

GLEB WATAGHIN

TESE DE MESTRADO EM FISICA

CONSTANTES ELASTICAS, ATENUAÇÃO

ULTRASÔNICA E EFEITO TÊRMICO ANOMALO

NAS TERRAS RARAS: Gd, Tb, Ho, Er

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE FÍSICA BIBLIOTECA

JUAN ANTONIO FERNANDEZ L.

A mi querida madre.....

AGRADECIMENTOS

No fim deste trabalho que me deu lugar a obter experiência tanto no campo científico como no campo da convivência do dia a dia dentro do laboratório, devo agradecer......

... ao Prof.Dr. Daltro G. Pinatti, pela sua orientação e impulsão inicial encorajando-me no trabalho.

... ao Prof.Dr. Paul L. Donoho, pelas sugestões ao trabalho e conhecimentos que adquiri.

... ao Dr. B. Mike Kale pela interação desinteressada no plano científico.

... ao Manuel, Gama e todos os colegas do laboratório, que me ajudaram.

... a Rosa Kawaguchi pela datilografia.

... ao CNPq pela ajuda econômica.

... em particular a minha esposa e filha que me incentivaram.

... e a todos que fizeram possível a conclusão da presente Tese de Mestrado, um passo no meu objetivo.

CONTEUDO

CAPITULO I	
1 - INTRODUÇÃO	
1.0 - As Terras Raras	1
1.1 - Estrutura Eletrônica	1 ,
1.2 - Paramagnetismo do Tipo Ionico	5
1.3 - Forte Acoplamento Spin-Orbita, Campo Cristalino Fraco	5
1.4 - A Ordem Magnética	9
1-4a - Interação de Troca Indireta	10
1-4b - Estruturas Magnéticas	12
1-4c - Natureza da Ordem Magnética	14
1-4d - Anisotropía Magnética	18

CAPITULO II

2- TEORIA

	2.1 - Constantes Elásticas - Teoria Clássica	20
	22 - Atenuação Ultrasonica nas Terras Raras	,27
	2.3 - Magnetostrição. Efeito Térmico Anômalo	32
•	2.3a - Hamiltoniano Magnetoelástico de Um Ion	34
	2.3b - Hamiltoniano Magnetoelástico Multi-Ion	35

CAPITULO III

3 - EXPERIÊNCIA

3.0 - Sistemática Experimental	38
· 3.1 - Sistema Criogênico	38
. 3.2 - Sistema de Vácuo	40
3.3 - Suporte de Amostra. Amostras	42
3.4 - Sistema de Controle de Temperatura	43
3.5 - Sistema Ultrasônico	45
3.6 - Sistema de Medidas de Deformação	49

CAPITULO IV

Λ.	RESHI TADOS	,	
•		٠	

AGRADECIMENTOS

No fim deste trabalho que me deu lugar a obter experiência tanto no campo científico como no campo da convivência do dia a dia dentro do laboratório, devo agradecer......

... ao Prof.Dr. Daltro G. Pinatti, pela sua orientação e impulsão inicial encorajando-me no trabalho.

... ao Prof.Dr. Paul L. Donoho, pelas sugestões ao trabalho e conhecimentos que adquiri.

... ao Dr. B. Mike Kale pela interação desinteressada no plano científico.

... ao Manuel, Gama e todos os colegas do laboratório, que me ajudaram.

... a Rosa Kawaguchi pela datilografia.

... ao CNPg pela ajuda econômica.

... em particular à minha esposa e filha que me incentivaram.

... e a todos que fizeram possível a conclusão da presente Tese de Mestrado, um passo no meu objetivo.

1. INTRODUÇÃO

1.0 As Terras Raras

Quinze elementos da tabela periódica dos elementos, no grupo IIIB e enumerados pelo número atômico z, desde o Lantano com z=57 até o Lu com z=71, são chamados de "Terras Raras", paradoxalmente abundantes na natureza e quimicamente afins.

Esta série é caracterizada pelo acomodamento gradual dos eletrons na camada interna 4f e blindados por eletrons das camadas 5s.6p completas e mais dois ou tres eletrons de valência. A camada 4f incompleta com um momento de spin intrínseco e causadora do magnetismo observado nestes elementos. A interação entre momentos magnéticos nos cristais de terra rara, é entendida sob um mecanismo de acoplamento de troca, mas indireto através dos eletrons de condução. A diferença da troca direta nos elementos de transição do ze, onde os causantes do magnetismo são os spins associados aos eletrons da camada mais externa.

As terras raras dividem-se em terras raras leves e terras raras pesadas, dependendo da camada parcialmente cheia, conter menos ou mais que a metade dos eletrons respectivamente.

As terras raras leves vão desde o La com z≖57 até o Eu com z=63, e as terras raras pesadas desde o Gd com z=64 até o Lu com z=71.

O objetivo deste tese é contribuir com medidas pr<u>e</u> cisas de constantes elásticas, atenuação ultrasonica e efeito térmico anômalo, no intervalo de temperatura desde 4,2k até 300k a campo magnético nulo, em algumas terras raras pesadas, especificamente: Gadolinio, Térbio, Holmio e Erbio.

1.1 Estrutura Eletrônica

A configuração eletrônica de um ion de terra rara

pesada tem como base a estrutura do xenon;

 $15^{2}25^{2}2p^{6}35^{2}3p^{6}3d^{10}45^{2}4p^{6}4d^{10}55^{2}5p^{6}$

mas uma subcamada 4fⁿ e tres eletrons externos 5d¹6S² que na formação de sais são transferidos a outros ions e no caso dos metais formam a banda de condução, sendo responsáveis pelo acoplamento magnético entre momentos magnéticos de ions dif<u>e</u> rentes.

A camada 4f incompleta, tem uma configuração que segue as regras de Hund (Tabela 1.-), ou seja, os eletrons são colocados de tal maneira que a magnitude do spin composto seja o máximo permitido pelo princípio de exclusão de Pa<u>u</u> li e que o momento angular orbital também seja máximo.

A relação entre o momento angular orbital e o momento mento angular de spin determina o valor da energia de interação spin-órbita.

e em consequência o grupo de estados determinados pelos val<u>o</u> res de S e L são novamente divididos dependendo do valor de J do momento angular total

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

cada múltiplo corresponde a um grupo de (2J + 1) estados quâ<u>n</u> ticos e as funções de onda associado a cada estado formam um

Tabela 1.- Dados teóricos e experimentais dos ions de terras raras pesadas. A suceptibilida de por ion e dada por $\mu_{\rm R}p^2/3hT$

Ion	Ground state	S	L	J	ر ا ؛	$p^2 = g^2_J (J +$	1) p ² expt.
Gd'+	"S.,,	7/2	0	7/2	2	63	63
ть3+	7F.	3	3	6	3/2	94-5	92
Dy3+	•ย	5/2	5	15/2	4/3	113	110
Host	31.	2 .	6	8	5/4	112	110
Er ^{3'+}	41,5/2	3/2	6	15/2	6/5	92	90

- 2 -

espaço (2J+1) dimensional.

O múltiplo mais baixo, no caso da terras raras p<u>e</u> sadas e igual a L+S, ao qual, os ions consideram-se confin<u>a</u> dos, pois o próximo múltiplo excitado está usualmente numa energia mais alta de mais 0.9 eV.

Para determinar os níveis de energia, é precisoter funções de onda detalhados do tipo:

$$\Psi_{n\ell} = R_{n\ell}(r)Y_{\ell}(\theta,\phi)$$

onde a parte radial é necessária para ser calculados os val<u>o</u> res médios de várias interações como por exemplo <rⁿ> no caso da anisotropia cristalina (veja-se 1.4d).

Existem métodos de cálculos básicos para estas fun ções a saber:

- a) funções das do tipo do hidrogênio de parâmetros empíricos
- b) funções de Hartree
- c) funções Hartree-Fock

Freemann e Watson (1) usando este último método supõem funções radiais que são combinações lineares de um conjunto base da forma rⁿe^{-z}. Assim, para a camada 4f os orbitais radiais tem a expressão

$$P_{4f} = \sum_{i=1}^{4} e_i r^4 e^{-z_i r} = r R_{4f}(r)$$

tal que:

$$\int_{0}^{\infty} r^{2} R_{4f}^{2}(r) dr = 1$$

Desta forma são calculadas as densidades de carga radiais p<u>a</u> ra as camadas 4f, 5S, 5p, e 6S do ion Gd⁺³ como se mostra na figura 1a. Nota-se que os eletrons 4f estão bem profundos de<u>n</u> tro do ion e espacialmente bem localizados em uma região pe<u>r</u> to do núcleo, contrariamente aos estados 5d e 6S para os quais a densidade de probabilidade mostra-se bastante extendida e externas aos estados 4f. Na figura 1.6 mostra-se uma distribuição dos est<u>a</u> dos de energia no estado fundamental para o Gd⁺³ e também observa-se que o nível de energia para o estado 4f acha-se bastante longe dos estados 5d e 6S quase juntos.

Os outros estados que correspondem ao núcleo $|x_e|$ estão bem abaixo dos estados 4f. Um cálculo de bandas de energia conduz a uma largura da banda de 0.05eV. para os estados 4f, comparados com os 10eV de separação com as bandas 5d e 6S. Porém, é erronea considerar os estados 4f como bandas de energia, pois nesta análise é desprezado o acoplamento eletrostático de spins dos eletrons intraatômicos, e consequentemente os eletrons da camada 4f não podem ser tratados como eletrons de banda, mas sim como eletrons localiz<u>a</u> dos.



Fig.l.a.- Extensão radial dos eletrons atomicos 4f, 5s, 5p e 6s no Cd.



Fig.1.b. Posicoes re lativas de energia ra ra los eletrons mais externos no Cd ionico

1.2 Paramagnetismo do Tipo Iônico

A altas temperaturas a susceptibilidade magnética dada por:

$$\psi = \frac{N g_{J}^{2} \mu_{B}^{2} J(J+1)}{3k T}$$

em boa concordância experimental para a maioria das terras raras (veja tabela 1). Este fato leva a descrever os cristais como um sistema de ions tripositivos inmerso num gás de eletrons de condução (três eletrons por átomo) que formam na estrutura de bandas, a banda de condução e são responsáveis pela coesão, contrariamente aos eletrons 4f localizados causantes do paramagnetismo.

Os valores representativos do número de magnetons de Borh por ion calculados a partir de medida experimentais de susceptibilidade magnética, são quasi iguais aos valores preditos para ions livres, contrariamente ao que acontece no grupo de transição do ferro, onde a divergência entre valores teórico e experimental é consideravelmente grande devido a que a magnetização é originada pelos eletrons de condução.

1.3 Forte Acoplamento Spin-Órbita e Campo Cristalino - Fraço em Ions de Terras Raras

Se vemos que a densidade de carga 4f cai bastante Watson⁽⁴⁾ no fundo das camadas 58 e 5p completos.Freeman e dão uma discussão sobre as propriedades espectroscópicas е magnéticas dos ions de terras raras, mostrando para o Gd⁺³na figura 1.a, um pico na densidade de carga 4f a distância de 0.6Å, para as densidades 5S e 5p, a distância de 1.2Å е para a camada 6S, a distância de 3.4Å. Esta natureza compac ta da camada 4f tende a decrescer o efeito da perturbação do campo cristalino de origem eletrostático, e ainda mais, a magnitude do campo cristalino e como será visto, depende dos valores médios de $\langle r^n \rangle$ (Veja 1.4).

Por outro lado, a energia de acoplamento spin-órb<u>i</u> ta cresce rapidamente com o número atômico e leva a um "splitting" nos múltiplos para cada valor de S e L do ion.

Esta forte interação spin-órbita faz que o momento angular total \vec{J} seja um bom número quântico, de maneira, que o momento magnético associado a \vec{J} sente diretamente o efeito do campo cristalino e desta forma a energia de anisotropia magneto cristalina é bastante grande, contrariamente ao que acontece no caso dos elementos de transição do ferro onde a interação do campo cristalino com a distribuição de carga e via o acoplamento $\vec{\chi} \cdot \vec{s}$ fraco onde $\vec{1}$ e \vec{s} são os momentos angular e spin de cada eletron de condução.

A distribuição da carga 4f sente o efeito do campo elétrico produzido pela densidade de carga dos ions da vizinhança

$$V(\vec{r}_{i}) = \int \frac{e f(\vec{R})}{|\vec{r}_{i} - \vec{R}|} d\vec{R}$$
(1)

com

$$\vec{R} = (R, \theta, \phi)$$
 $\vec{r}_i = (r_i, \theta, \phi)$

Se a densidade de carga cae fora do ion, então pode-se aplicar a solução de de La place⁽³⁾ em termos de posição \vec{r}_i do eletron 4f

$$\frac{1}{|\vec{r}_{1}-\vec{R}|} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} (2\ell+1)^{-1} r_{<}^{\ell} r_{>}^{-\ell-1}$$

introduzindo em (1), obtem-se:

$$V(\mathbf{r}_{i}) = \sum_{\ell,m} \Delta_{\ell} m r_{i}^{\ell} Y_{\ell}^{m}(\theta_{i}, \phi_{i}).$$
(2)

- 6 -

tal que

$$\Delta_{\ell}^{m} = (-1)^{m} \frac{4\pi}{2\ell+1} \int \frac{f(\vec{R})}{R^{\ell+1}} Y_{\ell}^{-m}(\theta, \Phi) d\vec{R}$$
(3)

e assim o campo cristalino é dado por

$$V_{c}(\vec{r}) = \sum_{i} V(\vec{r}_{i}) = \sum_{i,\ell,m} \Delta_{\ell}^{m} V_{\ell}^{m}(\vec{r}_{i})$$
(4)

O número de termos V_g^m chamados parâmetros de Campo Cristal lino está restringindo a condição de simetria. Assim:

- a.- Se o eixo z é um eixo de rotação de ordem m, então V contém V $_{\ell}^{m}$.
- b.- Se existe um centro de inversão, não existem termos impar em l.

Além disso, eletron f com movimento angular 3, não podem ter distribuições multipolares com l > 6, e logo l < 6.

Desta forma para uma estrutura hexagonal caracterí<u>s</u> tica das terras raras pesadas os termos que substituem no H<u>a</u> miltoniano de Campo Cristalino são:

$$v_2^{o}, v_4^{o}, v_6^{o}, v_6^{\pm 6}$$

Estas duas regras anteriores não são mais que a consequência matemática do fato físico de que a função potencial reflete a simetria pontual dos pontos da rede em questão, ou seja, ele deve ser invariante sob as operações de simetria do grupo de ponto do cristal. Evidentemente o Campo Cristalino, que conduz a um hamiltoniano de Anisotropia, escrito desta forma resulta difícil de ser manejado, pois para calcular os elemen tos de matriz do potencial cristalino como hamiltoniano de perturbação, terfamos que conhecer as funções de onda exatas para cada estado [LSJJz> e utilizar o método de integração direta. Este método resulta bastante tedioso e afortunadamente existe o método de "Operadores Equivalentes" de Stevens⁽⁴⁾ para este fim.

Consiste no uso de um "Operador Equivalente" ao H<u>a</u> miltoniano de Campo Cristalino, consistindo em operadores de momento angular, que atuam sobre a parte angular das funções de onda do sistema. Na realidade é uma aplicação do Teorema de Wigner-Eckart e as regras que determinam sua forma estão dados por Steves⁽⁴⁾.

O potencial cristalino sempre pode ser escrito em coordenadas cartesianas da forma

$$\hat{H}_{c} = -q \sum_{i} \hat{V}(x_{i}, y_{i}, z_{i})$$
(5)

e segundo Stevens os operadores equivalentes a termos do tipo $\sum_{i} (x_{i}, y_{i}, z_{i}) \in H_{c}$, tem x, y e z substituidos por J_{x} , $J_{y} \in J_{z}$ respectivamente, sempre permitindo a não comutação de J_{x} , $J_{y} \in J_{z}$, isto é, produtos entre x, y e z devem ser substitui dos por uma expressão que consiste em todas as diferentes combinações de J_{x} , $J_{y} \in J_{z}$ dividido pelo número de Combinações total.

Em geral uma transformação isomórfica mantem a equivalência entre as funções fnm(x_i,y_i,z_i) e operadores equ<u>i</u>valentes Q_n^m.

$$\bar{V}_{n}^{m} = \sum_{i}^{N} fnm(\hat{x}_{i},\hat{y}_{i},\hat{z}_{i}) = K_{n}^{<}r^{n>}\hat{Q}_{n}^{m}$$

Desta forma o hamiltoniano de Campo Cristalino pode ser escrito como:

$$\hat{H}_{c}(J_{i}) = B_{2}^{\circ}Q_{2}^{\circ}(J_{i}) + B_{4}^{\circ}Q_{e}^{\circ}(J_{i}) + B_{6}^{\circ}Q_{6}^{\circ}(J_{i}) + B_{6}^{\circ}Q$$

com operadores Q $_{\underline{\ell}}^{m}$ dados por

$$Q_{2}^{0}(J) = \sqrt{\frac{2}{3}} [3J_{z}^{2} - J(J+1)]$$

$$Q_{4}^{0}(J) = \sqrt{\frac{2}{35}} [35J_{z}^{4} - 30J(J+1)J_{z}^{2} + 25J_{z}^{2} - 6J(J+1) + 3J^{2}(J+1)^{2}]$$

$$Q_{6}^{0}(J) = \sqrt{\frac{4}{231}} [231J_{z}^{6} - 315J(J+1)J_{z}^{4} + 735J_{z}^{4}$$

$$+ 105J^{2}(J+1)^{2}J_{z}^{2} - 525J(J+1)J_{z}^{2} + 294J_{z}^{2}$$

$$- 5J^{3}(J+1)^{3} + 40J^{2}(J+1)^{2} - 60J(J+1)]$$

$$Q_{6}^{6}(J) = \frac{1}{2} [J_{+}^{6} + J_{-}^{6}]$$

e as constantes B_f^m fenomenológicos dados por

$$B_{\ell}^{m} = (-1)^{m} \frac{4\pi}{2\ell+1} K_{\ell} < r^{\ell} > \int \frac{f(\vec{R})}{R^{\ell+1}} Y_{\ell}^{-m}(e, \phi) d\vec{R}$$
(7)

são extraidas da experiência, pois cálculos teóricos a partir de (7) são susceptíveis a grandes erros devidos a dificul dade de incluir nos cálculos o efeito da blindagem dos eletrons de condução.

1.4 A Ordem Magnética

As terras raras constituem um dos sistemas metálicos com ordem magnética que não pode ser explicado segundo o mecanismo de interação de troca direta entre ions magnéticos, pois como foi mostrado em 1.1, as funções de onda dos eletrons 4f dos dois ions vizinhos não se sobrepõem e em adi ção estas camadas 4f estão bem blindadas pelas camadas 5S² e 5p⁶ de maneira que a interação direta pode ser excluida nes-

tes cristais.

Sendo o rádio médio da camada 4f aproximadamente 0.1Å, não é errôneo ter um panorama de ions tripositivos num mar de eletrons de condução. É bem claro então que a ordem magnética nasce do acoplamento de ions através do mecanismo de interação de troca indireta via eletrons de condução.

1.4a Interação de Troca Indireta

Este mecanismo surge originalmente com Rudermann e Kittel⁽⁵⁾ para mostrar a existência de um acoplamento de troca de spins nucleares via eletrons de condução, da forma

com c₁ e c₂, constante de acoplamento hiperfinc e

$$F(x) = \frac{x\cos x - \sin x}{4}$$

a função oscilante de Rudermann-Kittel.

O spin nuclear I₁ polariza banda de condução e o spin I₂ interage com a polarização criada que a grande dis tância comporta-se como $r^3 \cos(2k_F r)$.

No caso das terras raras seguindo o modelo de Gennes o acoplamento tem a forma

> = -T(g-1)J.s e

 $H_{sf} = -T \overrightarrow{S} \cdot \overrightarrow{s}_{e}$

A polarização criada pelo momento \vec{J} no ponto \vec{r} é

$$P(\vec{r}) = \langle \sum_{e} \vec{s}_{e} S(\vec{r}) \rangle$$

que para uma superfície de Fermi esférica dá

$$P(\vec{r}) = \frac{9\pi}{4} z^2 \frac{T(g-1)}{V^2 E_F} F(2K_F r) \cdot \vec{j}$$

sendo V o volume atômico.

Assim, a polarização criada por Jn interage com o momento Jm, resultando em hamiltoniano de interação do tipo

$$H_{mm} = -\frac{9 z^2}{4} \cdot \frac{T^2 (g-1)^2}{V^2 E_F} \cdot F(2K_F R_{mn}) \vec{j}_m \cdot \vec{j}_n \quad (9)$$

Desta forma o Hamiltoniano de interação de troca indireta via eletrons de condução pode ser escrito como

$$H_{TR} = -\sum_{m>n} J_{mn} J_{m} \cdot J_{n}$$
(10)

note-se que a natureza de J_{mn} que depende de f(x) é

longo alcance
 oscilatória

Estas duas propriedades deste mecanismo de interação são fundamentais para a compreensão do magnetismo das terras raras.

Medidas de energias de ondas de spin em Tb ferromagnético feitas por Møller and Haumann⁽⁷⁾ e analisadas por Stringfellow e Windsor⁽⁷⁾ em base a parâmetros de troca interlineares que acoplam um átomo central com uma linha de átomos paralelos ao eixo-c, e ajustados adequadamente mostram um comportamento oscilatório esperado pela forma da fu<u>n</u> ção F(x). Veja figura 2.

$$J(\vec{r}) = J_0 \frac{\text{senx-x cosx}}{x^4}$$

- 11 -



Fig.2.- Valores dos parámetros interlineares para lineas de atomos sobre a mesma sub-rede como atomo central (curva A), eoutra sub-rede (cur va B). As curvas são os melhores "fittings" dos dados de Møller sobre uma interação RKKY para uma superficie de Ferni esférica.

1.4b Estruturas Magnéticas

A variedade de estruturas magnéticas encontrada em monocristais de terras raras pesadas (Fig. 3) mediante técnica de difração neutronica foi o fato estimulante para o grande interesse no comportamento magnético delas. Em geral caracterizam-se por uma região ferromagnética em baixa tempe ratura passando a uma região paramagnética via estado antiferromagnético marcadamente periódico, exceção feita no Gd onde a transição e paraferromagnética.

O gadolinio tem a sua transição a 293K entrando na fase ferromagnética com os momentos magnéticos paralelos ao eixo hexagonal c, mantendo essa situação até 240K onde apresenta uma anomalia identificada com um desvio do momento magnético a partir do eixo-c: a natureza desta anomalia foi estudada por Graham⁽⁹⁾ e Corner, Roe e Taylor⁽¹⁰⁾ em b<u>a</u> se a medidas de torque e Cable e Wollan⁽¹¹⁾ usando a técnica de difração neutrônica. A figura 3 resume os resultados obse<u>r</u> vando-se que o desvio alcance o máximo de 65⁰ perto de 180K e logo diminue até 32⁰ em baixas temperaturas.

O Térbio, Dysprosio e Holmio na fase antiferromagnética apresentam uma estrutura espiral no plano basal com um ângulo de giro dos momentos magnéticos entre planos que varia com a temperatura. Fig. 3b. Assim para o Térbio en tre T_N = 220K e T_c = 217K varia entre 20. ^O e 16.5⁰⁽¹²⁾. No dysprosio entre T_N = 179K e T_c = 89K a variação de ϕ e 43^O até 26^O e no Holmio desde T_e = 132K até T_c = 20K o ângulo de giro varia entre 50^O e 34^{O(14)}.



Fig.4.- Dependencia térmica de ϕ_c . A curva contínua representa as medidas de Graham, e a cur va segmentada de Corner, Roe e Tavlor.



Fig.5.- Variação do vetor de onda τ com a temperatu ra. A magnitudo de τ , e o periodo, estão dados como função da temperatura reducida.



Fig.3.- Estruturas magnéticas das terras raras Fig.3.- Estruturas magnéticas das terras raras pesadas. A fase ferromagnética do Térbio e do Dysprosio é similar com os momentos magnéticos fixados no plano basal. No caso do Térbio o eixo de fácil magnetização é o eixo com $\mu = 9.0 \mu_B$ e no dysprosio o eixo com $\mu = 9.5 \mu_B$. O Holmio⁽¹⁴⁾ apresenta um tipo de ferromagnetismo helicoidal com uma peque na componente do momento ao longo de c e as componentes basais com um ângulo de giro constante na temperatura. $\mu_{\parallel}=1.7 \mu_B$ $e \mu_1 = 9.7 \mu_B$.

O Érbio Metálico (15) apresenta estrutura magnética mais complexa. Revela três regiões de ordem magnética dife rentes. Na fase antiferromagnética entre 85K e 19.6K apresen ta duas sub-fases oscilatório com a temperatura de re-ordem a 53K. Na fase acima de 53K as componentes dos momentos mag magnéticos são paralelos ao eixo hexagonal mas o valor do momento varia segundo uma lei senoidal (veja equação 17),as sim, esta estrutura é do tipo de Onda se Spin longitudinal estática com um período independente da temperatura igual а 7 planos atômicos. Abaixo de 53K , nasce uma componente do momento magnético basal que varia segundo uma espiral simples, formando uma sofisticada espiral complexa.

Finalmente abaixo dos 19.6K apresenta ferromagnerismo helicoidal com o período da espiral independente da temperatura. As componentes de $\vec{\mu}$ são: $\mu_{\parallel} = 7.9\mu_{\rm B}$ e μ =4.3 $\mu_{\rm B}$.

1.4c Natureza da Ordem Magnética

Evidentemente a natureza periódica dos momentos mag néticos deve ser atribuida a interação de troca indireta de Ruderman Kittel⁽⁶⁾ (eq. 10) onde a interação não pode ser re<u>s</u> tringida aos vizinhos mais próximos para obter a ordem helicoidal característica das terras raras.

Uma estrutura periódica⁽¹⁰⁾ pode-se descrever em termos de um vetor de onda q paralelo ao eixo hexagonal dando a periodicidade e um ângulo azimutal que dá a orientação do spin com respeito ao eixo c.

E conveniente definir a transformada de Fourier da integral de troca J_m e dos spins \vec{J}_n

- 14 -

$$\mathbf{J}(\vec{\mathbf{q}}) = \sum_{n} \mathbf{J}(\vec{\mathbf{R}}_{n} - \mathbf{R}_{n}) \exp \left[\mathbf{i} \vec{\mathbf{q}} \cdot (\vec{\mathbf{R}}_{n} - \vec{\mathbf{R}}_{n}) \right]$$
(11)

$$\mathbf{\vec{J}}_{\mathbf{q}}^{\dagger} = \mathbf{N}^{-1/2} \sum_{\mathbf{n}} \mathbf{\vec{J}}_{\mathbf{m}} = \mathbf{x}\mathbf{p}\sum_{\mathbf{q}} \mathbf{\vec{d}}(\mathbf{\vec{R}}_{\mathbf{m}}^{\dagger} - \mathbf{\vec{R}}_{\mathbf{n}})$$
(12)

onde N é o número de átomos no cristal. Assim a eq. 10 pode ser escrita como

$$H_{TR} = -\sum_{\vec{q}} J(\vec{q}) \vec{j}_{\vec{q}} \cdot \vec{j}_{\vec{q}}$$
(13)

O mínimo desta função obtem-se para um vetor de onda $\vec{q} = \vec{Q}$ **que faz** J(\vec{q}) máximo e segundo a eq. 11, o vetor $\vec{q} = -\vec{Q}$ tam**bém é u**m máximo. Nesta situação o spin \vec{J}_n poderá se escrever **como**

$$\vec{J}_{n} = N^{1/2} | \vec{J}_{Q} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{mn}) + \vec{J}_{Q} \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{mn}) |$$

οu

 $\vec{J}_{n} = \text{const } R_{e} \sum J_{Q} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{mn})$

Assumimos que um átomo acha-se na origem, logo

 $Jnx = A \cos{\left(\vec{Q}, \vec{R}_{n} + \alpha\right)}$ $Jny = B \cos{\left(\vec{Q}, \vec{R}_{n} + \beta\right)}$ $Jnz = C \cos{\left(\vec{Q}, \vec{R}_{n} + \gamma\right)}$

que representa uam ordem elíptica geral dos spins com vetor de onda d e que em condições particulares descrevem as diferentes estruturas magnéticas observadas nas terras raras. As sim, no caso de uma estrutura espiral simple, teremos: Jnx = s cos ¢_

Jny = s sen ϕ_n (15) $\phi_n = \vec{Q} \vec{R}_n = \frac{n \psi C}{2}$ Jnz = 0

que e caso de Holmic, Térbio e Dysprosio, na fase antiferromagnética.

Teremos uma estrutura espiral cônica na fase ferr<u>o</u> magnética no caso do Holmio e o Erbio, dada por:

> Jnx = s cos ϕ_n sen θ Jny = s sen ϕ_n sen θ (16) θ = cte Jnz = s cos θ

Se o ângulo θ com o eixo hexagonal é variável forma-se uma espiral complexa, caso do Erbio abaixo de 53K até 12.6K.

Finalmente o caso extremamente não usual chamada: Longitudinal de onda de spin estática que é o caso do Er ac<u>i</u> ma de 53K até 85K

Jnx = Jny = 0(17) $Jnz = S \cos \phi_n$

Desta forma, a questão básica, sobre a periodicida de das estruturas magnéticas é entendida em função de $J(\vec{q})$, mas na realidade os tipos particulares de fases magnéticas e sua transformações só podem ser entendidas sob um modelo básico que inclua outros tipos de interações magnéticas no Hamiltoniano do Sistema⁽¹⁶⁾

$$H = H + H + H$$
(18)
ex cc ms

onde a primeira contribuição é a interação de troca indireta

descrita em 1.4a.

A segunda contribuição é a energia de anisotropia magneto cristalina da rede espacial não deformada que é resultado de interação com o campo cristalino descrito em 1.3. (eq. 6) e que tem a simetria da rede iônica.

Finalmente a contribuição H_{ms} vem dos efeitos magn<u>e</u> tostritivos que surgem da modulação dos "splittings" de campo cristalino pelo tensor da deformação e_{ij}

$$H_{ms} = H_{ps} + H_{me}$$
(19)

Em forma mais ampla o Hamiltoniano magnetoelástico vem da modulação, não somente da energia de um ion mas também da energia de dois ions pelas deformações. Esta interdependência única nas deformações pode-se escrever

$$H_{m} = \left(\frac{\partial H_{cc}}{\partial \epsilon_{ij}} + \frac{\partial H_{TR}}{\partial \epsilon_{ij}} + \frac{\partial H_{dipdip}}{\partial \epsilon_{ij}} + \dots\right) \epsilon_{ij}$$
(20)

onde não são tomados em conta os termos da mais alta ordem em ε_{ij} , nem os termos em ω_{ij} no caso da magnetistrição estática. As deformações de rotação ω_{ij} (eq. II-S) estão defini-. dos em 2.1.

Assim pode-se escrever

$$H = H I + H II$$
(21)

a forma destes Hamiltonianos deixa-se para a secção 2.3.

A contribuição elástica tem a consistência de termo aditivo elástico e o Hamiltoniano magnetoelástico que vem da dependência dos sistemas de spin e elástico.

1.4d Anisotropia Magnética

Foi dito que as estruturas periódicas são devidas à interação de troca entre spins magnéticos no cristal: pela sua forma ela é isotrópica de maneira que não determina a di reção de alinhamento dos spins com respeito aos eixos crista lográficos. A energia de anisotropia é em grande parte causa dora de uma forma específica de estrutura, a direção dos spins é fortemente dependente desta energia, que é perturbação significante sobre a energia de troca.

As contribuições a energia de anisotropia vem de fontes de interação de um ion ou multi-ion das quais a parte dominante é a anisotropia magnetocristalina que vem da interação dos grandes momentos multipolares da nuvem de carga 4f · (eq. 2) de um ion com o campo cristalino de simetria hexagonal da rede não deformada.

Embora, seja o caso geral, tem a sua excessão no Gadolínio onde o estado fundamental S (L=O) leva a uma distribuição de carga simétrica, conseguintemente o momento qu<u>a</u> drupolar nulo, assim a interação coulombiana com o campo cri<u>s</u> talino é nula.

Neste caso a forma de anisotropia dominante vem de forma de interação multi-ion tal como troca anisotrópica, d<u>i</u> polo-dipolo. Assim escreveremos como o Hamiltoniano de Anis<u>o</u> tropia de um ion somente aquele pelo potencial de Campo Cri<u>s</u> talino:

 $\hat{H}_{cc} = D\hat{Q}_{2}^{0}(J) + E\hat{Q}_{4}^{0}(J) + F\hat{Q}_{6}^{0}(J) + G\hat{Q}_{6}^{6}(J)$ (22)

com os operadores $Q_0^m(J)$ dados em 1.3.

As constantes de Anisotropia D, E e F são axiais e a constante G é basal.

É sugerida que a origem microscópica da anisotro pia axial esteja na forma da distribuição de carga da camada 4f de eletrons. Assim por exemplo no caso do térbio, Dysprozim e Holmio é elipsoidal alongada na direção de \vec{J} e no caso do Érbio é elipsoidal achatada. Os primeiros tem a constante de anisotropia D positiva, ou seja preferença pelos momentos

- 18 -

no plano basal, e o Érbio tem D < O ou preferença pelos momentos ao longo do eixo hexagonal; em ambos casos a extensão da distribuição de carga está no plano basal.

Se todas as constantes de anisotropia para axial são negativas a direção facial do spin e o eixo c⁽¹⁸⁾, mas se todos são negativos, a direção de spin não é necessaria mente ao longo de c nem no plano basal, mas possivelmente s<u>e</u> ja entre as duas direções, como e o caso do Térbio, Er e o Holmio na fase A-F. O primeiro caso é do Dysprosio também na fase A-F. (veja tabela 2)

A anisotropia basal é observada somente quando exis te um momento magnético líquido apreciável no plano basal,ela decresce com o decréscimo da mganetização até que na fase A-F é quase desprezível, contrariamente ao observado com a anisotropia axial que existe em todas as temperaturas.

A dependência térmica do ângulo de giro nas estruturas periódicas não é bem explicada. Miwa e Yosida⁽¹³⁾ consideram como fonte de mudança no ângulo de giro as interações multipolares diretas entre ions, um cálculo sobre a interação quadrupolar leva a mudanças muito pequeno comparadas com as observadas experimentalmente, mas não discartam a po<u>s</u> sibilidade de que a interação indireta possa levar a concordância melhor.

Embora a energia de anisotropia seja fundamentalno estabelecimento de uma estrutura magnética particular, as transições entre fases magnéticas observadas são explicadas, como no caso do Dysprosio e o térbio, em base à energia magn<u>e</u> tostritiva.

CAPÍTULO II

2. TEORIA

2.1 Constantes Elásticas - Teoria Clássica da Elasticidade

Vamos adotar a teoria clássica da elasticidade⁽¹⁹⁾ para o estudo das constantes elásticas, sobre a base de nosso estudo experimental, onde as frequências das ondas ultrasônicas utilizadas comportam-se na propagação como num meio contínuo. A frequência de corte, acima da qual fenômenos de dispersão poderiam ocorrer, acha-se duas ordens de grandezas superiores ao espectro de frequências utilizadas.

Postulados:

1 - Os cristais considerados são perfeitamente elásticos, ou seja, as deformações são univocamente pelas tensões aplicadas e vice versa. Fenômenos de histereses, relaxação, são eliminados, implicando uma perfeita reversibilidade das tensões e deformações.

2 - Admite-se uma relação linear entre tensões e deformações.

Esta lei puramente experimental foi formulada por Hooke em 1678, e as suas consequências matemáticas que serão vistas adiante são verificadas experimentalmente pela propagação de ondas sonoras em sólidos.

Antes de formular a relação tensão-de formação adm<u>i</u> tida no postulado 2, <u>definamos matematicamente</u> os tensores de tensão e deformação.

Para definir o tensor de deformação devemos fazer algumas considerações. Seja um corpo físico deformável e um ponto arbitrário especificado pelo vetor $\vec{r} = x_1 \vec{e}_1 + x_2 \vec{e}_2 + x_3 \vec{e}_3 \text{ com}$ respeito a um sistema de coordenadas fixas. Vamos estabelecer um campo de deformação pelo vetor deslocamento $\vec{u} = u_1 \vec{e}_1 + u_2 \vec{e}_2 + u_3 \vec{e}_3$ que dá a posição do ponto depois da deformação $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{u}$.

Neste ponto é importante notar que estamos interes

- 20 -

sados em resolver o tensor de deformação de segunda ordem em sua forma simétrica e antisimétrica.

Então, dado o estado de deformação, assumimos que o deslocamento de qualquer ponto a partir de sua posição or<u>i</u> ginal é uma função contínua diferenciável de suas coordena das originais

$$u = u(r) = u_1(x_i)e_1 + u_2(x_i)e_2 + u_3(x_i)e_3$$
 (1)

assim podemos escrever

$$du_{i} = \sum_{j=1}^{3} \frac{\partial u_{i}}{\partial r_{j}} dx_{j} = 1,2,3 \qquad (2)$$

e também

$$\kappa_{i}^{*} = \left(\delta_{ij}^{*} \epsilon_{ij} \right)$$

$$\epsilon_{ij} = \frac{\partial u_{i}}{\partial x_{j}}$$
(3)

on de

Passando das coordenadas cartesiana x_j as novas coordenadas $x_j = x_j + u_j$ na equação (2), é fácil provar que os ε_{ij} constituem um tensor ortogonal de segunda ordem. Chama-se tensor de deslocamento relativo. Assim pode-se escrever

ε ₁₁ ε ₂₁	ε ₁₂ έ ₂₂	ε ₁₃ ε ₂₃	=	ε ₁₁ ε ₁₂	ε ₁₂ ε ₂₂	ε ₁₃ ε ₂₃	+	Ο ^ω 21	-ω ₂₁ 0	ω ^ω 13 -ω ₃₂
ε 31	ε 32	ε ₃₃		ε ₁₃	ε ₂₃	ε 33		-ω ₁₃	^ω 3 2	C

onde os e_{ij} são as componentes do tensor de formação simétrico (small strain) definidos como:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{\partial} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right)$$
(4)

que descreve uma deformação pura (sem rotacional). As componentes w_{ij} do tensor de deformação antis<u>i</u> métrico estão definidos

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right)$$
(5)

e são componente do vetor

 $\dot{\omega} = \omega_{32}\dot{e}_{1} + \omega_{13}\dot{e}_{2} + \omega_{21}\dot{e}_{3}$

tal que:

$$\omega = \operatorname{rot} \vec{u}(\vec{r}) \tag{6}$$

e assim o tensor ω_{ij} caracteriza uma rotação pura do volume em questão, e é importante sua consideração na descrição de fenômenos dinâmicos magnetoelásticos como é sustentado por vários autores.

Para definir o tensor de tensão, consideramos uma área cuja normal tem a direção j e uma força aplicada nesta área na direção i. Assim define-se o tensor de tensão σ_{ij} s<u>e</u> gundo

 $F_i = \oint \sigma_{ij} dS_1$

entre o tensor de deformação e o tensor de tensão formulamos uma relação linear, tal que:

 $\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}$

Os coeficientes C_{ijkl} são chamados "constantes elásticas" e constituem originalmente um tensor de quarto ordem com 81 elementos. Propriedade de Simetria de σ_{ij} e ε_{kl} diminuem a 36 os coeficientes independentes, os quais podemos passar a uma notação matricial, segundo:

 $11 \rightarrow 1 \quad 23, 32 \rightarrow 4$ $22 \rightarrow 2 \quad 13, 31 \rightarrow 5$ $33 \rightarrow 3 \quad 12, 21 \rightarrow 6$

Como a densidade de energia de um campo de deformação está

definida como:

 $dF_{\ell} = \sigma_{ij} d\epsilon_{ij}$

em função das constantes elásticas

$$dF_{\ell} = c_{ijkl} \epsilon_{k\ell} d\epsilon_{ij}$$

Se o processo de deformação é isotérmico (na realidade é adi<u>a</u> bática) e irreversível, então o incremento da energia dE_e será igual ao incremento da energia livre F ou seja

dF = dE - Tos - soT = dE (8)

Assim a energia elástica do cristal será:

$$F_{e} = \frac{1}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}$$
(9)

e este fato diminue o número de coeficientes matriciais de 36 a 21, que é o número de constantes elásticas para o sist<u>e</u> ma cristalino triclínico de mais baixa simetria. Assim, considerações de simetria do sistema elástico, eventualmente diminuiram, o número de constantes elásticas independentes.

Em particular para uma estrutura hexagonal o número de constantes elásticas independentes são cinco: C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{12} , C_{13} , tal que a matriz tem a forma seguinte:

C 11	C 12	с ₁₃	0	0	0	
C 12	C 11	с 13	0	0	0	
^C 12	C 12	с ₁₃	0	0	0	(10)
Ο	0	0	C ₄₄	0	0	
0	0	0	0	C ₄₄	0	
Ο	0	0	0	0	C _{ee}	

onde

- 23 -

$$C_{66} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$$

2.16 - Ondas Elásticas em Cristais - Equações de Movimento

Consideremos um meio elástico deformável de densidade de massa p, e considerando as forças que atuam neste m<u>e</u> io temos:

$$\rho \ddot{u}_{i} = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_{k}}$$
(11)

onde u_i está definida em 21a e a parte da direita é a força componente da resultante das tensões internas por unidade de volume e segundo a equação 7 podemos escrever:

$$\rho \ddot{u}_{i} = c_{iklm} \frac{\partial \varepsilon_{lm}}{\partial x_{k}}$$

usamos a definição de tensor de deformação simétrica, equação 4, obtemos:

$$\rho \ddot{u}_{i} = C_{iklm} \qquad \frac{\partial^{2} u_{m}}{\partial x_{k} \partial x_{l}} \qquad (12)$$

que determina a propagação de ondas elásticas no meio deformável. Esta equação de movimento supõe soluções de tipo oscilatório, e assim vamos admitir que as deformações u são devidas à propagação de uma onda elástica monocromática do tipo:

$$u = u e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$$
(13)

onde a direção de propagação é dada pelo vetor $\vec{k}(k_1, k_2, k_3)$ normal aos planos de fase constante. Assim se \vec{n} é normal aos frente de onda, podemos escrever:

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{n} = \frac{\omega}{v} \vec{n}$$

- 24 -

Note-se que o vetor deslocamento \vec{u} não é necessariamente paralelo a \vec{k} .

Introduzindo a equação 13 na equação 12, obtemos:

$$(\rho\omega^{2}\delta_{im} - C_{iklm} k_{k} k_{l})u_{m} = 0 \qquad (14)$$

que é um sistema de equações lineares homogêneo, cujas soluções não triviais são obtidas do determinante:

$$\left|C_{iklm} n_{k} n_{l} - \rho v^{2} \delta_{im}\right| = 0 \qquad (15)$$

A aplicação da solução a uma estrutura hexagonal leva o cu<u>i</u>dado para tomar em conta a direção de propagação da onda (v<u>a</u> lores de n_k) e a forma da matriz associada ao tensor C_{ijkl} .



Supomos a propagação no eixo-a ou |100| na estrut<u>u</u> ra, então teremos: n₁ = 1 n₂ = n₃ = 0 e o determinante pode--se escrever:



e de acordo com a matriz (10), os únicos elementos não zeros são os diagonais, assim as soluções são:



Assim, já teríamos determinados três des cinco constantes elás ticas. Se fazemos propagar uma onda ao longo do eixo bou |010|, a equivalência cristalográfica com o eixo |100| caria soluções iguais às achadas anteriormente.

Suponhamos soluções a propagação de uma onda ao longo do eixo hexagonal [001], então:



com todos os elementos fora da diagonal iguais a zero, assim, as soluções são:

Observe-se que as direções do vetor da polarização p são determinados da equação de auto vetores (15) e assim são determinados os modos de propagação.

Para determinar a constante C₁₃, fazemos propagar uma onda numa direção "arbitrária" no plano (100), determin<u>a</u> da pelo ângulo a partir do eixo hexagonal. Então teremos:

 $n_1 = 0$ $n_2 = sen\theta$ $n_3 = cos\theta$

$$\begin{bmatrix} C_{66} \sin^2 \theta + C_{44} \cos^2 \theta - \int v^2 & 0 & 0 \\ 0 & C_{22} \sin^2 \theta + C_{44} \cos^2 \theta - \int v^2 & (C_{44} + C_{13}) \sin \theta \cos \theta \\ 0 & (C_{44} + C_{13}) \sin \theta \cos \theta & C_{44} \sin^2 \theta + C_{33} \cos^2 \theta - \int v^2 \end{bmatrix} = 00$$

Se fazemos $\Theta = 45^{\circ}$, obteremos as soluções

a)
$$fv^2 = \frac{1}{4} (C_{11} + C_{33} + 2C_{44}) + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{4} (C_{11} - C_{33})^2 + (C_{13} + C_{44})^2 \right]^{1/2}$$
(20)

(polarizada quasi longitudinalmente)

b)
$$fv^2 = \frac{1}{4} (C_{11} + C_{33} + 2C_{44}) - \frac{1}{2} \left| \frac{1}{4} (C_{11} - C_{33})^2 - (C_{13} + C_{44})^2 \right|^{1/2}$$

(21)

(polarizada quasi transversalmente)

c) $fv^2 = \frac{1}{2}(C_{44} + C_{66})$

(polarizada ao longo de |100|)

Assim foram determinadas as cinco constantes elásticas do sistema hexagonal.

O fato importante a ser notado é a de degeneração nas velocidades das ondas transversais ou em outros termos a ambiguidade na determinação das constantes elásticas C_{44} , C_{66} . Vários autores levantam esta degenerescência para a observação de importante propriedades magnétoelásticas dinâmicas, com a inclusão da parte rotacional da deformação de deslocamento relativo (eq. 5).

Os resultados anteriores serão utilizados na dete<u>r</u> minação das constantes elásticas experimentalmente.

2.2 Atenuação ultrasônica nas terras raras

Uma onda elástica propagando-se num sólido deformável,perde parte de sua energia, devido a fatores diversos, durante a propagação. Esta perda é proporcional a densidade de energia associada a onda inicialmente multiplicada por um fator que chamamos "atenuação". Em forma geral define-se matematicamente conside rando uma onda deformável plana (eq. 13) na qual considera mos a parte imaginária do vetor de onda k:

$$\vec{k} = \vec{k}_1 - i\alpha$$

que introduzindo na equação (13) podemos determinar o α como:

$$\alpha = \frac{1}{x_2 - x_1} \cdot \ell_n(\frac{U(x_2)}{U(x_1)})$$

e como razão de dois amplitudes pode ser expressadas em dec<u>í</u> bel ou nepers, podemos escrever

so
$$\log(\frac{\sigma(x_1)}{\sigma(x_2)})$$
 |dB| (22.a)
 $\log_e(\frac{\sigma(x_1)}{\sigma(x_2)})$ |nepers| (22.b)

finalmente a atenuação escreve-se com:

 $\alpha = \frac{1}{x_2^{-}x_1} \cdot \text{so} \log_{10}\left(\frac{\sigma(x_1)}{\sigma(x_2)}\right) \quad |db/\text{longitude}| \quad (23.a).$ $\alpha = \frac{1}{x_2^{-}x_1} \cdot \ln\left(\frac{\sigma(x_1)}{\sigma(x_2)}\right) \quad |\text{nepers/longitude}| \quad (23.b)$

O postulado da teria clássica de elasticidade evita drasticamente fenômenos de histerese, relaxação, amortecimento, etc... A perfeita elasticidade do meio leva a reversibilidade da deformação, isto matematicamente é expressa do na linearidade da relação tensão-deformação. Assim, no caso da propagação de uma onda de som num cristal, e para ca da eixo de vibração a transmissão de energia é total. Termodinamicamente um processo é reversível se a velocidade com que se alcança um estado de equilíbrio depois da deformação e infinitamente grande, mas, na realidade estas velocidades são finitas e o meio não está em equilibrio a cada instante, em consequência, existirão nele, mecanismos que levam-o ao equi líbrio. Estes processos que fazem o movimento ser irreversível, manifestam-se na perda de energia associada a onda mec<u>â</u> nica. Matematicamente quebra-se a linearidade da relação(7) e experimentalmente pode-se detetar efeitos elásticos não l<u>i</u> neares sobre as constantes elásticas⁽²⁰⁾ e também atenuação ultrasônica.

Truell, Elbaum e Chick⁽²¹⁾ enumeram uma série de mecanismos de interação entre as ondas de deformação e algumas propriedades de sólidos, que levam a explicação de alguns casos de atenuação ultrasônica. No caso das terras raras pesadas Lüthi, Moran e Pollina^(22,23,24) tem estudado ex perimentalmente o comportamento do som perto - das transições de fase magnéticas, tanto a velocidade crítica como as mudan ças de atenuação, observando que embora o comportamento da velocidade crítica seja uniforme para todos os materiais, a atenuação mostra um comportamento variado. Os resultados obti dos são razoavelmente explicados pela teoria de Laramore, Ka danoff e Kawasaki que prevê para a atenuação ultrasônica na transição de fase magnética a relação

α « C ω² τ_

onde ω é a frequência da onda Τ o tempo de relaxação de spin c e C a parte magnética do calor específico.

Lüthi e Pollina apontam que o mecanismo de acoplamento spin-fonon responsável pela atenuação crítica é de dois tipos: a) acoplamento magnetostritivo linear que vem da parte da magnetostrição de um ion (spin-órbita) e b) acoplamento magnetostritivo de volume que vem da parte que corresponde a dois ions (exchánge). Assim, como se ve nos resultados desta tese, nas transições de fase magnéticas, as ondas longitudinais propagando-se ao longo de eixos de simetria mos tram picos de atenuação que são associados ao segundo meca-

- 29 -

nismo, no entanto na mesma situação as ondas transversais não sofrem a atenuação apreciável. Fisicamente isto significa que a mudança em longitude do vetor que une dois pontos de rede é de primeira ordem em ϵ_{ij} para uma onda longitudinal, mas para uma onda transversal é da segunda ordem.

Mas, existem casos, como o pico de atenuação para ondas transversais ao longo do eixo-c no Holmio e Erbio que podem ser causa de que o mecanismo magnetostritivo linear tam bém seja forte.

Dutro mecanismo de acoplamento spin-fonon para explicar o fenômeno de atenuação na região helicoidal das te<u>r</u> ras raras pesadas é proposta por Tachiki, Levy, Kagiwada e Lee⁽²⁶⁾. Segundo este mecanismo as ondas ultrasônicas são ac<u>o</u> pladas aos spins através da interação da qual depende o ângulo de giro na estrutura, com o campo de deformação da onda.

Quando a rede espacial é deformada pela onda, um gradiente de pressão entre dois spins varia periodicamente com a frequência da onda. Durante a compressão o ângulo de <u>gi</u> ro entre os dois spins é incrementado ⁽²²⁾, e na descompressão é fechado passando por um estado de equilíbric. Supõe-se que o mecanismo não é adiabático, os spins não seguem instantane<u>a</u> mente o movimento da onda, e alcançam uma configuração de equilíbrio num tempo característico ou tempo de relaxação de spin.

A energia de troca (eqs. I.13) dependem do vetor \vec{q} e consequentemente é perturbada. Se consideramos o estado de equilíbrio, aquele já deformado pela interação de troca ou es tado de deformação estática, a energia de troca⁽¹⁶⁾, pode-se expandir em função das deformações, ϵ_{ij} e o vetor \vec{q} que dá o desvio a partir do equilíbrio q

$$E_{TR} = \langle H_{TR} \rangle = -N \bar{J}^2 |J(q) \operatorname{sen} \theta + J(0) \cos \theta |$$

onde o ângulo θ é o azimutal

$$E_{TR} = \sum_{\substack{i=j \\ i=j}}^{\partial E_{TR}} \varepsilon_{ij} + \frac{\partial E_{TR}}{\partial q} + \frac{\partial^2 E_{TR}}{\partial q^2} q^2 + \frac{1}{2} \frac{\sum_{\substack{i=j \\ i=j}}^{\partial E_{ij}} \varepsilon_{ij}}{\sum_{\substack{i=j \\ k,l}}^{\partial 2E_{TR}} \frac{\partial^2 E_{TR}}{\partial \varepsilon_{ij}^{\partial \varepsilon} \times i}} \cdot \varepsilon_{ij} \varepsilon_{\chi l} + \sum_{\substack{i=j \\ i=j}}^{\partial 2E_{TR}} \frac{\partial^2 E_{TR}}{\partial \varepsilon_{ij}^{\partial q}} \cdot q \cdot \varepsilon_{ij}$$

Além disso supõe-se um comportamento exponencial do vetor q para alcançar o equilíbrio, assim:

sob esta base a atenuação pode-se calcular segundo:

$$\alpha = \frac{1}{vw} \frac{dw}{dt}$$

onde v é a velocidade de grupo da onda e w é densidade de energia ultrasônica dada por

$$w = \frac{1}{2} \rho \omega^2 u_0$$

sendo ρ a densidade do cristal, ω a frequência da onda e u α sua amplitude.

A dissipação de energia <u>dw</u> é igual a variação dt temporal da energia de troca com sinal negativo

$$\frac{dw}{dt} = - \frac{dt}{TR}$$

aplicando ao caso de uma onda longitudinal propagando-se ao longo do eixo c, este mecanismo conduz a:

$$\alpha_{\ell} = \frac{NJ^2}{\rho v_{\ell}^3} \frac{\frac{\partial^2 J(q)}{\partial q \partial \varepsilon_{zz}}}{\frac{\partial^2 J(q)}{\partial q^2}} \frac{2}{1+\omega^2 \tau}$$

e para uma onda transversal:

$$\alpha_{t} = \frac{N \cdot \tau^{2} \omega}{\partial \rho^{2} v_{t}^{5}} \qquad \frac{\frac{\partial^{3} J(q)}{\partial q \partial \varepsilon_{xz}^{2}}}{\frac{\partial^{2} J(q)}{\partial q^{2}}} \qquad \frac{\tau \omega^{2}}{1 + 4 \tau^{2} \omega^{2}}$$

- 31 -

Ambos resultados são válidos para uma estrutura em espiral. Deixando de lado a parte dependente da frequência, qualitativamente e concordância com a experiência, pois como são de dependência sobre a constante elástica α_{ℓ} observará comportamento crítico nas transições enquanto com α_{t} não acontece isto, e ainda mais, a magnitude é menor, pois depen de do termo de terceira ordem na expansão de E_{TR}.

A aplicação destas relações na parte dependente de ω_ρτ é bem sucedida para o Ho, como indicam Lee e Levy⁽²⁷⁾.

2.3 Magnetostrição - Efeito Térmico Anomalo

As distorções geométricas num material magnético (magnetostrições), seja pela aplicação de um campo magnético externo (magnetostrição gigante) ou expontaneamente (efeito térmico anômalo) nas fases ordenadas do material, podem ser estudadas analisando as contribuições H_{cc}, H_e e H_{me} (eqs. I-18 e I-19) ao Hamiltoniano não perturbado do sistema. Assim como Hamiltoniano de ordem zero, podem ser considerados H_{TR} e H_c (Zeeman).

Os Hamiltonianos de anisotropia e magnetoelásticos serão tomados como perturbações em primeira ordem, no entan to o Hamiltoniano elástico será considerado como termo aditi vo na sua forma clássica associado as componentes simétricas do strain eq. II.9.

Num tratamento normal de magnetostrição estática ^(21,24) a energia livre de Helmholtz é usada, desprezando--se as pequenas deformações devidas a pressão atmosférica.A<u>s</u> sim, o potencial termodinâmico de Helmholtz pode ser escrito como

$$F = F_{m} + E_{c} + \langle H_{z} \rangle + \langle H_{me} \rangle$$
 (1)

onde F é a energia magnética não perturbada do sistema. de spins,

No estado de equilíbrio do sistema a energia livre de Helmholtz será mínima, e assim os strains de equilíbrio

- 32 -
podem ser calculadas.

Energia Elástica.-

A forma da energia elástica que depende dos seis strains cartesianos ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{z} , ε_{xy} , ε_{yz} , é dada pela equa ção

$$F_{B} = \frac{1}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}$$

os seis strains cartesianos ε_{ij} formam uma base para a representação redutível de dimensão seis do grupo de ponto 6/mmn das terras raras. Esta representação pode-se reduzir em duas representações unidimensionais T_α e duas representações bidimensionais T_γ e T_ε cujas funções base são:

$\varepsilon_1^{\alpha} = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$	
$\varepsilon_2^{\alpha} = 3\varepsilon_{zz} - \varepsilon^{\alpha,1}$	
$\varepsilon_1^{\gamma} = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$	$\varepsilon_1^{\varepsilon} = 2 \varepsilon_{yz}$
$\varepsilon_2^{\Upsilon} = 2\varepsilon_{xy}$	$\varepsilon_{\partial}^{\varepsilon} = 2\varepsilon_{\times z}$

(2)

Estas funções base são tomadas por Doncho⁽²⁶⁾ e d<u>i</u> ferem por um fator constante daquelas tomadas por Callen e Callen⁽²⁹⁾. Assim o termo de energia do sistema elástico pode ser expressado como segue:

$$E_{e} = \frac{1}{2} C_{1}^{\alpha} (\epsilon_{1}^{\alpha})^{2} + C_{12}^{\alpha} \epsilon_{1}^{\alpha} \epsilon_{2}^{\alpha} + \frac{1}{2} C_{2}^{\alpha} (\epsilon_{1}^{\alpha})^{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} C_{2}^{\alpha} (\epsilon_{1}^{\alpha})^{2} + \frac{1}{2} C_{2}$$

onde C^T são as constantes elásticas isotérmicas relacionadas as cinco constantes elásticas cartesianas independentes, segundo:

$$C_{1} = 2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13} / 9$$

$$C_{2} = C_{11} + 2C_{33} + C_{12} - 4C_{13} / 18$$

$$C_{12} = -C_{11} + C_{33} - C_{12} + C_{13} / 9$$

$$C^{\gamma} = 2(C_{11} - C_{12}) = C_{66}$$

$$c^{\varepsilon} = C_{44}$$

2.3a Hamiltoniano Magnetoelástico de um ion.-

A origem de H_{me}^{I} (Eqs. I-20 e I-21) está na dependência do Hamiltoniano de anisotropia magnetocristalina sobre os strains. Cada termo do Hamiltoniano de anisotropia que depende de l=2,4,6 será modulado pela deformação, assim em forma geral escrever-se

 $H_{me}^{I} = H_{me}^{I,2} + H_{me}^{I,4} + H_{me}^{I,6}$

onde

$$H_{m}^{I,2} = -|B_{1}^{\alpha,2}\varepsilon_{1}^{\alpha} + B_{2}^{\alpha,2}\varepsilon_{2}^{\alpha}|Q_{2}^{\circ} +$$

$$- B^{\gamma,2} |\varepsilon_{1}^{\gamma}Q_{22}^{+} + \varepsilon_{2}^{\gamma}Q_{22}^{-}| +$$

$$- B^{\varepsilon,2} |\varepsilon_{1}^{\varepsilon}Q_{21}^{-} + \varepsilon_{2}^{\varepsilon}Q_{21}^{+}| +$$

$$+ \sqrt{6} |\omega_{13}Q_{21}^{+} + \omega_{2j}Q_{21}^{-}|P_{2}^{\circ} +$$

$$+ (\text{termos de ordem mais alta em } \varepsilon_{1j}^{\circ} e$$

As contribuições H^{I,4} e H_{me} e H_{me}

 ω_{ii}).

No caso da magnetostrição estática (H=O) considerando-se somente os termos lineares na deformação e bilineares no momento magnético, desaparecendo aqueles dependentes do tensor de rotação. Do caso dinâmico (F ± O) a degenerência das eqs. II.17a e II.17c e levantada com a inclusão do Hamiltoniano magnetoelástico rotacional.

2.3b Hamiltoniano magnetoelástico multi-ion.-

O hamiltoniano magnetoelástico multi-ion, tem a sua origem na modulação pelo strain das energia de interação de vários ions, como ser, troca isotrópica, anisotrópica, d<u>i</u> polar, etc. das quais a primeira é a dominante.

A forma de H^{II}, linear na deformação é independente da parte rotacional, para o i-ésimo ion interagindo com o j-ésimo ion é:

$$H_{me}^{II}(i) = -\sum_{j} |D_{1ij}^{\alpha,0} \epsilon_{1}^{\alpha} + D_{2ij}^{\alpha,0} \epsilon_{2}^{\alpha}| \vec{j}_{i} \cdot \vec{j}_{j} +$$

$$-\sum_{j} |D_{1ij}^{\alpha,2} \epsilon_{1}^{\alpha} + D_{2ij}^{\alpha,2} \epsilon_{2}^{\alpha}| |3J_{iz}^{J}_{jz}^{-\vec{j}} \cdot \vec{j}_{j}| +$$

$$-\sum_{j} |D_{ij}^{\gamma,2}| \epsilon_{1}^{\gamma} (J_{ix}^{J}_{jy}^{-J}_{iy}^{J}_{jx}^{J}) + \epsilon_{2}^{\gamma} (J_{ix}^{J}_{iy}^{+J}_{iy}^{+J}_{iy}^{J}_{ix}^{J})|$$

$$-\sum_{i} |D_{ij}^{\epsilon,z}| \epsilon_{1}^{\epsilon} (J_{iy}^{J}_{iz}^{-J}_{iz}^{-J}_{iz}^{J}_{iy}^{J}) - \epsilon_{2}^{\epsilon} (J_{ix}^{J}_{iz}^{+J}_{iz}^{+J}_{iz}^{J}_{ix}^{J})|$$

onde os D_{ij} são constantes fenomenológicos de acoplamento magnetoelástico para dois ions, a forma deles é similar à H^{I,2}(29) me

A aproximação de campo molecular pode ser aplicada da mesma forma que é aplicada a interação de troca:

$$\sum_{j} D_{ij}^{\mathsf{T}} \overline{\mathbf{j}}_{i} \cdot \overline{\mathbf{j}}_{j} = \overline{\mathbf{j}}_{i} \cdot \sum_{j} D_{ij}^{\mathsf{T}} \langle \overline{\mathbf{j}}_{j} \rangle = \mathbf{c}_{1}^{\mathsf{T}} \langle \overline{\mathbf{j}}_{i} \cdot \overline{\mathbf{c}} \rangle$$

Assim pode-se escrever:

- 35 -

$$H_{me}^{II}(i) = |G_{1}^{\alpha,0}\varepsilon_{1}^{\alpha} + G_{2}^{\alpha,0}\varepsilon_{2}^{\alpha}| J_{i} \cdot \sigma + |G_{1}^{\alpha,2}\varepsilon_{1}^{\alpha} + G_{2}^{\alpha,2}\varepsilon_{2}^{\alpha}| |3J_{iz}\sigma_{z} - J_{i} \cdot \sigma| + |G_{1}^{\gamma,2}||\varepsilon_{1}^{\gamma}(J_{ix}\sigma_{x}^{-J}J_{iy}\sigma_{y}) + \varepsilon_{2}^{\gamma}(J_{ix}\sigma_{y}^{+J}J_{iy}\sigma_{y})| + G_{1}^{\varepsilon,2}|\varepsilon_{1}^{\varepsilon}(J_{ix}\sigma_{z}^{+J}J_{iz}\sigma_{y}) + \varepsilon_{2}^{\varepsilon}(J_{ix}\sigma_{z}^{+J}J_{iz}\sigma_{x})|$$

Com as restrições próprias da aproximação do campomolecular.

Agora que são definidos os hamiltonianos dependentes da deformação, pode-se minimizar a energia livre (eq. III.1) com respeito as deformações e obtem-se os $\vec{\epsilon}_i^T$ de equilíbrio:

 $\overline{\epsilon}_{1}^{\alpha} = 2\lambda_{1}^{\alpha,0} + \lambda_{2}^{\alpha,0} + \frac{1}{3} (2\lambda_{1}^{\alpha,2} + \lambda_{2}^{\alpha,2}) (3\cos^{2}\theta - 1)$ $\overline{\epsilon}_{2}^{\alpha} = 2\lambda_{2}^{\alpha,0} - 2\lambda_{1}^{\alpha,0} + \frac{2}{3} (\lambda_{2}^{\alpha,2} - \lambda_{\alpha}^{\alpha,2}) (3\cos^{2}\theta - 1)$ $\overline{\epsilon}_{1}^{\gamma} = \lambda^{\gamma,2} \sin^{2}\theta \cos^{2}\phi$ $\overline{\epsilon}_{2}^{\gamma} = \lambda^{\gamma,2} \sin^{2}\theta \sin^{2}\phi$ $\overline{\epsilon}_{1}^{\gamma} = \lambda^{\epsilon,2} \sin^{2}\theta \sin^{2}\phi$ $\overline{\epsilon}_{2}^{\epsilon} = \lambda^{\epsilon,2} \sin^{2}\theta \cos^{2}\phi$ $\overline{\epsilon}_{2}^{\epsilon} = \lambda^{\epsilon,2} \sin^{2}\theta \cos^{2}\phi$

onde as constantes magnetoelásticas λ_{ij}^{T} absorvem as constantes B_{i}^{T} , G_{i}^{T} de acoplamento e também as constantes elácticas C_{ij}^{T} .

A partir destas deformações de equilíbric podem-se calcular a magnetostrição:

$$\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{\ell}} = \sum_{ij} \overline{\varepsilon}_{ij} \beta_{i} \beta_{j} \qquad i,j = x,y,z$$

- 36 -

Assim calcula-se

$$\frac{\Delta \ell}{\ell} = \frac{4}{3} \lambda_1^{\alpha,0} (\beta_x^2 + \beta_g^2) + \lambda_2^{\alpha,0} \beta_z^2 + 2 \lambda_1^{\alpha,2} (\beta_x^2 - \beta_y^2) (3\alpha_z^2 - 1) + \frac{1}{3} \lambda_2^{\alpha,2} (3\alpha_z^2 - 1) \beta_z^2 + \frac{1}{2} \lambda^{\gamma,2} |(\alpha_x^2 - \alpha_y^2) (\beta_x^2 - \beta_y^2) + 4\alpha_x \alpha_y \beta_x \beta_y| + \lambda^{\epsilon,2} (\alpha_x \beta_x + \alpha_y \beta_y) \alpha_z \beta_z$$

onde os ângulos θ , ϕ foram referidos ao sistema (x,y,z) daí os α 's são os cosenos diretores da magnetização, e os β 's são os cosenos diretores da direção de medida.

Existem diferenças enquanto a definição dos λ_i^{T} , através da literatura, no entanto nós temos dado a definição de Donoho ⁽²⁸⁾ que difere a menos de uma constante com as dadas por Clark, Desavage, Bozorth ⁽³⁰⁾. O cálcule to tal destas constantes requer o uso de campo magnético sobre a amostra, mas algumas delas, tais como $\lambda_2^{\alpha,0}$, $\lambda_2^{\alpha,2}$, $\lambda_2^{\varepsilon,2}$ podem ser calculadas na fase ferromagnética com dados de $\Delta \ell/\ell$ espontâneos.

CAPÍTULO III

APARATOS E SISTEMÁTICA EXPERIMENTAL

O arranjo experimental usado para as medidas das constantes elásticas, atenuação ultrasônica e magnetostrição espontânea, é indicado no diagrama de bloco da fig. III.1.

O sistema criogênico, vácuo e controle de temperatura foram permanentemente usados, no entanto os sistemas de ultrasom e magnetostritivo alternadamente.

A dependência térmica das constantes elásticas e atenuação foi estudada com o sistema de ultrasom e o efeito térmico anômalo com o sistema magnetostritivo.

3.0 Sistema Criogênico

Basicamente é o criostato e os líquidos criogênicos como elementos indispensáveis. |Nitrogênio LN, Hélio LHe].

A figura III.2 mostra o tipo de criostato usado. Construido de aço inoxidável no laboratório de Baixas Temperaturas da UNICAMP. Consta de 3 compartimentos específicos separados entre si por câmaras de isolação ligadas permanentemente ao sistema de vácuo através de tubos flexíveis de la tão. Estes compartimentos são: a câmara de LN, câmara de LHe e a câmara da amostra.

Uma câmara de alto vácuo isola o LN do ambiente. O LN pre-resfria a câmara de LHe através de trocadores finos de latão. Aproximadamente 10 lts. de LN é a capacidade do r<u>e</u> servatório.

As câmaras de LHe e amostra estão interligadas por um fino tubo de aço (capilar) controlado externamente pela válvula agulha. Este fato estabelece um fluxo de He frio con trolado sobre a amostra, em virtude de uma válvula de pressu rização na câmara do LHe que mantém uma sobrepressão de . 100gr/cm².

O controle de esfriamento da amostra e feito com o aquecedor incorporado R_B de 60 Ω de resistência feito de fio







Figura 2

constantan encapado como se mostra na figura III.2. Assim a vantagem é o rápida troca de amostra sem contaminação do ambiente da amostra por ar congelado e umidade. Ambas câmara são conectados ao sistema de recuperação do He para o re-liquefação passando previamente por um sistema de purificação. O produto de evaporação de LN é jogado no ambiente.

3,2 Sistema de Vácuo

Mostrado na figura III.2, e conectado ao sistema criogênico em todos os compartimentos. Basicamente consta de de uma bomba mecânica primária e uma bomba de difusão de vapor de óléo refrigerado com uma corrente de água de 0.201ts/seg a 15[°]C e LN colocado num reservatório acima dela. Com a bomba mecânica alcança-se um vácuo médio de 10⁻³torr e com a difusora ~ 10^{°5}torr, pressão suficiente para eliminar a condução molecular do gás residual

$$W_{gc} = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \alpha \left(\frac{R}{8\pi MT}\right)^{1/2} p \left(\tilde{T}_2 - \tilde{T}_1\right)^{1/2}$$

onde $\alpha = f(\Delta_1 / \Delta_e)$ tabelado.

W = transferência de energia nota por unidade de temgc = po e unidade de área de superfície interna.

 $\gamma = C_n/C_v - constante$

M = peso molecular

A, A, = áreas internas e externa no criostato

assim:

$$W_{gc} = const.\alpha P(T_2 - T_1)$$

const = 0.0280

para qualquer temperatura.

ε α = 0.3,0.6,0.6

a 300K, 77K 3 20K respectivamente.

Como medidores de pressão foram utilizados: até 10⁻³ torr medidor "Hastings" Mod GV-3 permanentemente e até 10⁻⁵ torr o medidor de catodo de ionização "Varian" de sens<u>i</u> bilidade até 10⁻⁹ torr.

As válvulas Solenoide e Borboleta mostradas na figura III.2 são de atuação eletropneumática de alta condutância e baixa razão de vazamento. As restantes válvulas são de operação manual.

O primeiro passo para a operação conjunta dos sistemas vácuo e criogênico foi a descontaminação, bombeando as três câmaras até atingir um mínimo de 10⁻¹ torr por umas poucas horas. Logo depois as câmaras de amostra e He foram enchidas de He gasoso puro, mantendo o compartimento de isolação em bombeamento até um mínimo de 0.05 torr quando a difusora é ligada e refrigerada permitindo que as moléculas de óleo em evaporação que atrasou o gás residual sejam condensa das e drenadas até o aquecedor. Durante todo o trabalho expe rimental este procedimento repetiu-se várias vezes, atingindo o alto vácuo necessário, enchendo-se de LN o criostato na 'câmara respectiva e depois de várias horas de condução térmi ca através dos trocadores de calor, o esfriamento na câmara de LHe alcança ~ 90K fazendo-se a transferência de LHe nο compartimento respectivo. Foi importante o pré-esfriamento, pois sendo o calor de vaporização do LHe 5 cal/gr. e sua den sidade 129 gr/lt. então somente 645 calorias seriam necessárias para evaporar 1 lt. de LHe.

As transferências de LHe dos Dewars de 100 lts. ao criostato foram feitas com a técnica seguinte: os extremos de uma linha de transferência são introduzidos no criostato e no Dewar. Pressurizando-se este último permite-se o passo de LHe até o criostato que logo que atingir 4.2K receberá o líquido Criogênico.

Em cada experiência foi utilizado de 5 a 8 lts. de LHe. O passo final foi pressurizar a câmara de He com ajuda de uma válvula controlada a 100 gr/cm² de pressão que permite a passagem do líquido até a câmara da amostra com o fluxo controlado pela válvula de agulha. Este fluxo entra em contato direto com o suporte da amostra que contém a amostra e o diodo, sensor de temperatura, a ser descritos no que segue.

3.3 Suporte de Amostra. Amostras.

Foi utilizado para todas as medidas um único supo<u>r</u> te de amostra feito em latão como mostra a figura 3.

O cabo coaxial é enviado do exterior até o suporte da amostra dentro do tubo de aço que serve de blindagem do campo radiante dos pulsos RF emitidos pelo sistema ultrasôni co. O sensor de temperatura foi fixado dentro do bloco supor te, evitando-se qualquer acoplamento com os pulsos RF, a pou cos milímetros da amostra de maneira que o gradiente de temperatura seja desprezível. A adesão do diodo foi feita com pintura de prata e fixado adequadamente com borracha de sili cone estimando-se bom o contato férmico com a massa.

O aquecedor foi enrolado em forma de fio duplo para evitar problemas de campo magnético, na parte inferior do suporte. Construido de Constantan esmaltado com 40Ω de resis tência para 10 watts de dissipação máxima enviados do contro lador de temperatura.

As amostras utilizadas foram proporcionados pela .Metals Research com 99.9% de pureza. Estima-se o erro de paralelismo entre fases de 1⁰ a 2⁰.

GADOLÍNIO. Uma amostra de gadolínio foi utilizada com corte segundo os eixos cristalográficos a-b-c de comprimentos:

> $\ddot{a} = 5.556$ mm $\ddot{b} = 5.585$ mm $\ddot{c} = 8.855$ mm

e densidade $\rho = 7.900 \text{ gr/cm}^3$.

Térbio. Duas amostras, uma com corte c-a

 $\bar{c} = 3.723 \text{ mm}$ $\bar{a} = 5.001 \text{ mm}$ com densidade p = 8.229 gr/cm³. Erbio. duas amostra de corte c-a e 45°: $\bar{a} = 8.773 \text{ mm}$ $\bar{c} = 5.513 \text{ mm}$ $\bar{\ell}(45^\circ) = 3.815 \text{ mm}$ de densidade $f = 9.060 \text{ gr/cm}^3$. Holmic. Duas amostras de cortes b-c e 45°

 $\bar{b} = 3.713$ mmm $\bar{c} = 5.8466$ mm $\bar{\ell}(45^{\circ}) = 4.895$ mm

com densidade $\int = 8.795 \text{ gr/cm}^3$.

As amostras foram coladas nos suportes da ´amostra primeiramente com pintura de prata para dar bom contato elétrico e térmico, e logo fixados com verniz GE-7031 secado sob radiação infravermelha.

· 3.4 Sistema de Controle de Temperatura

Controlador de temperatura. O controle de temperatura fig. III-4 foi feito com o controlador projetado pelo Prof. P. Donoho e construido no Laboratório de Baixas Temperaturas da Unicamp.

A primeira fase do controle de temperatura é feita com a resistência R₆ de 60Ω , ativada com corrente estabiliz<u>a</u> da de uma fonte Phyllips Mod.PE-1512. Assim o fluxo de gás de He atinge uma temperatura desejada. A segunda fase é feita automaticamente pelo controlador, com resolução de 0.1K.

O diedo é ativado mediante uma corrente de 10µa e queda de potencial nele é função da temperatura do meio. Estabelece-se a voltagem correspondente a temperatura desejada no "set point" do aparelho. As duas voltagens são comparadas pelo amplificador diferencial e a diferença da voltagem de erro é levada ao circuito computador. A corrente de saída de<u>s</u> te circuito é amplificada e levada a resistência r_f de 400 no suporte de amostra, fechando a curva de realimentação.

No circuito computador temos parametros ajustáveis principais: ganho, diferenciador e integrador, funções tais que dão um controle proporcional derivativo e integrativo do circuito. Um ajuste adicional dos três parametros permite obter o controle de temperatura. A função do ganho está em relação a sensibilidade de todo o sistema, no entanto, as ou tras duas funções são dependentes dela. O integrador acelera a diminuição da voltagem de erro, saturando o amplificador ativador do aquecedor e quando o erro é pequeno, o diferen ciador reduz a razão de mudança de temperatura.



Durante quase todo o curso da experiência, uma vez estabelecido o "set point" (ponto de temperatura) deixou-se estabilizar a temperatura por um lapso de ~8 a 10 minutos considerando-se tempo suficiente para atingir a estabilidade estimada de ~ ±0.05K e um gradiente de temperatura desprezível entre o diodo e a amostra medido com termopar no início do trabalho.

Em alguns casos onde foi preciso fazer medidas em espaços de 0.1K, a sensibilidade do aparelho foi aumentada e a estabilidade estimada foi de 0.01K. O controle de estabil<u>i</u> dade foi feito levando a voltagem de erro amplificada pelo circuito computador (± 1V) ao osciloscópio.

Diodo.O sensor de temperatura adequado ao controlador utilizado foi um diodo de GaAs. Proporcionado pela Lake Shore Cryotronics Inc. cuja corrente de excitação é 10µA e sua máxima resolução 0.01K. O calor de dissipação a 4K é de 1.5x10⁻⁵ watts completamente desprezível para nosso caso.

A calibração deste diodo foi feita com o método con vencional potenciométrico para a leitura da Emf nos extremos de um termopar de cobre-constantan usado como referência.Foi utilizada uma pilha padrão de 1.917 V nas medidas da Emf. A curva de calibração é mostrada na figura III.5. A reprodutividade ponto a ponto estima-se dentro 0.05K e a temperatura absoluta dentro ± 0.5 K. Os pontos foram levados ao computador para sua interpolação linear ponto a ponto obtendo-se uma tabela temperatura-voltagem com intervalos de 1K entre 4.2 e 300 K.

3.5 Sistema Ultrasônico

A parte mais importante do trabalho e contribuição no estudo das propriedades magnetoelásticas das terras raras pesadas, requer medidas de velocidade e atenuação de onda ul trasônica.

O diagrama de bloco da fig. III-6 mostra o sistema convencional sugerido pela MATEC INC. para ser utilizado pelo método de SUPERPOSIÇÃO DE ECOS desenvolvido por Papada kis^(30,31).



Figura 7



Figura 0

O núcleo do sistema constitue o Gerador/Receptor de onda ultrasônica MATEC Mod. 600 com "plug in" Mod. 760 cuja faixa de frequência vai de 10 até 90 MHz de sintonia contínua. Como se verá nos resultados foram utilizados frequências de 10, 15, 20 e 30 MHz.

O Gerador/Receptor em conjunção com o Plug-in produzem pulsos sinusoidais RF. com largura de banda e frequência constantes que ativam o transdutor na amostra. Os ecos produzidos nas fases paralelas da amostra são reconvertidas em sinais fracos que são amplificadas pelo receptor de alto ganho. Entre cada pulso emitido existe um tempo suficiente que permite a dissipação completa da onda por sucessivas reflexões.

Propriamente as medidas de velocidade são feitas usando o DD (divisor em décadas e Retrasador Dual) Mod. 122A usado como instrumento de interconexão entre o oscilador C.W. e o Gerador/receptor. A função do DD é dividir a frequência do C.W. em 10, 100,1000 vezes para disparar o Gerador/Receptor e também para emitir dois pulsos (strobe pulses) que entram no eixo z do osciloscópio intensificando o traço de dois ecos escolhidos com os retrasadores do DD.

A frequência do oscilador C.W. mostrado no contador de frequência serve também para disparar o osciloscópio e está relacionada com a velocidade da onda cuja estabilidade é - ± 1 Hz em vários KHz. Assim o tempo de retraso entre dois ecos escolhidos é o inverso desta frequência; e a velocidade será:

v = 2l(p-q)f

onde os ecos escolhidos são o "p" e o "q" que durante a experiência foram normalmente o primeiro e o segundo. Esta velocidade é relacionada as constantes elásticas segundo as rela ções II.16 - II.21 desta tese.

Foi necessária a obtenção de padrões ecos exponenciais e sem distorção para minimizar a incerteza de uma perfeita superposição de ecos, ciclo a ciclo. Esta superposição foi testada a temperatura ambiente tomando o 1^{γ_0} e 2^{α_0} , 2^{α_0} e 3^{γ_0} , 1^{γ_0} e 3^{γ_0} , 1^{γ_0} , 2^{α_0} e 3^{γ_0} ecos. Assim, a amostra foi

- 47 -

levada até 4.2K lentamente observando a superposição original evitando erros devido a distorção dos ecos por deformação térmica da amostra-transdutor. Desde esta temperatura em intervalos adequados a cada amostra chegou-se a 300K.

A frequência de superposição de dois ecos foi controlada manualmente com um potenciometro na saída da-- fonte de voltagem DC variável. Normalmente uma voltagem aproximada de 5V e um limite de corrente de ~ 150mA. deu uma flexibilidade de 3 KHz na frequência do oscilador.

A sensibilidade do método de medida foi consideravelmente grande, usando a escala de 0.05µ seg/div segundo s<u>e</u> ja o caso, e magnificando em 10 vezes ou seja 5 ou 10 nano seg/div.

Em casos onde a atenuação foi elevada, as medidas obtidas estão dentro ± 10 Hz correspondendo a uma exatidão de 0.99% melhorando para situações de atenuação baixa. Duran te toda uma série de pontos, os ciclos tomados foram os mesmos, bem como a amplitude e a largura do pulso RF. foi mant<u>i</u> da inalterada.

O sistema também é provisto de um registrador de atenuação automático MATEC Mod. 2470A de alta sensibilidade (1dB escala completa) igualmente ao DD e movido de um sistema de "strobe" que seleciona dois ecos quaisquer de um trem de ecos ultrasônicos. As voltagens DC associada a cada eco são diferencialmente medidas num voltimetro logaritmico, e lida num painel de escala O - 1.0.

Um sistema AGC automático mantém o primeiro eco <u>se</u> lecionado a uma voltagem constante que durante todo o traba-.lho foi menor de 8 volts. Assim o aparelho registra a variação do segundo eco em relação ao primeiro selecionado, logaritmicamente dando a magnitude da atenuação diretamente.

A sintonia das ondas RF com a frequência de ressonância do transdutor foi feita de tal modo que seja mínima a atenuação obtendo-se um número maior de ecos. As leituras foram feitas em máxima sensibilidade com ajuda do "off set" do aparelho, notando-se um erro inexpressivo para o caso de aproximadamente 3%.

Transdutores Bonds. As ondas ultrasônicas são ondas mecâni -

- 48 -

cas, e os sinais RF elétricas emitidas pelo Gerador/Receptor podem ser convertidos em vibrações mecânicas por placas de quartzo cristalino (piezoelétrico) cortados segundo direções cristalográficas específicas, e com espessura tal que determina a frequência de ressonância. Assim transdutores corta dos normalmente ao eixo x produzem ondas longitudinais e se cortados normalmente ao eixo y produzem ondas transversais puras.

Durante a experiência foram utilizados transdutores de 10,15 e 20 MHz de frequência fundamental, os harmônicos estão relacionados segundo: f' = (2n+1)f. Nos transdutores de 10 MHz de fase polida se observou que davam bom padrões de ecos no primeiro harmônico: 30 MHz.

Seguindo a experiência de outros pesquisadores^(32,33) foram utilizados como bond transdutor-amostra. Araldite de secagem rápida na maior parte dos trabalhos, e em alguns casos onde a magnetostrição foi grande como o caso do Holmio a ~ 80K, foi utilizado Araldite normal.

A técnica de fazer "Bonds" requer um certo cuidado notando-se que os padrões de ecos obtidos com araldite conse gue-se manter sem distorção até baixas temperaturas. Grande parte dos transdutores utilizados foram recuperados, deixando a amostra submergida em xilol por 3 e 4 dias e em poucos ca sos houve destruição devido as grandes pressões inhomogeneas da magnetostrição da amostra. Caso do Erbio, Térbio e Holmio nos eixos, a, a e b respectivamente.

A dimensão dos transdutores usados foi de 1/8 de •polegada cortados no laboratório a partir de transdutores de 1/4" fornecido originalmente pela Valpey-Ficher Corp.

Assim os efeitos de difração da radiação ultrasôni ca no cristal foi desprezível segundo a relação sen =0.61 sen $\phi = 0.61 \frac{\lambda}{R}$ onde λ e longitude de onda acústica e R o rádio em radianos, no caso maior para 10 MHz a difração s<u>e</u> rá de - 6⁰ somente.

3.6:Sistema de Medidas de Deformação.-

Uma ponte de Wheatstone em conjunção com um ampli-

ficador LOCK-IN PAR Mod-124A foi usado como sistema de medidas de deformação magnetostritiva. A Fig. III.7 mostra o diagrama de bloco do aparelho que mede com muita exatitude voltagem rms até na faixa de pico volts envolvidas em ruido, filtrando-os adequadamente de acordo com o modo de Opera ção.

Basicamente o funcionamento está centrado no detetor de sincroni**r**ação que tem como partes coadjuvantes o canal de sinais, canal de referência e amplificador de saída.O canal de saída foi usado com o preamplificador diferencial PAR Mod-116.

A operação apropriada para nosso propósito foi a ativação da ponte de Wheatstone com um sinal alternado de - $f_0 = 1$ KHz e 0.1 volt yms emitida pelo VCO (Voltage Controled Oscillator) no canal de referência. A sinal reco lhida foi levada ao preamplificador diferenciador no canal de sinal e logo pelo amplificador seletivo operado em modo "band pass" e Q = 100 foi enviado ao detetor de sincronização

$$Q' = \frac{f'}{f - f_0}$$

Os dois sinais foram sintonizadas em frequência e fase

, e depois de ser misturado no detetor e amplificadas ,pelo amplificador de saída, a sinal puro é lido no painel de sensibilidade ± 100 nano volts fundo escala.

A voltagem 0.1 volts rms foi controlada, para cada •ponto de temperatura, com um volti-digital de alta impedância com um erro de ± 1×10⁻¹.

Os sensores de deformação de $120\Omega \pm 0.1\Omega$ de fio de constantan, proporcionados pela BLH Eletronics INC, tem dimensões 1mm x 2mm e estão afixados numa camisa de plástico flexível que a temperatura ambiente reduz em 0.50 o fator do sensor (GF).

$$\frac{\Delta R}{R} = GF \frac{\Delta l}{l}$$







Figura 6

onde $\frac{\Delta R}{R}$ é a mudança relativa de resistência para uma deformação $\frac{R}{2}$ na direção y-y. (Fig. III-8)

O GF não é constante para todas as temperaturas nes ta tese correções não são feitas. Além disso, devido a que a resistividade do constantan varia com a temperatura, o sen sor de deformação apresenta uma deformação aparente $\frac{\Delta l}{l}$ /ap adicional a deformação real. $\frac{\Delta l}{l}$ /ap foi medida colando um strain gage em uma fina lâmina de quartzo fundido e os resul tados mostram-se na Fig. III-9.

Dentro a ponte de Wheatstone devido ao fato de existir a deformação aparente, foi colocado outro sensor (inativo) no braço oposto da ponte em situação térmica similar colado em quartzo fundido que apresenta deformações desprezíveis até baixa temperatura.

A 300k foram medidas com exatitude de 0.001 Ω as resistências dos sensores, e as caixas de resistências de sensibilidade 0.005 Ω foram colocadas com adequada aproximação nos braços opostos a cada sensor. Assim, a fonte ficava levemente desbalançada, mas nosso interesse foi nas variações a partir deste ponto.

A união amostra-sensor foi feita com cimento "ære<u>o</u> bras" de consistência fina e flexível, e secagem forte.Some<u>n</u> te poucas vezes colou-se o sensor da amostra.

Supondo que $\frac{\Delta l}{l}$ /ap é igual para qualquer sensor a equação da ponte desequilibrada é:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{4\Delta v}{v} \left(1 + \frac{\Delta R}{R} / ap\right)$$

ou

$$\frac{\Delta \ell}{\ell} = 2.01 \frac{\Delta v}{v} (1+1.99 \frac{\Delta \ell}{\ell}/ap)$$

O último termo corretivo é da ordem de -6% a ~5k e desprezível a partir de 130k.

Mas, a forma de $\frac{\Delta l}{l}$ /ap, não é idêntica para qualquer sensor, dai que em temperaturas perto do LHe a forma pronunciada da curva fazem que pequenos gradientes de temperatura levem a grandes erros nas medidas. Assim no caso do

- 51 -

Ho e Tb os dados corrigidos consideram-se aceitáveis até 35k e no caso do Er até 20k.

Devido a erros de função, térmicos, GF, e sistemáticos, estima-se que os valores absolutos estão dentro ± 15% dos valores medidos em baixas temperaturas, diminuindo este limite em temperatura alta.





- 52 -




































DISCUSÃO.- Os metais monocristalinos Gd, Ho, Tb, e Er, estudados

tem comportamento elástico similar com H=O. A magnetostrição,que pode-se tratar como fenómeno corretivo para as constantes elasticas, e a absorção de energia acústica que apresentam mostram caracteristicas similares dentro do intervalo de temperatura estudado (300K--4.2K).

Como as propiedades magneticas estão fortemente ligadas a rede espacial, então medidas desta natureza revelam os efeitos da orden magnética sobre o sistema elástico.O volume de informação adquirido atualmente, é uma contribuição no estudo das propiedades magnetoelásticas destes materiais

Em modo geral, todas as constantes elásticas medi das mostram um crecimento normal no esfriamento, na region paramagnetica. $C_{11} = C_{33}$ são mais sensiveis nas transiçoes de fase do que $C_{44} = C_{66}$; $C_{13} = C_{12}$ também mostram forte in fluencia do magnetismo nestas temperaturas, mostrando certa reflexão na forma das curvas.

No GADOLINIO, $C_{44} \in C_{66}$ crecem normalmente sem in fluencia perceptivel nas temperaturas $T_c = 294$ K e T= 240K (ver pag. 12 e 13). A onda asociada (k:c; p:b) é tambem de compor tamento normal. $C_{33} \in C_{11}$ são afetados fortemente pela orden magnética: C_{33} apresenta profunda depressão em T_c e T=225K onde o ferromagnetismo cónico estabelecido tem ~45° de desvi ação (fig. I-4) A onda asociada é fortemente absorvida nesta depressão anómala.

Na transição de fase a onda apresenta um pico de <u>a</u> tenuação agudo. Ambos picos são entendidos quelitativamente segundo o mecanismo descrito em 2.2; Entre 80 e 160K aproximadamente C_{11} , apresenta um "plateau", e a omda ultrasonica (k:b , p:b) e grandemente atenuada com um maximo em ~110K.

No HOLMIO entre 300K e 100K os resultados são concordantes con os obtidos por Salama e outros⁽³⁵⁾. No entanto em baixo de 100K existe discordancia com Rosen⁽³⁴⁾, para C₁₁, C₁₂ e C₁₃. C_{12} apresenta a 95K um pozo profundo que é coin cidente com um pico de atenuação anômalo na onda transversal eo longo do eixo -c. Pode-se tratar de uma transição de fase. C₁₃ mostra certa reflexão com C₁₂.

Na expansão têrmica mostra uma expanção anômala em

baixo de T_N, e uma contração acentuada similar ao longo dos iexos a e b, entendida segundo o modelo descrito no ca pitulo dois, devido a simetria dos momentos magneticos no plano basal.

Para o TERBIO C₄₄ e C₆₆ transversais, crecem monoto nicamente com pequena influencia do magnetismo entre 233K e 222K no entanto C₃₃ e C₁₁ apresentam um pozo profundo em $T_{\rm N}$. Os resultados de C_{44} , C_{66} e C_{13} são ampliados até 4.2K. As ondas ultrasonicas utilizadas tem atenuação muito interesante na region ordenada. A onda longitudinal (K:c, p:c) apresenta um pequeno pico agudo em T_N e um maximo pronunciado em T_c. No en tanto as ondas transversais (K:c, p:a) não sofren atenuação consideravel sendo $\propto_{ ext{t}} < lpha_1$. A onda lo<u>n</u> gitudinal (K:a, p:a) é fortemente atenuada em T depois de apresentar um pico agudo a 233K aproximadamente, este fa to impediu que sejam tomados dados C₁₁ em baixo de 220K. P<u>e</u> quenos campos magnéticos⁽³⁶⁾-5 KG. aplicados no eixo-a, di minuen grandemente a atenuação destas ondas. As ondas trans versais (k:a, p:b) são atenuadas pelo Torbio de forma interesante na região antiferromagnetica; Anatenuação é oscilante no intervalo de décimas de grado Kelvin entre 223K e 235K. No entanto no intervalo ferromagnetico de tipo basal é atenuada normalmente.

As deformações a campo zero, mostra como se esperava, um crecimento no eixo-c a partir de T_N . Para os eixos "a" e "b" o decrecimento é similar entre $T_N = T_c$, mais a per tir de T_c , o eixo-a apresenta um crecimentoanomalo, e no eixo-b acentua-se o decresimento; Issto devido á asimetria dos momentos magneticos no plano basal, alinhados ao longo de"a".

No ERBIO consiguese ampliar os resultados das cons tantes elasticas etétenuação atê $4.2K^{(38)}$. $C_{11} e C_{33}$ são af<u>e</u> tados nitidamente pelas transiçoes de fase $T_N=85K$ e T= 53K e $T_c=20K$ mas em T=28K, $C_{33} e C_{11}$ mostram um crecimento brusco atê 20K. Este mudança dependiente é coincidente com um pico grande de atenuação nas ondas transversais ao longo do eixo-c (K:c, p:b) que indicam uma posivel transição de fase magnetica. Não existen dados de difração neutrônica para es ta temperatura. A curva de calor específico do Erbio monocris talino apresenta uma mudança de pendiente aproximadamente ne<u>s</u> ta temperatura.

C₁₂ e C₁₃ são aproximadamente reflexão de cada um. A expansão térmica anómala é concordate com os resu<u>l</u> tados de Rhyne e Legvold⁽³⁹⁾, mostram um crecimento anómalo do eixo-c na fase antiferromagnetica com leves mudanças de

pendiente em 53K e 28K. Se observaram saltos bruscos na transição Anti-Ferromagnética.

REFERENCIAS

1 3	•	A. J. FREEMAN and R. E. WATSON, Phys. Rev. <u>127(1962)2058</u> J. D. JACKSON " Classical Electrodinamics" New York. JOHN
4	 	K. W. H. STEVENS; Proc. Phys. Soc. London A 65 (1952), 209. M. A. RUDERMAN and C. KITTEL, Phys. Rev. <u>96</u> (1952);99.
7	• -	MØLLER H.B. and HOUMANN J.G.G. Phys. Rev. Le Hers 16 (1966), 737. M. W. STRINGFELLOW and C. G. WINDSOR Proc. Phys. Soc. London 92 (1967); 408.
9 10		GRAHAM , C. O. J. Phys. Soc. Japan <u>16</u> (1962), 1310. ROE W. C. CORNER W.O. and TAYLOR N.R. Proc. Phys. Soc. Lon- don 80 (1962), 927.
11 12 13	- - -	CABLE J.W. and WOLLAN E.O. Phys. Rev. 165 (1968), 733. O.W. DIETRICH and J. ALS NIELSEN Phys. Rev. 162 (1967), 315. M.K. WILKINSON, W.C. KOEHLER: F.D. WOLLAN and J W. CABLE J
14	•	Appl. Phys. <u>32</u> (1961), 485. W.C. Koehler J.W. CABLE, M.K. WILKINSON and E.D. WOLLAN Phys. Rev. 151 (1966), 414
15		J.N. CABLE, E.O. WOLLAN, W.C. KOEHLER and M.K. WILKINSON J. Appl. Phys. <u>32</u> (1961), 495.
18	•	H. MIWA and R. YOSIDA Prog. Theorical Phys. 26 (1961), 693.
20		te S.A. 1969. S. PAUTHIER -CAMIER and Phys T.1 (1966), 195.
21		H.B. HUNTINGTON, "SOLID STATE PHYSICS" Ed. F. SEITZ and D.TURN Bull. New York Academic Press (1958). R. TRUELL, C. ELBAUM, B.B. CHICK "ULTRASONIC METHODS IN SOLID
22	• ~	STATE PHYSICS! New York, Academic Press (1969). B. LUTHI, T.S. MORAN and R.J.POLLINA. J. Phys.Chem Solids <u>31</u> (1970),1741.
23 24	 	T.J. MORAN, B.LUTHI. J. Phys. Chem. Solids 31(1970),1735. B. LUTHI and R.J. POLLINCA Phys. Rev. 167 (1968) 468. R.J. POLLINCA and B. LUTHI Phys. Rev. T77 (1969), 841.
25 26		G. LARAMORE and L.P.KADANOFF. Phys. Rev. 187 (1969), 619. KAWASAKI Phys. Lett. 26A (1968), 543. M. TACHIKI, M. LEVY, R. RAGIWADA and C. LEF. Phys. Rev. Letter
27		21 (1968),1193. M.C. LEE and M. LEVY. J. Phys. Chem. Solids <u>34</u> (1973),995. January P.L. DONOHO "Dynamic Magnetoelastic Properties of Pare Farth
29		Metas". Exposição não publicada. E. CALLEN and H.B. CALLEN. Phys. Rev. 139 (1965),A455.
32 33	 	B.M. KALE Tese de Dotoramento . Rice University. 1976. S. GAMA. Tese de Mestrado. UNICAMP. 1975.
34 35	• - •	R. SALAMA, F. R. BROTZEN, and P.L. DONOHO, J. Appl. Phys. 44
36 37	- -	180 (1973). MILTON TORIKACHVILI, Trabalho de Tese Dotoramento. UNICAMP. K. SALAMA, BROTZSEN, DONOHO, J. Appl. Phys. 43 (1972) 3254
38 39		W. HUBBELL, P. DONOHO and F. BROTZEN. Não publicado. J. RHYNE and S. LEGVOLD. Phys. Rev. <u>140</u> (1965), A2143.