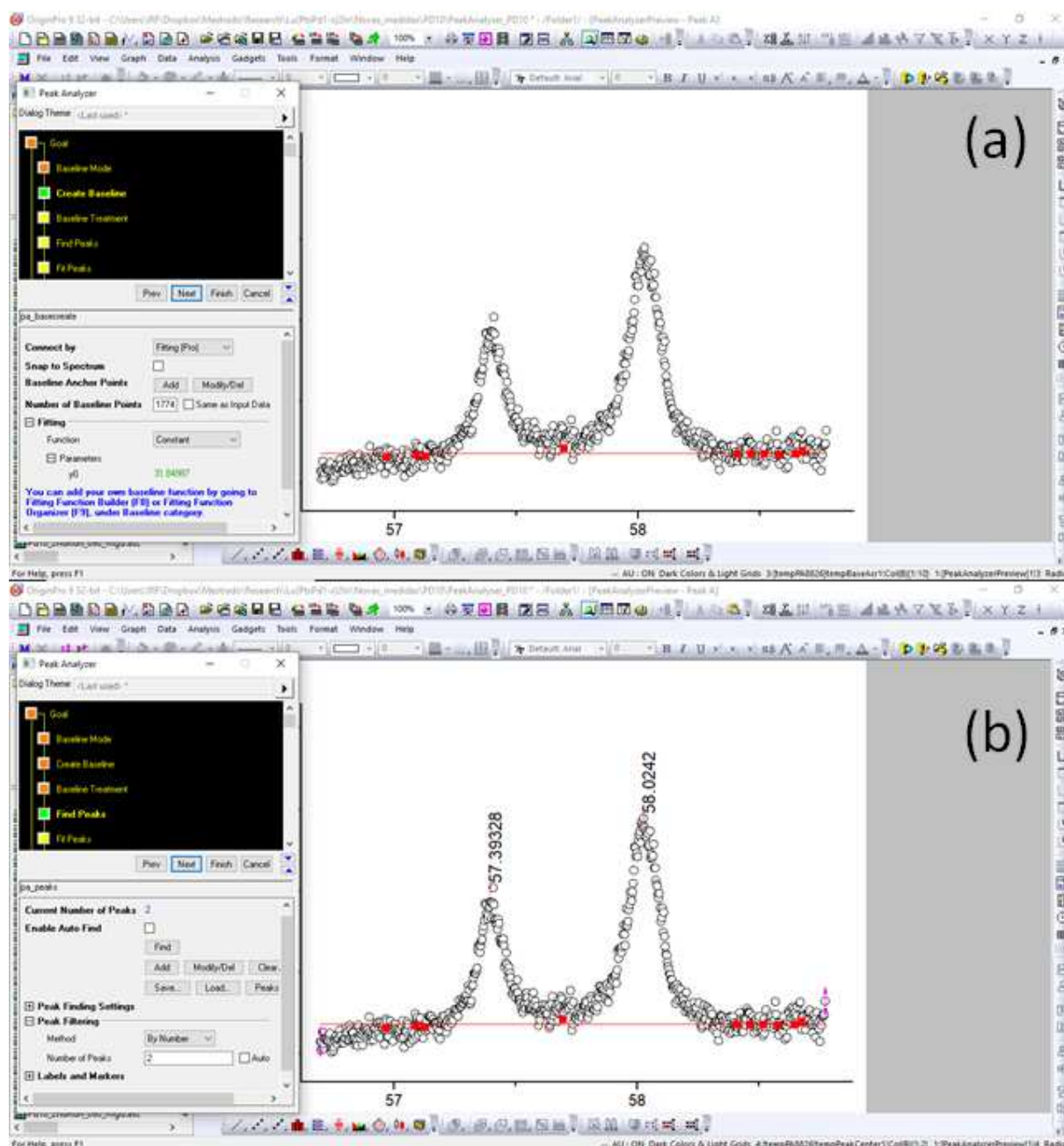
Com a linha de base determinada, passamos à análise dos picos. Estes também podem ser encontrados automaticamente pela ferramenta ou selecionados manualmente e, como nesse caso somente dois picos foram analisados por temperatura, eles foram selecionados à mão (figura 41b). Esta posição é posteriormente refinada quando o ajuste é feito e, portanto, não é preciso ser muito acurado neste ponto. Vemos que os picos de superestrutura e de Bragg se encontram aproximadamente em torno de $2\theta \sim 57,4^\circ$ e $2\theta \sim 58,02^\circ$, respectivamente. Definidas as posições aproximadas dos picos, seguimos ao ajuste. A função escolhida para tal foi uma Gaussiana, sendo que a escolha foi feita após uma análise cuidadosa de como o ajuste ficaria em todo o intervalo de temperatura medido. A Gaussiana (equação 29) foi a que melhor descreveu os picos tanto em mais baixas temperaturas quanto para aquelas próximas à T_{CDW} , onde os picos de superestrutura tem baixa intensidade. A equação da curva Gaussiana é dada por:

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{2(x-x_c)^2}{w^2}}, \quad (29)$$

onde y_0 é a linha de base, w é a largura à meia altura do pico, x_c a posição central e A é a área do pico. Na figura 42, vemos a seção de ajuste da ferramenta, onde escolhemos qual função será utilizada e quais parâmetros serão refinados, neste caso o único parâmetro não refinado foi a linha de base que já foi determinada previamente. Na região expandida (retângulo inferior da figura) é possível ver com mais clareza as informações que são retiradas do ajuste. São feitos tantos ciclos quanto forem necessários até que a convergência entre a curva experimental e a função Gaussiana seja alcançada.

Por fim, obtemos os resultados finais com as curvas que foram ajustadas e os parâmetros calculados do ajuste. No painel (a) da figura 43 com o título *Parameters*, estão as informações sobre os picos ajustados, a área A , que é chamada nesse caso de intensidade integrada I , a posição central do pico x_c , que foi utilizada para encontrar os índices de Miller (h k l), através do método descrito na seção 2.2.1 e mais a largura à meia altura w dos picos, assim como seus respectivos erros associados. Em *Statistics* contém as informações sobre a qualidade do ajuste e a principal informação que se tira dessa parte é o *R-squared*, que deve ser próximo de 1, significando que o ajuste está de acordo com o dado experimental. O painel (b) mostra o dado experimental (símbolo aberto) o ajuste da função Gaussiana para os dois picos (linha sólida em vermelho) e a linha de base que foi escolhida (linha sólida em azul). O conjunto de índices hkl possíveis dos picos também são mostrados sobre cada um deles. Este exemplo foi dado para a amostra $\text{Lu}(\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5})_2\text{In}$ em 16 K, porém, este mesmo processo foi realizado para cada padrão de difração em todas as temperaturas medidas e para todas as amostras, à fim de obter a informação da variação da área (intensidade integrada) do pico em pequenos intervalos de temperatura permitindo a construção da curva $I \times T$.

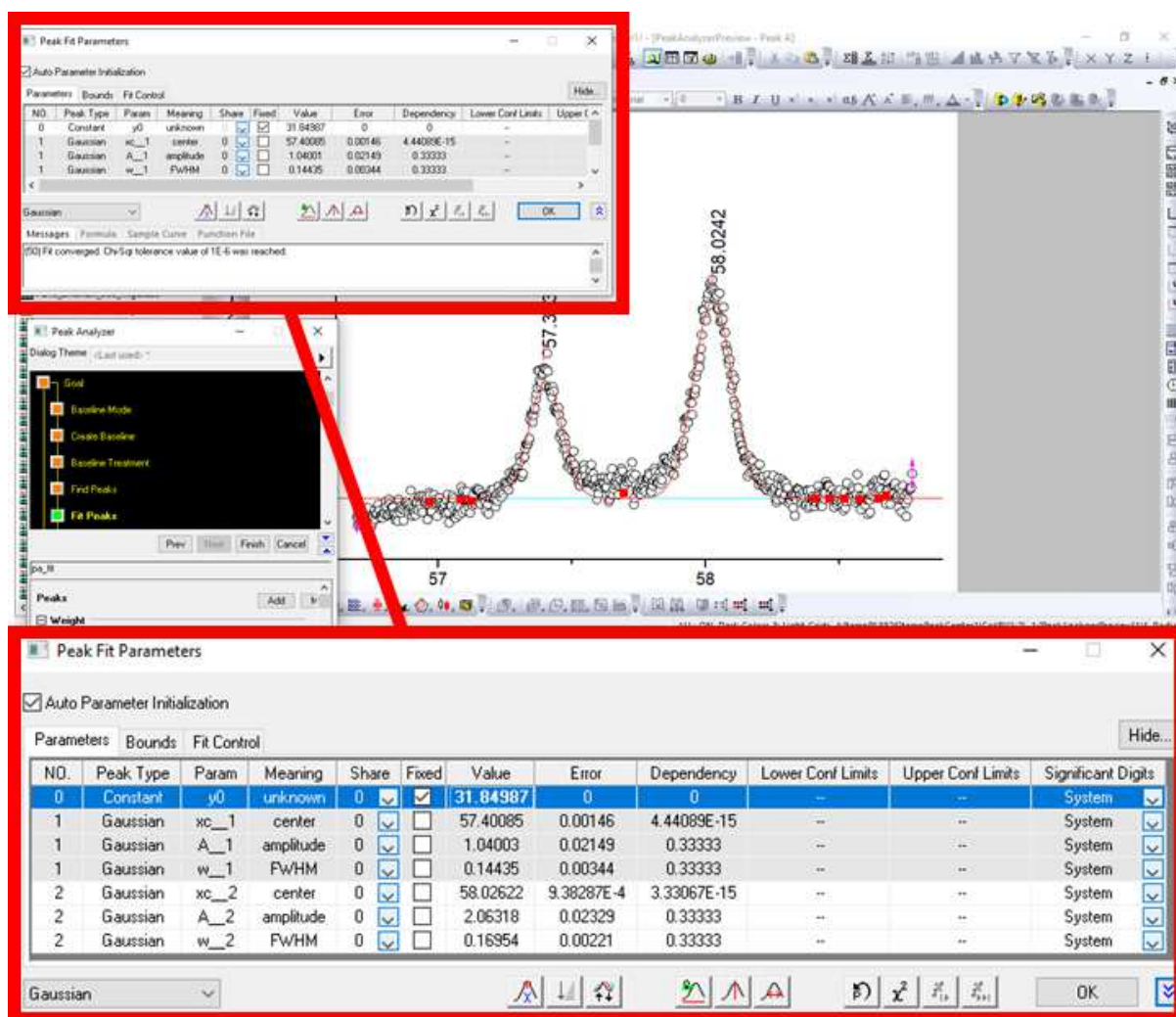
Figura 41 - Seleção da linha de base e dos picos para o ajuste



Legenda: Padrão de difração em torno do pico de superestrutura da amostra $\text{Lu}(\text{Pt}_{0.5}\text{Pd}_{0.5})_2\text{In}$ em 16 K, mostrando a criação da linha de base (a) e a seleção dos picos de superestrutura e de Bragg para o ajuste (b).

Fonte: O autor, 2020.

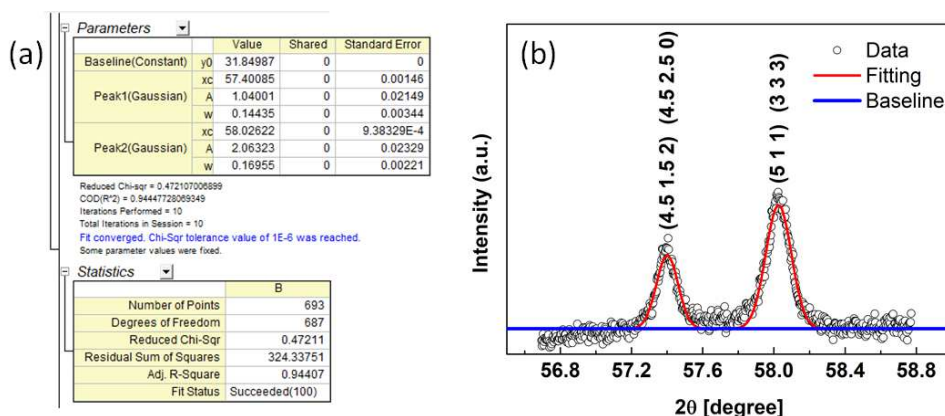
Figura 42 - Ultimo passo do ajuste dos picos



Legenda: Parte final do ajuste da gaussiana, enfatizando os parâmetros que serão ajustados pelo programa.

Fonte: O autor, 2020.

Figura 43 - Resultados do ajuste



Legenda: (a) Parâmetros obtidos do ajuste e (b) dado experimental com as curvas ajustadas.

Fonte: O autor, 2020.

APÊNDICE B – Artigos decorrentes desta dissertação e colaborações

- CARNEIRO, F. B.; VEIGA, L. S. I.; MARDEGAN, J. R. L.; KHAN, R.; MACCHIUTTI, C.; LÓPEZ, A.; BITTAR, E. M., Unveiling charge density wave quantum phase transitions by x-ray diffraction. *Physical Review B*, [S.l], v. 101, n. 19, p. 135-195, 2020.
- VEIGA, L. S. I.; MARDEGAN, J. R. L.; ZIMMERMANN, M. V.; MAIMONE, D. T.; CARNEIRO, F. B.; FONTES, M. B.; STREMPFER, J.; GRANADO, E.; PAGLIUSO, P. G.; BITTAR, E. M., Possible quantum fluctuations in the vicinity of the quantum critical point of (Sr, Ca)₃Ir₄Sn₁₃ revealed by high-energy x-ray diffraction. *Physical Review B*, [S.l], v. 101, n. 10, p. 10-20, 2020.