

CONTRIBUIÇÃO MONOELÁSTICA ÀS CONSTANTES
ELÁSTICAS DO HOLMIO

MANUEL ENRIQUE ARELLANO RAMIREZ

Orientador: Dr. Daltro Garcia Pinatti

Tese apresentada ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Universidade Esta-
dual de Campinas para obtenção do grau
de Doutor em Ciências.

A meus pais.

A Elba, Alexander e Carla.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço ao Prof. Daltro G. Pinatti, pela orientação e discussão desta tese e por ter mantido as condições técnicas para a realização da parte experimental.
- Ao Prof. Paul L. Donoho, pela sugestão do tema de tese, as discussões iniciais e os comentários.
- Aos membros do Laboratório de Baixas Temperaturas: Olegário Ferreira, Milton S. Torikachvilli, Sergio Gama, Juan Fernandez, Michael Kale, Alberto S. Brito e César C. Colucci, e aos técnicos por terem contribuído em meu trabalho, pela ajuda e sugestões.
- Ao Prof. Rogério C.C. Leite por ter-me convidado ao Instituto de Física dentro do Convênio de Cooperação Técnica Brasil-Bolívia.
- A SUBIN, pelos recursos econômicos que fizeram possível meu estagiar na UNICAMP.
- A Célia M.D. Pereira, por ter coordenado a edição desta tese.
- Aos colegas do Instituto de Física "Gleb Wataghin" que tornaram mais compensador meu estágio no Brasil.

RESUMO

Para ter um melhor entendimento das propriedades magnetoelásticas das terras raras pesadas Gd-Tm, nós investigamos o comportamento experimental da variação das constantes elásticas do hólmio com o campo magnético aplicado nas três orto-hexagonais do sistema hexagonal (eixos a, b e c), com campos magnéticos de até 72 kOe nas temperaturas entre 4,2 K e 300 K. Tomamos também dados da magnetização da mesma amostra como função dos mesmos campos magnéticos a temperaturas. A partir destes dados, obtivemos a variação das constantes elásticas do hólmio como função do estado de magnetização do cristal. Estes dados experimentais mostram um certo endurecimento da rede cristalina na região ferromagnética do hólmio (abaixo de 20 K) e a temperatura maiores pode-se ver um amolecimento. Usamos um modelo teórico desenvolvido por Donoho, no estudo das variações das constantes elásticas com a magnetização, na região paramagnética (132 K a 300 K), e uma aproximação de primeira ordem nas interações magnetoelásticas, determinamos as constantes magnetoelásticas do ajuste teórico ao comportamento experimental.

O modelo teórico usado descreve corretamente a magnetização espontânea, a mudança da fase a 4,2 K com o campo magnético aplicado na direção do eixo c, a expansão térmica na região paramagnética e a susceptibilidade magnética (temperaturas paramagnéticas de Curie). A aplicação do modelo às variações das constantes elásticas com magnetização mostram que o tratamento termodinâmico usado descreve qualitativamente bem o comportamento experimental encontrado no caso das constantes elásticas longitudinais C_{11} e C_{33} , para descrever melhor o comportamento das constantes elásticas transversais C_{44} e C_{66} , como função da direção do campo magnético aplicado.

Capítulo I - Introdução

- I.1. Considerações gerais e Objetivos
- I.2. Aplicações
- I.3. Estrutura cristalina
- I.4. Configuração eletrônica
- I.5. Fases de ordenamento magnético
- I.6. Anisotropia magnética
 - I.6.1. Resumo do trabalho de Callen e Callen
- I.7. Magnetoestrição
- I.8. Constantes elásticas e Atenuação
- I.9. Dependência das constantes elásticas com campo magnético
 - I.9.1. Resumo do trabalho de Freyne
- I.10. Tratamento termodinâmico geral.

Capítulo II - Equipamentos, Materiais e Procedimentos Experimentais

- II.1. Amostra
- II.2. Suportes de amostra
- II.3. Sistema criogênico
 - II.3.1. Criostato
 - II.3.2. Controle de temperatura
 - II.3.3. Magneto supercondutor
 - II.3.4. Sensor de temperatura
- II.4. Magnetômetro
- II.5. Procedimentos experimentais
- II.6. Transdutores e ligação transdutor-amostra
- II.7. Método da sobreposição de ecos
- II.8. Método de sobreposição de pulsos
- II.9. Equipamento de ultrassom
- II.10. Medição da velocidade do som

Capítulo III - Teoria

III.1. Modelo teórico de Hamiltoniana

III.2. Interação de Zeeman

III.3. Interação de troca isotrópica

III.4. Interação de campo cristalino

III.5. Dependência do campo cristalino com as deformações.

III.6. Interação magnetoelástica

III.7. Aplicações da Hamiltoniana

III.8. Magnetização e susceptibilidade magnética

III.9. Dependência das constantes elásticas com o estado de magnetização

Capítulo IV - Resultados experimentais

IV.1. Dados de magnetização

IV.2. Dados da velocidade do som

IV.3. Dados da atenuação do som

Capítulo V - Análise Química

V.1. Suposições do modelo teórico

V.2. Cálculo dos parâmetros da Hamiltoniana de ordem zero

V.2.1. Cálculo da magnetização reduzida

V.2.2. Cálculo dos coeficientes de magnetoestrição

V.3. Cálculo das constantes magnetoelásticas

V.3.1. Análise numérica de C_{33}

V.3.2. Análise numérica de C_{22}

V.3.3. Análise numérica de C_{1212}

V.3.4. Análise numérica de C_{1313}

Capítulo VI - Conclusões

Introdução

I.1. Considerações Gerais

Os elementos de terras raras consistem do Yt (número atômico $Z = 39$), e os lantanídeos (Z entre 57 e 71). O hólmio ($Z=67$) é uma das terras raras pesadas da série Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm.

As terras raras são relativamente abundantes na natureza, mas o estudo das propriedades físicas em amostras monocristalinas só foi possível depois que Spedding e colaboradores¹, do Ames Laboratory, da Universidade de Iowa State, USA, desenvolveram a técnica de troca de íons, e conseguiram separar os diferentes íons de terras raras e obtiveram amostras de pureza razoável. Com estas amostras, cresceram monocristais nos quais foram medidas a resistividade elétrica², a capacidade calórica³ e a magnetização⁴. Essas medições mostram anomalias no seu comportamento com temperatura, que foram esclarecidas com os estudos de difração de nêutrons, de Koehler e colaboradores⁵, do Oak Ridge National Laboratory, USA, que revelaram as diferentes fases de ordenamento magnético destes metais (ver figura I.1.).

Essas anomalias foram também encontradas no comportamento das constantes elásticas do hólmio com a temperatura⁶.

Nós nos interessamos no estudo das interações magnetoelásticas, causantes dessas anomalias, que ressaltam ainda mais no estudo do comportamento das constantes elásticas com campo magnético e temperatura.

Assim, nós investigamos as contribuições magnetoelásticas as constantes elásticas do hólmio monocristalino, como parte de

um programa maior de pesquisa dos elementos terras raras pesadas, entre o Laboratório de Baixas Temperaturas, do Instituto de Física da UNICAMP e o Departamento de Física da Universidade de Rice, USA. Para ter um conjunto completo de dados experimentais, nós medimos a variação da velocidade do som (com a técnica de sobreposição de ecos) e a magnetização de uma amostra cristalina de hólmio (com magnetômetro de amostra vibrante), como função de campos magnéticos de até 72 kOe, nas temperaturas entre 4,2 K e temperatura ambiente (300 K). Nós revisamos os resultados teóricos e experimentais anteriores, das interações magnéticas e elásticas nas terras raras pesadas, e desenvolvemos um modelo teórico, sugerido por Donoho⁷, para descrever o comportamento experimental da variação das constantes elásticas com campo magnético. Nós usamos o modelo teórico, e encontramos os parâmetros da hamiltoniana de ordem zero a partir do cálculo numérico dos resultados experimentais de magnetização espontânea, mudança de fase magnética a 4,2 K com campo magnético aplicado na direção c, as temperaturas paramagnéticas de Curie, e as magnetoestrições de equilíbrio. Depois de reproduzir estes valores experimentais com o cálculo autoconsistente dos mesmos, nós investigamos o comportamento experimental da variação das constantes elásticas com magnetização e temperatura, e testamos a validade qualitativa de nosso modelo aplicado aos dados experimentais da região paramagnética do hólmio (acima de 132 K).

I.2. Aplicações

Em geral, a adição de terras raras aos aços de baixo conteúdo de ligas melhora suas propriedades mecânicas e plásticas, pelas propriedades fortemente desulfurizantes e desoxidantes⁸.

No caso dos aços de alto conteúdo de ligas, as terras raras melhoram o trabalho a quente dos aços inox⁹. As terras raras mais usadas nos aços são o Yt, La, Ce, Nd e Gd. Ligas de terras raras e cobalto são usadas na construção de magnetos permanentes¹⁰. O composto mais usado é o SmCo_5 , devido à grande coercividade¹¹. A aplicação deste composto vai crescendo e inclui a construção de peças de motores de corrente contínua, relógios, amplificadores Klystron, dispositivos de microondas e rodamentos magnéticos¹², devido a poupança em peso que é de 10 a 30 vezes o peso dos materiais usados nos magnetos convencionais.

As terras raras são usadas em ferritas e garnets para dispositivos de memória¹³. Os lasers de YAG: Nd são usados em holografia¹⁴ e o Gd é usado industrialmente em telas de fósforo para melhorar a intensidade das imagens dos raios X¹⁵.

O material de terras raras mais comum é o misch-metal (55% Ce, 26% La e 13% Nd) usado extensamente na indústria siderúrgica e com o ferro na fabricação de pedras para isqueiros.

As possíveis aplicações de ligas intermetálicas de Ho, Tb e Fe baseiam-se nas grandes deformações magnetoestruturais destas ligas e temperatura ambiente¹⁶. Filmes finos de Gd, Dy, Ho e Er são bons geradores de ultrassom¹⁷. Íons de terras raras pesadas são também usadas como sondas fluorescentes na determinação da natureza das ligações metálicas e na conformação de proteínas¹⁸.

I.3. Estrutura Cristalina

As terras raras pesadas pertencem cristalograficamente ao sistema hexagonal de empacotamento perfeito (hcp) a temperatura ambiente. Com a aplicação de altas pressões e temperaturas, é

possível obter transformações desta estrutura cristalográfica de hcp primeiro em estrutura do tipo Samário, logo transformar em estrutura hcp dupla e finalmente em estrutura cúbica centrada nas fases (fcc)¹⁸. Esta estrutura fcc foi também observada a temperatura ambiente em filmes finos dos elementos Gd-Tm¹⁹.

As constantes da rede cristalina no hólmió são: $a=3,578 \text{ \AA}$ e $c = 5,626 \text{ \AA}$, com razão $c/a = 1,572$, inferior a razão ideal $c/a = 1,633$ do sistema hcp.

I.4. Configuração Eletrônica

A configuração eletrônica do hólmió é $Xe 6s^2 4f^{11}$. No sólido, o hólmió se comporta como um íon tripositivo. A blindagem das camadas 5s e 5p aos elétrons da camada 4f, determina que o campo elétrico cristalino não interaja fortemente com os íons, e os mesmos se considerem livres. O momento angular orbital das terras raras não é cancelado pelo campo cristalino e a interação spin-órbita é forte, muito mais forte do que o campo cristalino, e cada íon pode ser caracterizado pelos números quânticos L, S e J. O estado fundamental está determinado pela Lei de Hund, com o máximo valor do spin total S para a configuração e o máximo valor de L para este valor de S. Com o esquema de acoplamento de Russel-Saunders, que é o apropriado, o momento angular total $J = L + S$ é 8 para o hólmió, e o estado fundamental é 5I_8 . A separação em energia do multiplete mais baixo em J ao primeiro nível excitado é aproximadamente de 8.250 K. A temperatura ambiente, só o multiplete mais baixo em J está populado.

Devido a que os elétrons 4f das terras raras estão numa camada interna, porém, blindada, a interação de troca direta entre elétrons 4f é desprezível. A interação de troca nas terras ra

ras é do tipo RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida)²⁰⁻²², de troca indireta entre os momentos de spin dos diferentes íons através da interação mútua com os elétrons de condução. A interação RKKY tem natureza oscilatória de longo alcance, responsável pelo ordenamento magnético periódico destes elementos. O tipo de ordenamento magnético depende do livre jogo entre as contribuições das interações de troca, de anisotropia magnética e do acoplamento magnetoelástico.

I.5. Fases de Ordenamento Magnético

Mostramos na figura 1a, os diferentes tipos de ordenamento dos spins das terras raras pesadas. Na Tabela 1²³, apresentamos os diferentes momentos magnéticos de saturação, e as temperaturas de ordenamento magnético das terras raras pesadas.

Cada uma das terras raras pesadas, exceto o Yb e Lu que são paramagnéticas, tem um momento efetivo no estado paramagnético que é quase idêntico ao momento do íon tripositivo. No sólido, os elétrons de valência $5d^1$ e dois elétrons $6s^2$ são elétrons de condução, no entanto, os elétrons não pareados da camada $4f$ de cada íon, contribuem com um momento efetivo altamente localizado no espaço. A magnetização de saturação experimental, em magnetons de Bohr, no Gd, Tb, Dy e Ho é maior do que o valor previsto pela Lei de Hund, gJ . Essa diferença é devida a contribuição da polarização dos elétrons de condução. Das terras raras pesadas, só o Yb e Lu são paramagnéticas a qualquer temperatura. Nos elementos Gd-Tm se encontram diferentes fases de ordenamento magnético. O gadolínio só mostra uma fase ferromagnética a temperaturas abaixo de 293,2 K (temperatura de Curie, T_C). Entre 232 K e T_C , a magnetização espontânea se localiza na direção do

eixo c. Abaixo de 232 K, ela é função da temperatura. A série Tb-Tm mostram fases magnéticas mais complexas. Tb e Dy são ferromagnéticas até T_C , com a magnetização espontânea no plano basal, devido a forte anisotropia. Entre T_C e T_N (temperatura de Néel), eles mostram um ordenamento antiferromagnético helicoidal, onde a magnetização local se mantém no plano basal, mas é rodada de plano para plano, ao longo do eixo c. Hólmio mostra ferromagnetismo cônico até T_C (20 K), com uma componente do momento magnético na direção c, de $1,7 \mu_B$ e componente no plano basal de $9,5 \mu_B$. A magnetização local no plano basal muda de plano para plano, e a magnetização ao longo do eixo c fica constante. Entre T_C e T_N (132 K), o hólmio tem ordenamento antiferromagnético helicoidal, similar ao Tb e Dy. Érbio e túlio, apresentam estruturas magnéticas mais complexas ainda. Érbio é ferromagneto cônico até T_C . Entre T_C e 53 K ele mostra uma região de domínios de antifase similar a ordem ferromagnética cônica, mas em que a cada grupo de 4 camadas atômicas, ao longo do eixo c, a componente c do momento troca de sentido. Entre 53 K e T_N , a componente c do momento é modulada senoidalmente.

Túlio também mostra uma fase com componente c modulada entre T_C e T_N . Abaixo de T_C a modulação é quadrada. Em Ho, Er e Tm, o ferromagnetismo só ocorre quando induzido por campo magnético. Acima de T_N as terras raras pesadas são paramagnetos convencionais, mostrando geralmente forte anisotropia na susceptibilidade magnética.

Tabela 1 - Momentos Magnéticos e Temperaturas de Transição da Terras Raras Pesadas

	gJ (μ_B)	exp (μ_B)	T _N (K)	T _c (K)	$\theta_{//}$ para (K)	θ_{\perp} para (K)
Gd	7.0	7.55	---	293.2	317	317
Tb	9.0	9.34	229	221	195	293
Dy	10.0	10.33	178.5	85	121	169
Ho	10.0	10.34	132	20	73	88
Er	9.0	---	85	19.6	61.7	32.5
Tm	7.0	7.14	58	25	41	-17

No hólmio consegue-se um ferromagneto sô como a aplicação de um campo magnético na direção do eixo b, o eixo de magnetização fácil do hólmio. É preciso aplicar campos magnéticos acima de 5 kOe na direção do eixo b, para obter o momento de saturação de $10,3 \mu_B^4$, e devido a grande anisotropia no plano basal precisa-se de campos acima de 300 kOe para alinhar o momento no eixo a²³.

Os diferentes estados de ordenamento magnético do hólmio são também observados nas figuras de magnetização de Strandburg e outros⁴ com campos magnéticos de até 20 kOe, e nos diagramas de fases magnéticas de Koheler et al⁵.

Nas figuras de magnetização pode-se observar o início das fases helicoidais descritas por Nagamiya e outros²⁴.

A magnetização com o campo magnético paralelo ao eixo c a 4,2 K foi observado por Bozorth e outros²⁵, mostrando que é preciso aplicar campos de 150 kOe para produzir o alinhamento ferromagnético (ver figura 26).

Os dados experimentais da susceptibilidade paramagnética

mostram um comportamento de Curie-Weiss com valores anisotrópicos da temperatura paramagnética $\theta_{//}^{\text{para}} = 73 \text{ K}$, $\theta_{\perp}^{\text{para}} = 88 \text{ K}$.

I.6. Anisotropia magnética

A energia de anisotropia magnética descreve a dependência da energia livre do cristal com a direção do vetor de magnetização. Vemos nos dados experimentais de susceptibilidade magnética das terras raras pesadas, a forte anisotropia, devida, principalmente, à interação de campo cristalino, que descreve o acoplamento entre o campo elétrico produzido por todos os íons e as nuvens de elétrons 4f. Esta interação de anisotropia de um íon é bem mais forte do que a anisotropia de dois íons, devida à interação de troca que é importante no caso do gadolínio, pois o momento angular total é zero, e a nuvem de elétrons 4f é esfericamente simétrica, sendo a interação do campo cristalino zero. Neste caso, para o gadolínio só é importante a contribuição da energia de anisotropia de dois íons, devida à interação de troca.

O mínimo da energia de anisotropia determina a direção do vetor de magnetização espontânea nas terras raras pesadas, exceto no caso dos ferromagnetos cônicos, onde esta direção é modulada pela interação de troca.

A grande anisotropia de um íon nas terras raras pesadas, exceto o gadolínio, se deve à interação dos momentos quadrupolares dos elétrons 4f com a baixa simetria do campo cristalino hexagonal. O acoplamento de spin-órbita é muito mais forte do que o campo cristalino, sendo J um bom número quântico.

Na simetria hexagonal pode-se escrever fenomenologicamente que a energia de anisotropia magnética é:

$$E_k = K_2 Y_2^m(\theta, \psi) + K_4 Y_4^m(\theta, \psi) + K_6 Y_6^m(\theta, \psi) + K_6^6 \sin^2 \theta \cos 6\psi \quad (1)$$

onde θ e ψ são os ângulos formados entre a magnetização e os eixos c e a , e $Y_\ell^m(\theta, \psi)$ são harmônicos esféricos.

Os três primeiros termos da eq. (1) descrevem a anisotropia uniaxial para a qual $\psi = 0$ e o último termo representa a anisotropia existente no plano basal. As constantes de anisotropia K_ℓ^m são na realidade valores médios da energia, correspondentes aos polinômios de spin da mesma ordem, os quais têm uma dependência com a temperatura incluída na dependência com a magnetização.

É conhecida experimentalmente a dependência com a temperatura das constantes de anisotropia magnética no térbio, disprósio e hólmio. Esses dados experimentais são descritos muito bem com a teoria de Callen e Callen^{26, 27, 28} no caso das constantes do Tb e do Dy²⁹, e a descrição não é muito boa para as constantes do hólmio. Rhyne e outros³⁰ mediram a anisotropia do hólmio com campos magnéticos de 200 kOe, os valores encontrados em unidades de energia por íon (para o hólmio, 10^7 erg/cm³ = 2,2546 K/íon), são: $K_2 = 45,09$ K/íon, $K_4 = 3,15$ K/íon e $K_6 = -3,6$ K/íon.

Feron e Pauthenet³¹ mediram a magnetização com campos de 60 kOe e obtiveram: $K_2 = 93,79$ K/íon, $K_4 = 3,99$ K/íon e $K_6^6 = 6,09$ K/íon. Nas figuras 4a, 4b e 4c mostramos os dados experimentais de Feron³² e o ajuste teórico aos dados experimentais de K_2 , K_4 e K_6^6 . O acordo da teoria com os dados experimentais é bom no caso de K_4 e K_6^6 para temperaturas em baixo de 25 K, mas estes valores não são consistentes com o valor experimental da magnetização de saturação a $T = 4,2$ K com o campo magnético aplicado na direção c . Kasuya³³ calculou teoricamente as constantes de anisotropia, incluindo o efeito da blindagem de carga elétrica dos núcleos dos elétrons 4f nas terras raras pesadas, ao modelo de Callen e Callen, e obteve para o hólmio: $K_2 = 30,66$ K/íon, $K_4 =$

4,77 K/íon e $K_6 = -6,24$ k/íon. Os resultados experimentais de Tajima e Chiczumi³⁴ com ligas diluídas de hólmió e gadolínio, extrapolam a 100% de hólmió e obtiveram $K_2 = 20,29$ K/íon, $K_4 = 6,08$ K/íon e $K_6 = -2,93$ K/íon.

Touborg e Hog³⁵ calcularam recentemente as constantes de campo cristalino do Tb, Dy, Ho e Er fazendo a medição da magnetização de ligas diluídas com pequenas quantidades de cada uma das terras raras pesadas. Eles usam o diamagnetismo e a simetria hexagonal do Lu, própria das terras raras pesadas, e extrapolam os resultados até 100% de porcentagem atômica para cada uma das terras raras pesadas, para obter as constantes de campo cristalino.

Eles analisam seus resultados experimentais na suposição de que a anisotropia devida ao campo cristalino é da mesma ordem de magnitude que a anisotropia na interação de troca. Os valores que eles obtiveram são duvidosos devido a que esta suposição não é apropriada no caso do hólmió.

A anisotropia do plano basal de hólmió é muito grande. Nas outras terras raras pesadas a anisotropia basal determinada por K_6^6 não passa do 1% do termo K_2 . Mas, devido a configuração eletrônica, no hólmió o termo K_6^6 é quase 10% de K_2 .

Deve-se ressaltar que todos os valores calculados para os parâmetros de campo cristalino foram determinados a partir do ajuste linear de mínimos quadrados à expressão fenomenológica da energia de anisotropia, e os valores das constantes de anisotropia encontrados dependem do número de termos incluídos na Hamiltoniana. Feron e Pauthenet³¹ incluíram termos de maior ordem que Rhyne e outros³⁰, e toda similaridade dos resultados de ambos deve levar em conta este fato.

Esta teoria é usada para descrever a dependência da anisotropia com a magnetização e a temperatura. A Hamiltoniana contém as interações de Zeeman e de troca em ordem zero, e a energia de anisotropia de um íon como Hamiltoniana perturbativa. Este último termo é derivado a partir da distribuição da carga elétrica dos íons na rede cristalina.

A energia potencial devida aos íons colocados nas posições da rede cristalina com coordenadas r_i (r_i, θ_i, ψ_i) e carga elétrica q_i pode ser descrita por:

$$V(\vec{r}) = \left(\sum_i q_i \right) / |\vec{r} - \vec{r}_i| \quad (2)$$

Esta energia potencial pode ser expandida em harmônicos esféricos, $Y_\ell^m(\theta, \psi)$, obtendo assim:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} B_\ell^m r^\ell Y_\ell^m(\theta, \psi) \quad (3)$$

sendo os B_ℓ^m as componentes do campo elétrico cristalino da simetria apropriada, e os $r^\ell Y_\ell^m(\theta, \psi)$ os vários momentos multipolares da distribuição de elétrons.

Devido ao grupo cristalino hexagonal ter centro de simetria ℓ pode só ser número par, e por causa dos elétrons 4f, ℓ só pode ser igual ou menor a 6. Para a simetria hexagonal das terras raras pesadas só os termos B_4^0 , B_6^0 e B_6^6 são diferentes de zero; os outros são cancelados nas somas.

Mas, devido a que as terras raras pesadas não têm a razão ideal c/a do empacotamento perfeito de esferas da estrutura hcp, deve-se incluir o termo B_2^0 na expressão da energia potencial.

O efeito do campo cristalino em termos dos níveis de energia do sistema são calculados com as médias da Hamiltoniana, e a energia de anisotropia pode ser determinada assim:

$$E_a = \langle H_a \rangle \quad (4)$$

onde a energia de anisotropia fora descrita por:

$$H_a(i) = P_2^0 Q_2^0(\vec{J}_i) + P_4^0 Q_4^0(\vec{J}_i) + P_6^0 Q_6^0(\vec{J}_i) + P_6^6 Q_{66}^+(\vec{J}_i) \quad (5)$$

As constantes P_ℓ^m são as constantes fenomenológicas da energia de anisotropia e os $Q_\ell^m(\vec{J})$ são os operadores tensoriais irreduzíveis de momento angular.

A energia de anisotropia foi determinada usando o teorema de Wigner-Eckart no estado fundamental do multiplete J , originalmente usado por Stevens³⁶, pelo qual para cada elétron, os elementos de matriz das funções $r^\ell Y_\ell^m(\theta, \psi)$ podem ser substituídos pelos elementos de matriz dos operadores tensoriais irreduzíveis, multiplicados por um fator constante que é a razão dos elementos de matriz reduzidos. A álgebra destes operadores é apresentada no Apêndice A.

Callen e Callen estavam interessados em descrever a energia de anisotropia em materiais ferromagnéticos e assumiram que a interação de troca é dominante, e as interações de Zeeman e de campo cristalino são pequenas perturbações. Eles não levam em consideração a magnetoestrição que também contribui à anisotropia magnética.

Vimos na eq. (4) que para determinar a energia de anisotropia é necessário calcular a média termodinâmica de H_a , isto é, a média dos operadores $Q_\ell^0(\vec{J})$ que é obtida da soma de $(2J+1)$ termos. Devido a que J é grande nas terras raras pesadas, Callen e Callen substituíram essa soma por uma integral sob orientações contínuas do momento, e encontraram no limite clássico, quando $J = \infty$, a expressão:

$$\langle Q_\ell^0(T, H) \rangle = \langle Q_\ell^0(T=0K) \rangle I_{\ell+1/2} + 1/2^{(\mu H/kT)} I_{1/2}^{(\mu H/kT)} = \langle Q_\ell^0(T=0K) \rangle \hat{I}_{\ell+1/2}(\sigma) \quad (6)$$

$$\text{onde } \mu H/kT = \mathcal{L}^{-1}(\sigma) \quad (7)$$

$$\text{e } \mathcal{L}(x) = \text{ctgh}(x) - 1/x \quad (8)$$

sendo $\mathcal{L}(x)$ a função de Langevin,

$\hat{I}_{\ell+1/2}(\sigma)$ é a função hiperbólica modificada de Bessel de ordem semi-inteira, e σ é a magnetização reduzida.

As medições de anisotropia magnética são em geral medições da magnetização ou do torque, em função do ângulo entre a direção do campo magnético aplicado e o vetor de magnetização. A expressão fenomenológica da energia de anisotropia da eq. (1) de acordo com o modelo descrito converte-se em:

$$H_a = K_2(T,H)P_2(\cos\theta) + K_4(T,H)P_4(\cos\theta) + K_6(T,H)P_6(\cos\theta) + K_6^6(T,H)P_{66}(\cos\theta)\cos 6\psi \quad (9)$$

onde as constantes de anisotropia contêm toda a dependência da anisotropia na temperatura e no campo magnético. Estas constantes são descritas por:

$$K_\ell^m(T,H) = K_\ell^m(T=0K) \hat{I}_{\ell+1/2}^m(\mathcal{L}^{-1}(T,H)) \quad (10)$$

Os valores numéricos das constantes de anisotropia magnética das terras raras pesadas foram, geralmente, obtidos do ajuste linear a expressões do tipo da eq. (9), usando a eq. (10) para a obtenção da constante de anisotropia a $T = 0$ K, da dependência com a temperatura da constante $K_\ell^m(T,H)$.

A temperaturas bem baixas, nas regiões de ordem ferromagnética, quando $\sigma \approx 1$, a eq. (10) pode-se escrever como:

$$K_\ell(T) \propto \sigma^{\ell(\ell+1)/2} \quad (11)$$

e para temperaturas altas, nas regiões paramagnéticas, quando $T > T_c$ e $\sigma \ll 1$, a eq. (10) se escreve como:

$$K_\ell(T) \propto \sigma^\ell \quad (12)$$

I.7. Magnetoestrição

A magnetoestrição de um material é a mudança das dimensões do mesmo originada na interrelação das energias magnéticas e elásticas. Experimentalmente observa-se a magnetoestrição de um monocristal na mudança das dimensões com a aplicação de um campo magnético, ou simplesmente na variação das dimensões da amostra em função da temperatura nos materiais magnéticos. Estas magnetoestrições acontecem para minimizar a energia livre total do sistema. A magnetoestrição é também anisotrópica, isto é, depende da orientação da magnetização relativa aos eixos cristalográficos.

A contribuição da magnetoestrição de um íon resulta da modulação pelas deformações do campo elétrico cristalino e das novas posições que ocuparão os elétrons como resposta às deformações.

A magnetoestrição de dois íons resulta da modulação pelas deformações da interação de troca.

A magnetoestrição estática tem sido estudada nas terras raras pesadas com maior ênfase em Gd, Tb e Dy do que em Ho e Er. Dos resultados experimentais na fase paramagnética das terras raras pesadas, conclui-se que a magnetoestrição a uma dada temperatura é proporcional ao quadrado da magnetização. Os dados experimentais da magnetoestrição nas terras raras pesadas foram analisados com a teoria de Callen e Callen³⁷.

Tratando a interação magnetoelástica com a teoria de perturbações de primeira ordem nas deformações, a teoria da magnetoestrição de um íon considera a seguinte Hamiltoniana:

$$H_{me} = - \sum_{\mu, j, i, l} B_j^{\mu l} \sum_i \epsilon_i^{\mu j} \sum_f K_i^{\mu l} (S_f) - \sum_{\mu, j} \sum_{l, i} \epsilon_i^{\mu j} \sum_{f, g} D_j^{\mu l} (f, g) K_i^{\mu l} (S_f, S_g)$$

onde os $B_j^{\mu l}$ e os $D_j^{\mu l}$ são as constantes magnetoelásticas de um e dois íons, respectivamente, os $\epsilon_i^{\mu j}$ são as deformações irreduzíveis do sistema hexagonal, $K_i^{\mu l} (S_f)$ e $K_i^{\mu l} (S_f S_g)$ são funções de base dos operadores de spin de um e dois íons respectivamente, polinômios isomorfos a representação irreduzível hexagonal, i indexa as funções de base destas representações, no entanto, μ e j indexam as representações irreduzíveis do grupo cristalino, e f e g indexam os íons.

As contribuições de ordem mais baixa nas deformações, na Hamiltoniana magnetoelástica, são lineares (1ª ordem), e são de ordem zero e segunda ordem nas componentes de spin. Os termos de spin de ordem zero não são incluídos, devido a que eles não conduzem a efeitos fisicamente observáveis. Os termos lineares nas componentes de spin são excluídos devido a que eles não são simétricos na operação de reversão temporal. Para ter termos totalmente simétricos na interação magnetoelástica é usada a invariante escalar das funções elásticas e dos operadores de spin, que pertencem a mesma representação irreduzível.

As deformações irreduzíveis do sistema hexagonal, em termos das deformações cartesianas, são descritas como:

$$e^{\alpha, 1} = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33}$$

$$e^{\alpha, 2} = 2\epsilon_{33} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}$$

$$e_1 = \epsilon_{11} - \epsilon_{22}$$

$$e_2 = \epsilon_{12} - \epsilon_{21}$$

$$e_3 = \epsilon_{23} - \epsilon_{32}$$

$$e_4 = \epsilon_{13} - \epsilon_{31}$$

onde $e^{\alpha,1}$ representa a variação de volume, $e^{\alpha,2}$ representa a variação da razão c/a , e^{γ} são deformações no plano basal e e^{ϵ} são deformações transversais em planos que contêm o eixo c .

A dependência da magnetoestrição com campo magnético e temperatura foi encontrada da mesma forma que a anisotropia de um íon como:

$$\lambda(T,H) = \lambda(T=0) \hat{I}_{\ell+1/2} (\mathcal{L}^{-1}(\sigma)) \quad (15)$$

Clark e outros³⁸ encontrou a variação relativa das dimensões lineares em função das direções de magnetização e da medição das deformações como:

$$\begin{aligned} \Delta \ell / \ell = \lambda = & \left[\lambda_1^{\alpha,0} + \lambda_1^{\alpha,2} (\alpha_z^2 - 1/3) \right] (\beta_x^2 + \beta_y^2) \\ & + \left[\lambda_2^{\alpha,0} + \lambda_2^{\alpha,2} (\alpha_z^2 - 1/3) \right] \beta_z^2 \\ & + 2\lambda^{\epsilon,2} (\alpha_x \beta_x + \alpha_y \beta_y) \alpha_z \beta_z \\ & + (1/2) \lambda^{\gamma,2} \left[(\alpha_x \beta_x + \alpha_y \beta_y)^2 - (\alpha_x \beta_y - \alpha_y \beta_x)^2 \right] \end{aligned} \quad (15)$$

onde os $\lambda_i^{\mu,\ell}$ são as seis constantes de magnetoestrição, relacionadas as constantes magnetoelásticas de um e dois íons; α_x , α_y e α_z são os cossenos diretores da magnetização e β_x , β_y e β_z são os cossenos diretores das direções de medição das deformações.

$\lambda_1^{\alpha,0}$ e $\lambda_2^{\alpha,0}$ são os termos simétricos que contêm só constantes magnetoelásticas de dois íons e são responsáveis pela expansão térmica anômala, que mostram as terras raras pesadas a temperaturas de T_N , $\lambda_1^{\alpha,2}$ e $\lambda_2^{\alpha,2}$ representam distorções que alteram as dimensões do plano basal ou do eixo c , respectivamente, conservando, no entanto, a simetria hexagonal; $\lambda^{\gamma,2}$ representa uma distorção no plano basal e $\lambda^{\epsilon,2}$ uma distorção num plano que contêm o eixo c .

Os resultados experimentais de constantes de magnetoestrição baseiam-se na medição da variação relativa das dimensões lineares ($\Delta \ell / \ell$) numa direção particular como função do ângulo do campo

magnético de saturação.

As seis constantes de magnetoestrição ($\ell = 0$ e $\ell = 2$) só foram medidas para Tb e só parcialmente a temperaturas abaixo de T_N . A forte anisotropia não permite mudar a magnetização fora do plano basal. Assim, só é possível determinar $\lambda^{\gamma,2}$ a todas as temperaturas. As outras constantes com $\ell = 2$ são medidas na região paramagnética, e se são de origem de um íon, podem ser extrapoladas a baixas temperaturas com o teoria de Callen e Callen³⁷. Nas figuras 4a, 4b e 4c mostramos o comportamento das constantes de magnetoestrição do Dy³⁹, Tb⁴⁰ e Ho⁴¹, respectivamente, com o ajuste a teoria de magnetoestrição de um íon³⁷. A figura 5 mostra os dados da expansão térmica anômala do hólmio, medida ao longo dos eixos a, b e c em função da temperatura, de 300 K a 4,2 K, obtidos por Rhyne e outros⁴¹ para campo magnético zero e 30 kOe aplicados no plano basal. Acima de 132 K as curvas do campo zero mostram a contração anisotrópica da rede cristalina própria do sistema hexagonal. Na temperatura de 132 K começa o ordenamento helical dos momentos magnéticos e o comportamento anômalo da expansão térmica. Devido às contribuições magnéticas as deformações não é possível de se medir diretamente a deformação térmica abaixo da temperatura de Neél. No entanto, pode-se separar as contribuições magnéticas e térmicas as deformações, da extrapolação a baixas temperaturas, das deformações térmicas medidas bem acima da temperatura de 132 K. Maiores detalhes serão analisados no Capítulo VI, onde se calculam as constantes magnetoestritivas a partir dos dados experimentais da expansão térmica.

Dos valores de $\lambda^{\gamma,2}$ obtidos para hólmio na região entre 70 K e 80 K, Rhyne e outros⁴¹ calcularam o valor de $\lambda^{\gamma,2}(T=0 \text{ K}) = 2,5 \times 10^{-3}$. Este valor de $\lambda^{\gamma,2}$ menor do que valores encontrados para o Tb ($8,7 \times 10^{-3}$) e o Dy ($8,4 \times 10^{-3}$) é atribuído à menor aniso-

tropia de um íon de hólmiu, devido a maior simetria da distribuição da carga 4f, de acordo com Tsuya et al⁴².

I.8. Constantes Elásticas e Atenuação

Os dados experimentais das constantes elásticas, das terras raras pesadas Gd-Tm em função da temperatura, mostram um comportamento anômalo especialmente nas regiões magneticamente ordenadas. Essas anomalias devem-se a contribuição das interações magnetoelásticas às constantes elásticas destes metais.

Existem cinco constantes elásticas independentes para a simetria hexagonal das terras raras pesadas Gd-Tm que são determinadas comumente a partir das medições da velocidade do som nas amostras monocristais, usando a relação:

$$c_{ii} = \rho v_i^2 \quad (16)$$

Com a propagação de ondas elásticas longitudinais ao longo do eixo c, pode-se medir a constante elástica c_{33} , no entanto, a propagação perpendicular ao eixo c dá a constante c_{11} . A constante c_{44} é obtida com ondas elásticas transversais se propagando ao longo do eixo c e polarizadas numa direção do plano basal, ou vice-versa, e a constante elástica c_{66} é obtida diretamente da propagação de ondas transversais ao longo de uma das direções orto-hexagonais do plano basal e polarizada na outra direção do mesmo plano basal. Às vezes é medida a constante elástica c_{12} em substituição de c_{66} , mas ambas estão unidas pela relação:

$$c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2 \quad (17)$$

A quinta constante elástica do sistema hexagonal é c_{13} que pode ser medida de diferentes formas como as usadas por Salama e outros⁶.

E evidente que algumas constantes elásticas podem ser medidas com diferentes direções de propagação e/ou polarização, o que significa que é possível verificar os dados obtidos experimentalmente. Na figura 6 se mostram as possíveis combinações das direções de propagação das ondas elásticas e as direções de polarização para as diferentes constantes elásticas transversais. As medições das constantes elásticas do hólmio⁶, mostram o comportamento das constantes c_{11} , c_{33} , c_{12} e c_{13} na região entre 78 K e a temperatura ambiente. c_{11} , c_{33} e c_{44} foram determinadas diretamente das velocidades do som v_1 , v_3 e v_{44} , da relação $c_{ii} = \rho v_i^2$ onde $\rho = 8,803 \text{ g/cm}^3$ é o peso específico. c_{12} foi calculada das medições da velocidade v_6 e dos valores de c_{11} de acordo com a eq. (16).

Devido a forte atenuação das ondas transversais se propagando ao longo da direção $\langle 1010 \rangle$ não se tem dados para a constante c_{12} abaixo da temperatura de Neél (132 K). Para obter dados da constante c_{13} , Salama e outros¹⁶ usaram a propagação de ondas quase longitudinais com velocidade do som v_{ql} e ondas quase transversais de velocidade v_{qt} . Usando as constantes c_{11} , c_{33} e c_{44} é possível obter o valor de c_{13} das relações:

$$\begin{aligned} \rho v_{ql}^2 &= (c_{11} + c_{33} + 2c_{44})/4 + (1/2) \left[(c_{11} - c_{33})^2/4 + (c_{13} + c_{44})^2 \right]^{1/2} \\ \rho v_{qt}^2 &= (c_{11} + c_{33} + 2c_{44})/4 - (1/2) \left[(c_{11} - c_{33})^2/4 + (c_{13} + c_{44})^2 \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (18)$$

As constantes elásticas do hólmio na região paramagnética, exceto c_{13} , têm a tendência normal de aumentar quando a temperatura desce. Na vizinhança da temperatura de Neél acontecem mudanças no comportamento das constantes elásticas: c_{33} forma um pico invertido com valor mínimo em T_N , c_{13} mostra um máximo bem marcado na mesma temperatura de transição; c_{11} e c_{44} mostram uma mudança da inclinação da região paramagnética à região magneticamente ordenada.

As medições das constantes elásticas do hólmio de Rosen e outros⁴³ foram feitas entre 4,2 K e 300 K. Em geral, os valores encontrados estão de acordo com os reportados por Salama e outros⁶ entre 78 K e a temperatura ambiente. Na temperatura de Curie (20 K) se observa uma queda dos valores das constantes longitudinais c_{11} e c_{33} , assim como nos valores das constantes transversais c_{44} e c_{66} . As constantes c_{13} e c_{12} mostram um pico a T_c . Junto ao presente trabalho, foram medidas as constantes elásticas do hólmio, na mesma amostra com a qual foi medida a dependência destas constantes elásticas com campos magnéticos. Nestas medições de Fernandez⁴⁴, (ver figuras 7 a 11) encontrou-se uma melhor resolução dos valores das constantes elásticas na região ferromagnética cônica, mostrando claramente os valores mínimos destas constantes. c_{33} mostra um valor mínimo exatamente a T_c , e c_{11} mostra um valor mínimo a 15 K. Das constantes transversais c_{44} tem um mínimo a 10 K depois de passar por um máximo a T_c e c_{66} passa por um máximo a T_c e logo desce e fica a um valor constante para temperaturas menores. A constante c_{12} calculada com a eq. (17) é bem diferente dos dados obtidos por Rosen e outros⁴³.

Junto ao comportamento anômalo das constantes elásticas nas temperaturas de transição são observados picos anômalos na medição da atenuação do ultrassom. Salama e outros⁶ observaram a atenuação de ondas elásticas longitudinais de 20 MHz propagando ao longo do eixo c do hólmio. Nas medições de Fernandez⁴⁴ com ondas elásticas de 20 MHz, propagando também ao longo do eixo c, se encontra um pico mais estreito que o observado por Salama e outros⁶, que ocorre exatamente a T_N e um outro pico a T_c (ver a figura 12). A propagação de ondas longitudinais ao longo do eixo b, mostra uma série de picos na atenuação começando como um pequeno a 135 K, um mínimo a T_N e um salto a 120 K seguido de vá

rios máximos e mínimos a temperaturas menores (ver figura 13).

Na atenuação de ondas transversais são observados vários picos na propagação de ondas elásticas de 20 MHz propagando ao longo do eixo c e polarizadas numa direção do plano basal. Os picos mais estreitos ocorrem a T_N (ver figura 14). Tachiki e outros⁴⁵ observaram estes picos a 24 K e 95,5 K com ondas transversais de 15 MHz e Vigren⁴⁶ tem proposto uma estrutura de domínios mistos que estabilizam a estas temperaturas nas quais a periodicidade espiral se torna similar à da rede cristalina. A atenuação de ondas transversais propagando ao longo do eixo b e polarizadas na direção do eixo a mostra picos nas temperaturas de 260 K, 160 K, 125 K, 60 K e picos menores a 22 K e 14 K (ver figura 15).

As constantes elásticas de segunda ordem podem ser encontradas a partir das derivadas segundas da energia livre com as deformações. Em segunda ordem nas deformações, a energia elástica é:

$$F_{el}^{(2)} = (1/2) \sum_{i,j,k,l} c_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \quad (19)$$

e as constantes elásticas são:

$$c_{ijkl} = (\partial F_{el}^{(2)} / \partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}) \quad (20)$$

sendo ϵ_{ij} o tensor de deformações infinitesimais que pode ser descrito pelas componentes em termos do deslocamento $\mu(x' - x)$, das coordenadas antes (x) e depois (x'), da deformação, assim:

$$\epsilon_{ij} = (\partial \mu_i / \partial x_j) \quad (21)$$

onde $i, j = 1, 2, 3$.

Decompondo este tensor nas partes simétrica e assimétrica:

$$\epsilon_{ij} = (1/2) (\epsilon_{ij} + \epsilon_{ji}) + (1/2) (\epsilon_{ij} - \epsilon_{ji}) \quad (22)$$

$$\epsilon_{ij} = e_{ij} + \omega_{ij} \quad (23)$$

Geralmente, só a parte simétrica e_{ij} é considerada no estudo das constantes elásticas. Entretanto, uma vez que o acoplamento magnetoelástico é muito forte nas terras raras pesadas, a parte antissimétrica ω_{ij} deve ser levada em consideração, especialmente no caso da propagação de ondas elásticas transversais para as quais ω_{ij} é diferente de zero.

Na representação hexadimensional irreduzível do grupo D_{3h} , a energia livre do sistema elástico, de segunda ordem nas deformações, pode ser escrita como:

$$F_{el}^{(2)} = (1/2) \sum_{\Gamma} \sum_{j,j'} c_{jj'}^{\Gamma} \sum_i \epsilon_i^{\Gamma,j} \epsilon_i^{\Gamma,j'}$$

onde as $c_{j,j'}^{\Gamma}$ são constantes elásticas de segunda ordem, da representação irreduzível. Uma vez que o acoplamento só ocorre entre funções de base da mesma representação, a eq. (24) pode ser escrita como:

$$F_{el}^{(2)} = (1/2) c_1^{\alpha} (\epsilon^{\alpha,1})^2 + c_{12}^{\alpha} \epsilon^{\alpha,1} \epsilon^{\alpha,2} + (1/2) c_2^{\alpha} (\epsilon^{\alpha,2})^2 + (1/2) c^{\gamma} [(\epsilon_1^{\gamma})^2 + (\epsilon_2^{\gamma})^2] + (1/2) c^{\epsilon} [(\epsilon_1^{\epsilon})^2 + (\epsilon_2^{\epsilon})^2] \quad (25)$$

onde as $c_{jj'}^{\Gamma}$ estão descritas por combinações lineares das constantes elásticas cartesianas por:

$$\begin{aligned} c_1^{\alpha} &= (2c_{11} + c_{33} + 2c_{12} + 4c_{13})/9 \\ c_2^{\alpha} &= (c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13})/18 \\ c_{12}^{\alpha} &= (c_{33} - c_{11} + c_{13} - c_{12})/9 \\ c^{\gamma} &= c_{66} \\ c^{\epsilon} &= c_{44} \end{aligned} \quad (26)$$

1.9. Dependência das constantes elásticas com campo magnético

Geralmente, um material qualquer, as constantes elásticas

de segunda ordem são calculadas a partir das derivadas segundas da energia livre com as deformações, a entropia constante, devido a que na propagação de ondas elásticas de ultrassom ($f=10\text{MHz}$), não existe fluxo de calor e as condições são adiabáticas.

No caso das terras raras pesadas é provável⁴⁷ que exista fluxo de energia na propagação de ondas elásticas do sistema de spins, devido ao acoplamento magnetoelástico e aos pequenos tempos de relaxação spin-rede e spin-spin, da ordem de 10^{-10} seg, menores ao tempo de variação das deformações, $1/f$, que para a frequência de 10 MHz é da ordem de 10^{-7} seg, isto é:

$$\tau_{s-T} \ll \tau_{T-T} \quad e \quad \tau_{s-s} \ll \tau_{T-T} \quad (27)$$

Assim, nas terras raras pesadas a propagação de ondas elásticas de ultrassom é à temperatura constante.

Nós calculamos as constantes elásticas a partir das derivadas segundas da energia interna, U , como:

$$c_{ijkl} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \right)_T \quad (27)$$

Em presença de campos magnéticos, as constantes elásticas tem mais uma contribuição:

$$c_{ijkl}^{(H)} = c_{ijkl}^{(0)} + \Delta c_{ijkl}^{(H)} \quad (28)$$

sendo $\Delta c_{ijkl}^{(H)}$ a contribuição magnetoelástica as constantes elásticas de segunda ordem, calculada com:

$$\Delta c_{ijkl}^{(H)} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \right)_{T,H} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \right)_{T,H=0} \quad (29)$$

A teoria de magnetização de Callen e Callen³⁷ não prediz nenhuma dependência das constantes elásticas na presença de campos magnéticos, devido a que a Hamiltoniana usada por eles inclui só termos de primeira ordem nas deformações.

Baseados na teoria de Callen e Callen³⁷, Southern e Goodings⁴⁸ usaram o tensor de deformações finitas \hat{E}_{ij} em substituição

tuição do tensor de deformações infinitesimais ϵ_{ij} para obter na Hamiltoniana magnetoelástica de Callen e Callen termos de segunda ordem nas deformações, que contribuíssem a variação das constantes elásticas em função do campo magnético. O tensor de deformações finitas usado foi:

$$\bar{E}_{ij} = (1/2) (\epsilon_{ij} + \epsilon_{ji}) + (1/2) \sum_{\lambda=1}^3 \epsilon_{\lambda i} \epsilon_{\lambda j} \quad (30)$$

No tratamento das constantes elásticas transversais, eles também incluíram ω_{ij} , a parte antissimétrica do tensor de deformações infinitesimais, que é diferente de zero somente quando se aplica ao cristal uma tensão transversal, que é o caso das deformações devidas à propagação de ondas elásticas transversais.

No caso das constantes elásticas longitudinais, Southern e Goodings⁴⁸ encontraram uma dependência quadrática destas constantes com o campo magnético aplicado.

Gama e outros^{49, 50} discutiram a substituição das deformações infinitesimais pelas deformações finitas, usando a teoria de Southern e Goodings da dependência com o campo magnético das constantes elásticas longitudinais das terras raras pesadas na região paramagnética. Eles^{49, 50} encontraram no caso do hólmio que as constantes magnetoelásticas calculadas com a teoria de Southern e Goodings são uma ordem de magnitude maior do que os valores encontrados com medições da magnetoestrição estática.

Nos dados experimentais que apresentamos no Capítulo IV é fácil ver que as contribuições magnetoelásticas às constantes elásticas transversais do hólmio, em todas as regiões de ordenamento magnético, são da mesma ordem de magnitude que no caso das constantes elásticas longitudinais, em contraposição as predições de Southern e Goodings⁴⁸.

O uso do tensor de deformações finitas \bar{E}_{ij} por Southern e

Goodings⁴⁸ e outros autores, no estudo da variação das constantes elásticas como função do campo magnético aplicado, está errado devido a que eles fazem a suposição incorreta de que as derivadas segundas de energia elástica escrita em termos do tensor das deformações finitas, até primeira ordem nas deformações infinitesimais, são as constantes elásticas da segunda ordem. Segundo foi mostrado por Donoho⁵⁷, Kale⁵² e ultimamente por Torikachvili⁵³, não é correto só substituir os dois primeiros termos da expansão do tensor de deformações finitas, em vez das deformações infinitesimais na Hamiltoniana magnetoelástica de Callen e Callen, para obter contribuições magnetoelásticas as constantes elásticas das terras raras pesadas.

Escrevendo a energia livre do sistema elástico até segunda ordem nas deformações infinitesimais

$$F_{el} = \sum_{ij} b_{ij} \epsilon_{ij} + (1/2) \sum_{ijkl} c_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \quad (31)$$

Southern e Goodings substituíram o tensor de deformações finitas \vec{E}_{ij} no termo linear nas deformações infinitesimais da energia livre $F_{el}^{(1)}$.

$$F_{el}^{(1)} = \sum_{ij} b_{ij} \epsilon_{ij} = \sum_{ij} b_{ij} \left[(1/2) (\epsilon_{ij} + \epsilon_{ji}) + (1/2) \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda i} \epsilon_{\lambda j} \right] \quad (32)$$

e definiram a constante elástica:

$$b_{ij} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} (\partial^2 F_{el}^{(1)} / \partial \epsilon_{ij}^2) \quad (33)$$

como se fosse a constante elástica de segunda ordem c_{ijkl} o que não é correto, pois essa expressão para a energia livre não é completa até segunda ordem nas deformações. A constante elástica de segunda ordem é:

$$c_{ijkl} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} (\partial^2 F_{el} / \partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}) \quad (34)$$

e pode-se usar também:

$$c_{ijkl} = \lim_{E \rightarrow 0} (\partial^2 F_{el} / \partial E_{ij} \partial E_{kl}) \quad (35)$$

se se especifica o tensor em uso.

A invariância rotacional invocada por Southern e Goodings, para descrever as contribuições magnetoelásticas nas constantes elásticas transversais das terras raras pesadas, não é necessária pois a parte antissimétrica ω_{ij} do tensor de deformações infinitesimais aparece naturalmente na expansão do potencial cristalino, que é uma função escalar, portanto, invariante as rotações. Moran e Luthi⁵⁴ mediram a mudança das constantes elásticas longitudinais com campo magnético em Gd, Tb, Dy e Ho. Estes autores encontraram uma dependência quadrática com o campo magnético fora da região crítica, atribuída a termos de segunda ordem nas deformações que se originam no acoplamento de troca, ou nos termos de um íon, e dependem da derivada segunda da constante de acoplamento correspondente, com relação às deformações.

Long e outros⁵⁵ propuseram uma outra explicação para as contribuições magnetoelásticas as constantes elásticas. Eles consideram o acoplamento magnetoelástico como uma perturbação calculada até segunda ordem com a teoria de pequenas deformações. Os resultados de Long e outros⁴⁹ dependem dos quadrados das constantes magnetoelásticas em vez do comportamento linear obtido por Southern e Goodings⁴⁸.

1.9.1. Resumo do tratamento termodinâmico de Freyne⁵⁶

Freyne usou um outro método para calcular as contribuições magnetoelásticas do Gd. Ele calculou os autovalores da energia E_m com uma Hamiltoniana que tem as interações de Zeeman e troca

isotrópica em ordem zero, e inclui as energias de anisotropia e as interações magnetoelásticas, como correções de primeira ordem. A Hamiltoniana usada por ele foi semelhante a de Cablen e Callen³⁷, mas fez uma tentativa de incluir uma contribuição dinâmica ao acoplamento magnetoelástico. Ele calculou a velocidade das ondas elásticas, da relação de dispersão das ondas, e encontrou a constante elástica a partir da derivada segunda da energia interna do cristal com a relação:

$$c = \rho v^2 = (\partial^2 U / \partial e_{33}^2) \quad (36)$$

Com os autovalores de energia, o cálculo da energia interna foi feito com:

$$U = \left(\sum_m E_m e^{-E_m/kT} \right) / \left(\sum_m e^{-E_m/kT} \right) \quad (37)$$

Usando um computador, calculou numericamente as derivadas segundas da energia interna, e desta encontrou valores numéricos para verificar o comportamento experimental das constantes elásticas c_{33} e c_{44} no Gd.

A anomalia observada em c_{33} em Gd a 240 K^{55,56} deslocava-se a temperaturas menores com campos magnéticos aplicados no plano basal. Para suprimir esta anomalia era preciso aplicar campos magnéticos de até 80 kOe no plano basal ou numa direção perpendicular ao plano basal.

Freyne usou valores encontrados experimentalmente para as constantes de campo cristalino e magnetoelásticas, e calculou a dependência com a temperatura da magnetização e da direção do eixo de magnetização fácil para mostrar que os parâmetros que usava eram consistentes com os dados experimentais.

O cálculo de c_{33} com a temperatura mostrou a anomalia observada na temperatura correta com campo magnético zero.

Aplicando um campo magnético encontrou-se que a anomalia

tica estática ou magnetoestrição. As interações de troca e a magnetoestrição de dois íons foram tratadas na aproximação de campo molecular. A matriz da Hamiltoniana de ordem zero é de 16 por 16 para o Dy e não é diagonal. Assim, os autovalores e autovetores da Hamiltoniana de ordem zero foram calculados numericamente com um computador digital de alta velocidade.

A Hamiltoniana de perturbação H_{me}^{din} é devida às deformações dinâmicas, aplicadas na medição da velocidade do som, forma parte da interação magnetoelástica, e pode ser descrita como:

$$H_{me}^{din} = \sum_{i=1}^7 X_i Q_i \quad (38)$$

onde os Q_i 's são os sete operadores de momento angular e os X_i 's são coeficientes, que são funções das deformações e das constantes magnetoelásticas.

As contribuições das interações magnetoelásticas dinâmicas às energias foram calculadas com teoria de perturbações de segunda ordem sendo:

$$E_m = E_m^0 + E_m^1 + E_m^2 \quad (39)$$

$$E_m = E_m^0 + \langle m | H_{me}^{din} | m \rangle + \sum_{n \neq m} \frac{\langle m | H_{me}^{din} | n \rangle \langle n | H_{me}^{din} | m \rangle}{E_m^0 - E_n^0} \quad (40)$$

Com estes autovalores da energia foi calculada a energia interna, U , com a relação:

$$U = \left(\sum_m E_m e^{-E_m/kT} \right) / \left(\sum_m e^{-E_m/kT} \right) \quad (41)$$

A contribuição magnetoelástica às constantes elásticas se encontra a partir de:

$$\Delta c_{ijkl}(H) = (\partial^2 U(H) / \partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl})_T - (\partial^2 U(H=0) / \partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl})_T \quad (42)$$

onde as derivadas segundas da energia interna com relação às deformações devem ser expressas em termos das derivadas de E_m^1 e E_m^2 , que

se deslocava a temperaturas menores, como foi observado experimentalmente, e que se precisava campos de cerca de 80 kOe para suprimir a anomalia em c_{33} . Calculando c_{44} Freyne encontrou uma pequena anomalia em comparação com a encontrada para c_{33} , consistente com as observações experimentais de c_{44} .

Este mesmo tratamento não pode ser aplicado às outras terras raras pesadas pelas seguintes razões:

No Gd a interação de troca é dominante devido ao Gd ser um íon com $L = 0$, que não tem anisotropia de um íon. Isto não acontece com as outras terras raras pesadas, onde a contribuição da anisotropia de um íon é muito importante. Freyne também não tomou em conta os operadores que dão termos diagonais na Hamiltoniana de ordem zero, como a anisotropia do plano basal e a magnetoestricção.

Tomando em conta todas essas limitações, é possível extender o tratamento termodinâmico de Freyne as outras terras raras pesadas.

I.10. Tratamento termodinâmico geral

No trabalho de Kale⁵² foi extendido o tratamento termodinâmico de Freyne⁵⁶ as terras raras pesadas altamente anisotrópicas, especialmente ao caso das contribuições magnetoelásticas às constantes elásticas do Dy. Resumiremos aqui os resultados de Kale para o Dy e apresentaremos as modificações que foram necessárias para descrever o comportamento das constantes elásticas do hólmio em função do estado de magnetização.

Em ordem zero, a Hamiltoniana usada por Kale inclui as interações de troca isotrópica e anisotrópica, a interação de Zeeman, a interação de campo cristalino e a interação magnetoelás

são os únicos termos que dependem das deformações.

Devido a que inicialmente não se têm dados experimentais ou teóricos das constantes magnetoelásticas, e que as derivadas de E_m^1 e E_m^2 com relação as X_i 's dependem só dos elementos de matriz dos operadores Q_i , as derivadas segundas da energia interna com relação às deformações devem ser expressas em termos das derivadas segundas da energia interna com relação as X_i 's:

$$(\partial^2 U / \partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}) = \sum_{m,n} \left(\frac{\partial X_m}{\partial \epsilon_{ij}} \right) \left(\frac{\partial X_n}{\partial \epsilon_{kl}} \right) (\partial^2 U / \partial X_m \partial X_n) \quad (43)$$

onde as derivadas $(\partial^2 U / \partial X_m \partial X_n)$ podem ser calculadas numericamente, e as derivadas $(\partial X_m / \partial \epsilon_{ij})$ são combinações lineares das constantes magnetoelásticas e das deformações.

Se encontrou que a variação das constantes elásticas é bilinear nas constantes magnetoelásticas e, portanto, deve-se usar um procedimento numérico de ajuste não linear para obter os valores das constantes magnetoelásticas a partir dos dados experimentais de Δc_{ijkl} em função da magnetização reduzida σ .

Em nosso tratamento teórico da variação das constantes elásticas de segunda ordem, com o campo magnético aplicado, usamos apenas as contribuições magnetoelásticas de um e dois íons, de primeira ordem nas deformações, embora exista evidência encontrada no comportamento experimental das constantes elástica transversais, que é necessário incluir interações magnetoelásticas de maior ordem nas transformações e também, a contribuição da energia elástica de terceira ordem.

Neste trabalho, a finalidade principal foi a obtenção de um conjunto de dados experimentais sob o comportamento das constantes elásticas do hólmio, como função da magnetização e da temperatura.

Nós vamos desenvolver um modelo teórico, baseado no cál

culo de quantidades termodinâmicas, e aplicá-lo na região para magnética na tentativa de descrever o comportamento observado. Esse modelo é simplificado e desconsidera as interações magneto-elásticas de ordem superior. Entretanto, várias conclusões úteis podem ser obtidas de sua aplicação.

Equipamentos, Materiais e Procedimentos Experimentais

Neste trabalho, foram medidas a magnetização, a velocidade do som e a atenuação das ondas elásticas numa amostra monocristalina de hólmio com campos magnéticos de até 72 kOe nas temperaturas entre 4,2 K e 300 K. Segue uma descrição dos equipamentos e materiais usados, assim como dos métodos experimentais utilizados.

II.1. Amostra

A amostra monocristalina de hólmio foi cortada na Universidade de Rice, USA, a partir de um cristal maior adquirido à Metals Research. O cristal foi crescido pelo método de zona fluante aquecida por rádio frequência. O cristal original de forma cilíndrica tinha dimensões de 30 mm de comprimento e 5 mm de diâmetro aproximadamente. A amostra usada foi cortada do cristal original pelo processo de faísca, obtendo três conjuntos de fases perpendiculares dos três eixos orto hexagonais do sistema hexagonal: a, b e c, (ver figura 1.b.). Os eixos cristalográficos foram identificados com diagramas de Laue e a orientação das fases relativas aos eixos tem um desvio angular máximo de ± 1 grau.

As superfícies foram polidas pelo processo de faísca e as faces não paralelas dentro de 3 a 5 minutos de arco.

A pureza da amostra é de 99,9% de acordo com os fabricantes. A massa específica reportada é de $8,803 \text{ gr/cm}^3$. As dimensões médias da amostra são de: 8,03 mm na direção do eixo c,

de 3,5 cm na direção do eixo b e de 3,94 mm na direção do eixo a. A massa é de 1,0703 g.

II.2. Suportes de amostra

Dois tipos de suporte de amostra foram usados na medição da velocidade do som com a amostra de hólmiu. Um suporte foi usado para a propagação de ondas elásticas na direção do campo magnético aplicado provido pelo magneto supercondutor e um outro suporte foi necessário para a propagação de ondas elásticas perpendiculares à direção do campo magnético aplicado.

O esquema do primeiro tipo é dado na figura 18. O sinal de RF chega ao conector BNC situado na parte superior do disco de bronze que fecha a entrada a câmara do suporte de amostra. Este disco está soldado a um tubo de aço inoxidável de paredes finas que tem em seu interior um cabo coaxial. O fio central do coaxial está ligado a um disco de cobre ao qual está soldada uma mola. A parte inferior da mola está soldada à parte superior da base de um disco de cobre que tem paredes cilíndricas que permitem o deslocamento desta peça nas paredes de teflon da parte interna da carcaça do suporte de amostra. Este segundo disco é na prática um dos eletrodos para excitar o transdutor de quartzo que fica acima da amostra. O segundo eletrodo é a mesma amostra metálica que está colada com verniz GE-7031 a base de um outro bloco cilíndrico de cobre. O contato elétrico é fornecido por tinta de prata e o verniz permite um bom contato térmico, ao mesmo tempo que mantém fixa a amostra na presença dos altos campos magnéticos aplicados. O terra do sinal RF está ligado à massa da carcaça que ao mesmo tempo está ligada ao bloco cilíndrico inferior através de parafusos de cobre que servem para ajustar o cilindro à carcaça.

Na parte inferior do cilindro, base da amostra, se encontra um cilindro de diâmetro menor enrolado com fio duplo de constantan que serve de resistência elétrica para aquecer a amostra.

Na parte média do cilindro base, muito próximo da amostra, se tem um orifício onde se coloca um diodo de GaAs que serve para medir e controlar a temperatura da amostra. O diodo está colado com verniz GE-7031 que é um bom condutor térmico.

Pode-se ver na figura 19, que a carcaça é um bloco de cobre de forma rectangular com extensão cilíndrica na parte inferior que serve para enrolar o aquecedor. Para ter o cristal em posição horizontal, de tal jeito que as ondas elásticas propagassem perpendicularmente a direção vertical do campo magnético, abriu-se um orifício de 14 mm de diâmetro em uma das paredes laterais do bloco maciço de cobre. Neste orifício se colocou um pequeno disco de cobre colado a uma peça de plástico, unida a uma mola que está ligada ao fio central do cabo coaxial portador do sinal RF. Um outro buraco de diâmetro maior concêntrico ao anterior foi torneado ao lado oposto do bloco rectangular para deixar passar a amostra e a plataforma cilíndrica que serve de base à amostra. Esta plataforma está ligada ao terra do cabo coaxial através da massa do bloco rectangular por parafusos de cobre. É claro que para este suporte de amostra o contato térmico não é tão bom como o anterior, devido à distância entre o aquecedor e a amostra. O diodo está no interior de um orifício que fica na parte inferior do bloco rectangular, entre o aquecedor e o espaço onde fica a amostra.

Feram usadas plataformas de diferentes espessuras para suportar a amostra nas diferentes posições cristalográficas, pelo fato de que a parte móvel do suporte com a mola, se desloca-

va 4 mm.

O suporte da amostra usado na medição da magnetização é mais simples. Consiste de uma extensão da vareta vibrante do magnetômetro. As extensões foram construídas de quarzo e tam
bém de aço inoxidável, de comprimento aproximado de 25 cm. Para evitar o movimento lateral foram colocados espaçadores de te
flon entre as extensões que podem ser removidas e ficam unidas através de roscas machos e fêmeas. O próprio suporte é uma pe
quena extensão que termina numa plataforma cilíndrica de maior diâmetro.

A amostra é colada nesta plataforma com verniz GE-7031. O diodo sensor da temperatura não tem contato direto com a amos
tra, que assim fica livre ao fluxo de gás, que serve para con
trolar a temperatura diretamente sobre ela.

II.3. Sistema criogênico

Consiste de um criostato que se mostra esquematicamente na figura 20 e o sistema de controle de temperatura.

II.3.1. Criostato

O corpo principal do criostato foi fornecido pela Oxford Instruments com a bobina supercondutora. Este criostato consiste de um "dewar" de aço inoxidável que possui 3 câmaras. A pri
meira, mais externa, se enche com nitrogênio líquido para se res
friar inicialmente o sistema. Serve também como blindagem térmi
ca da câmara interna de hélio líquido e tem isolamento de alto vácuo do ambiente exterior. Existe também isolamento de alto vá
cuo entre as câmaras de nitrogênio e de hélio líquidos. A bobi

na supercondutora fica na base da câmara de hélio, e está suspensa da cabeça do criostato por três varetas. A flange superior do criostato, tem todos os "feed-throughs" para os cabos de condução da bobina supercondutora, os tubos de entrada e saída para nitrogênio líquido, a entrada da linha de transferência de hélio, a saída para o hélio gasoso até o sistema recuperador, as entradas para o vácuo de isolamento, e a cabeça da câmara de amostra. Lâminas finas de cobre foram colocadas ao redor dos suportes da bobina para fornecer blindagem térmica ao hélio líquido dentro do qual fica inversa a bobina supercondutora.

Todo o sistema criogênico de temperatura variável foi construído no Laboratório de Baixas Temperaturas da UNICAMP. O sistema é de fluxo contínuo de gás, controlado por uma válvula agulha. Na base da câmara fica o acesso para o hélio líquido ou gasoso à câmara de amostra através de um tubo capilar e do trocador de calor. Este trocador consiste de dois tubos concêntricos. O tubo interior foi enchido de pó de cobre. O tubo do reservatório de hélio líquido entra na base do trocador que tem uma resistência elétrica enrolada no exterior do primeiro tubo. O tubo capilar que vem do reservatório segue por um tubo de cobre de diâmetro pequeno que está enrolado no exterior do tubo mais externo. Este tubo de cobre entra na base do tubo mais interno. O fio aquecedor está no espaço interior aos tubos concêntricos, e assim pode-se aproveitar ao máximo o aquecimento da câmara da amostra através do fluxo de gás previamente aquecido.

II.3.2. Controle de temperatura

Consiste no fluxo de gás de hélio a 4,2 K que entra na câmara de amostra através do trocador de calor e o aquecimento elé

trico se dá em dois lugares; primeiro, no trocador de calor, onde a resistência elétrica é alimentada por uma fonte de corrente e voltagem (Philips, modelo PE-1512) onde a potência jogada no aquecedor é variada entre 0,5 Watts a baixas temperaturas, para não coletar hélio líquido na câmara de amostra, e um máximo de 20 Watts na região perto da temperatura ambiente. A segunda fonte de calor é o aquecedor feito de constantan ou manganin, de 40 Ω colocado nos mesmos suportes de amostra das medições de ultrasom. Nas medições de magnetização se usou um trocador de calor colocado na direção do fluxo de gás, perto da amostra. A corrente elétrica para alimentar a resistência dos suportes de ultrasom vem de um controlador de temperatura desenhado e construído por Donoho no L.B.T. da UNICAMP, baseado no desenho do controlador de temperatura Modelo 152 da Princeton Applied Research.

Este controlador de temperatura é do tipo que responde proporcionalmente ao sinal de erro da temperatura desejada e tem, além do círculo proporcional, um integrador e um diferenciador. O sensor de temperatura é um diodo de Ga As alimentado por uma fonte calibrada a 10 A. O terminal positivo do diodo está conectado a um amplificador diferencial. A voltagem de referência, calibrada inicialmente com a temperatura, é aplicada também ao amplificador diferencial. A diferença de voltagem do sinal de erro é amplificada por um factor de 1000 e uma parte deste sinal é aplicada ao circuito integrador-diferenciador que trabalha como integrador.

O controlador de temperatura tem três potenciômetros. O ajuste de Ganho controla o sinal aplicado ao circuito integrador-diferenciador. Os ajustes diferenciador e integrador controlam as constantes de tempo dos seus respectivos circuitos.

A corrente fornecida ao aquecedor depende da saída do cir

cuito diferenciador-integrador, e em geral, do ajuste dos três potenciômetros. O circuito diferenciador serve para moderar as mudanças rápidas da voltagem do diodo. Mas, se a mesma é muito pequena, domina o modo integrador que é o modo normal de controle de temperatura. Pequenas flutuações da temperatura dão sinais de erro que são integradas e modificam a saída no sentido necessário para anular o erro. Inicialmente, se deseja mudar a temperatura rapidamente e a diferença de voltagem é grande. Deste modo, o sinal de erro é grande e fecha uma chave de estado sólido que curto-circuita o integrador, e permite o controlador trabalhar como um amplificador de ganho fixo. Este modo se conhece como proporcional ao sinal do erro.

Através da experiência se encontrou que a resposta térmica do controlador de temperatura era muito lenta quando se usava somente o trocador de calor na base da câmara de amostra. Para melhorar esta resposta, foram colocados aquecedores nos mesmos suportes de amostra nas medições de ultrassom e se colocou um segundo trocador de calor perto da amostra nas medições da magnetização. No primeiro caso a resposta é bem mais rápida devido ao aquecedor e o diodo sensor da temperatura estarem colocados na mesma massa de cobre. O trocador de calor da base da câmara de amostra pré-aquece o gás que entra nesta câmara. A corrente usada neste trocador é mínima deixando uma margem de potência bastante grande para o controlador de temperatura.

O controle de temperatura foi de 0,1 K ou menos, determinado pelas oscilações na temperatura do diodo. Devido ao fato que a amostra tem uma inércia térmica maior, as oscilações da temperatura da amostra são possivelmente menores. De acordo com as especificações do controlador de temperatura da P.A.R. a reprodutibilidade da temperatura deveria ser de 0,1 K.

II.3.3. Magneto Supercondutor

Os campos magnéticos de até 72 kOe usados neste trabalho foram criados por um magneto supercondutor da Oxford, construído com fio de NbTi. A bobina tem um núcleo de 5 cm de diâmetro. O campo magnético no interior deste núcleo é de alta homogeneidade. A inomogeneidade reportada pelos fabricantes é de 1 parte em 10^5 numa esfera de 1 cm de diâmetro. A mesma é menor à inomogeneidade dos campos demagnetizantes no interior da amostra que é de forma irregular.

Não foram feitas as medidas de campo magnético diretamente com um gaussmetro. Para conhecer esta grandeza usava-se o fator de calibração de 1,714 kOe/A fornecido pela Oxford, e bastava conhecer a corrente que passa pela bobina supercondutora fornecida pelo monitor de corrente. Esta corrente foi medida da saída de voltagem do monitor de corrente, da fonte de potência do magneto supercondutor. A voltagem tem um factor de proporcionalidade de 1,25 mV/A e foi medida com multímetro digital (Systron Donner-Modelo 7004). A fonte de corrente da Oxford fornece até 60 A. Um circuito especial permite limitar o valor máximo de corrente para não atingir a corrente crítica no fio supercondutor, e assim não fazer a transição supercondutor normal no NbTi.

Nas medições da magnetização, a voltagem do monitor de corrente foi usada para varrer o eixo X do registrador X+Y (Hewlett-Packard Modelo 7004-B). Para varrer o campo magnético linearmente até o valor máximo permitido, podia-se controlar externamente a fonte de corrente com um sinal de 0 a 5 volts de corrente contínua. Este sinal foi fornecido por um gerador de varredura da Oxford Instruments com tempos de 1, 2, 5, 10, 20, 50 e 100 minutos. Para evitar a variação muito rápida do campo não se

usaram tempos mais curtos do que 10 minutos, nem se usaram tempos maiores de 50 minutos para conservar o hélio líquido quando se incrementava o campo magnético. Ao descer o campo, abaixo de 28 kOe, usou-se a escala de 5 minutos sem ter problemas.

II.3.4. Sensor de temperatura

Foram usados diodos de GaAs da Lakeshore Cryotronics para se medir a temperatura de amostra nos dois experimentos. Escolhemos aqueles diodos de menor erro de medida com campos magnéticos altos.

Com uma corrente de ativação constante de $10\mu\text{A}$ através do diodo, a voltagem foi bem linear a temperaturas acima de 50 K com uma sensibilidade de cerca de 3 mV/K. Esta sensibilidade é bem melhor das encontradas nos termopares e resistências de platina usadas para as mesmas temperaturas.

A calibração dos diodos foi feita com um termopar de cobre-constantan que tem boa sensibilidade entre 20 K e 300 K. Os três diodos originais foram colados com verniz GE-7031 num bloco cilíndrico de cobre com o termopar ao centro dos três diodos. Dessa maneira os três diodos medem a mesma temperatura, embora a calibração não seja exata. Este foi o critério principal para se ter a mesma temperatura nos dados de ultrassom, e nos valores da magnetização, medidos separadamente, mas com os diodos sensores de temperatura calibrados ao mesmo tempo.

O termopar de referência foi colocado num "dewar" contendo água destilada, e gelo de água destilada, esperando que se atingisse o equilíbrio termodinâmico no ponto triplo da água a 273.16 K. A força electromotriz gerada no termopar foi medida com um potenciômetro (Leeds e Northrup - Modelo K-1), uma cela padrão

(Eppley), uma fonte de potência (Hewlett-Pakard Modelo 6111A), e um detector de zero (Sullivan Modelo 3333). A tabela de calibração do termopar usada foi a da National Bureau of Standards.

Para estabilizar a temperatura e fazer as leituras do termopar nos diodos a ser calibrados, utilizou-se um diodo não calibrado ligado ao controlador de temperatura descrito anteriormente. Com a temperatura do sistema estabilizado se mediu a voltagem de cada um dos diodos no multímetro Systron-Donner. A voltagem do termopar foi medida com o potenciômetro Leeds e Northrup. Para encontrar a calibração nas temperaturas desejadas usou-se um programa de computador para fazer as interpolações.

II.4. Magnetômetro

A medição da magnetização foi feita com um magnetômetro de amostra vibrante da Princeton Applied Research - Modelo 155.

O princípio de operação do magnetômetro é o seguinte: a saída de um oscilador senoidal de baixa frequência (81 Hz) é amplificada para excitar um alto-faltante que converte a corrente elétrica em vibrações mecânicas. Este movimento do alto-falante é transmitido a amostra por uma vareta que se presta como suporte. A amostra vibra, então, dentro do campo magnético e conseqüentemente, o campo dos dipolos magnéticos da amostra magnetizada, vibram e estas oscilações induzem uma voltagem nas bobinas detecto-ras montadas ao redor da amostra. As voltagens então induzidas são geralmente da ordem microvolts, e tem uma relação de fase constante com o oscilador, o que possibilita usar métodos de detecção sensitiva a fase na medição destes sinais. Para determi-nar o valor do momento magnético deve-se calibrar o magnetômetro com uma amostra de magnetização padrão.

O magnetômetro foi usado com o magneto supercondutor descrito anteriormente. Daí ser necessário desenhar e construir bobinas de detecção diferentes das fornecidas pela P.A.R. para uso com magnetos convencionais. O suporte das bobinas foi feito de plástico, e as bobinas consistiam de 100 voltas cada uma, e foram enroladas na mesma direção, nos extremos do suporte cilíndrico, com aproximadamente 8 cm de comprimento.

As bobinas foram conectadas em oposição para maximizar o sinal detectado. As bobinas de detecção foram colocadas no exterior da câmara de amostra devido às limitações de espaço nesta câmara. Idealmente, estas bobinas deveriam ficar fixas ao magneto para evitar a detecção de sinais que vem do acoplamento mecânico das bobinas com as vibrações do magnetômetro em campos magnéticos não homogêneos. O número de voltas das bobinas foi reduzido em relação as da P.A.R. para obter uma sensibilidade 10 vezes menor e assim não ter que usar o atenuador 1:100 na medição de sinais muito grandes, correspondentes a mais de 100 emu. Dessa maneira, depois da calibração o momento magnético real é 10 vezes o momento da leitura do painel do magnetômetro.

A cabeça do magnetômetro contém o transdutor eletromecânico e as vibrações mecânicas se obtém da interação da corrente alternada que passa por uma bobina e o campo magnético estático de um magneto permanente. A bobina oscila verticalmente, assim como a vareta que está presa à bobina e a amostra que está colada a uma extensão da vareta. Para evitar os problemas de acoplamento mecânico indicados anteriormente, a cabeça do magnetômetro tem atenuadores de vibrações e ressonadores mecânicos sintonizados a frequência de vibrações das bobinas, além de um capacitor vibrante usado no circuito de retroalimentação para eliminar as variações de amplitude da vibração na medição de momento magnético.

Além da cabeça, o magnetômetro consiste de um "console" onde fica toda a eletrônica e todos os controles. Uma chave de ligado-desligado controla a entrada da corrente de linha, e uma outra permite curtocircuitar o sinal das bobinas de detecção para zerar o medidor do painel. Existem dois medidores de painel. O principal é o medidor digital de 3 a 1/2 dígitos com 20% de sensibilidade extra que indica também a polaridade. O segundo medidor é um galvanômetro do tipo D' Arsonval, que serve para medir várias funções de acordo com a posição da chave-função: em "stand-by" não se tem sinal oscilatório para o transdutor eletromecânico; em "Drive Amplitude" pode-se medir a amplitude do sinal oscilatório para o transdutor eletromecânico na operação de calibração do magnetômetro; em "Vibration Amplitude", pode-se medir a amplitude da vibração mecânica da bobina o que indica se existe alguma possível dificuldade no acoplamento eletromecânico no transdutor; em "Moment" se tem a mesma leitura encontrada no medidor digital do momento magnético e finalmente, em "Offset" pode-se medir o momento magnético com maior exatidão zerando a voltagem do galvanômetro com um conjunto de potenciômetros de quatro décadas, e uma chave para determinar a polaridade da voltagem de compensação. Numa outra chave existe um controle para a sensibilidade da medição do momento magnético com cinco escalas de 0,01 emu até 100 emu, em décadas. Junto a esta chave existe uma lâmpada de sobrecarga que também indica a presença de ruído no sinal da entrada. No painel de controle existe uma outra chave que permite medir a componente em quadratura do momento magnético, além da componente em fase medida normalmente. O zerador do medidor digital e a calibração do magnetômetro é feita com potenciômetros na frente do painel de controle. Podem-se escolher seis constantes de tempo, de 1 até 300 seg para o filtro passa-baixa. Para constantes de tempo menores ou maiores pode-

se colocar um capacitor na parte posterior do "console". Na parte posterior existem outras chaves: para mudar a polaridade do sinal das bobinas de detecção, para atenuar este sinal num fator de 100 e para fazer o "trouble-shooting" e alinhamento elétrico do magnetômetro. A saída para registrador é um sinal de ± 10 V de deflexão total do galvanômetro.

Uma boa descrição da operação do magnetômetro foi dada por Kale⁵² com analogia a operação de um amplificador operacional com retroalimentação. Este desenho é necessário para obter só a magnetização do sinal das bobinas de detecção que tem também a modulação das variações da amplitude e fase das vibrações mecânicas. Para este fim se tem uma voltagem do capacitor vibrante que depende só da amplitude e fase das vibrações mecânicas, que é a segunda entrada do amplificador operacional com retroalimentação. A saída deste amplificador tentará equalizar os sinais de entrada e será só função da magnetização. A eletrônica do amplificador operacional consiste de vários amplificadores de diversos tipos, mudadores de fase e outros componentes, e o circuito de retroalimentação consiste de um detector sensitivo a fase, amplificadores de corrente contínua, filtros e divisores de tensão.

II.5. Procedimentos experimentais

O isolamento térmico das diferentes câmaras do criostato de temperatura variável foi feito com alto vácuo fornecido por dois sistemas de bomba mecânica e bomba difusora colocados em dois "racks", cada um com o respectivo conjunto de válvulas, chaves e painel de controle do sistema de vácuo. O mesmo tem chaves elétricas para ligar o sistema de controle, abrir e fechar as válvulas solenóide e borboleta, e ativar a bomba difusora. Cada

"rack" tem também um vacuômetro que trabalha com um sensor de termopar.

Às vezes, usava-se uma terceira bomba mecânica de alta capacidade para limpar as câmaras de amostra e hélio líquido, o que tomava algumas horas, devido a presença das bobinas supercondutoras e as outras saídas destas câmaras. Com alto vácuo, nas câmaras de isolamento térmico procedia-se à limpeza da câmara de amostra. Enchia-se logo esta câmara com hélio gás e se verificava a operação da válvula agulha. Com a câmara de amostra cheia de gás de hélio à temperatura ambiente, e conectada ao sistema de recuperação de hélio, iniciava-se o resfriamento do sistema enchendo com nitrogênio líquido a câmara apropriada. Para monitorar a temperatura do sistema foi colocado um termopar perto das bobinas supercondutoras. Assim, resfriava-se o sistema com nitrogênio líquido até que a temperatura do sistema atingisse a de nitrogênio líquido. Deste jeito poupava-se hélio na operação de pré-resfriamento e iniciava-se a transferência de hélio líquido para resfriar o sistema. Para o hélio usava-se uma linha de transferência isolada por vácuo. O hélio líquido se encontrava num "dewar" de 100 litros de capacidade. Para transferir hélio do "dewar" ao criostato pressurizava-se o "dewar" com gás de hélio a 300 K de um cilindro.

Na primeira transferência usavam-se perto de 50 litros, mas com o sistema já frio o consumo era só de 8 litros por transferência. O nível de hélio líquido coletado no criostato era indicado por um conjunto de quatro pares de lâmpadas num medidor de nível desenhado e construído no Laboratório de Baixas Temperaturas da UNICAMP por Donoho. O sistema de medição consiste de resistências elétricas colocadas em quatro níveis de profundidade na câmara de hélio, com o primeiro nível perto de

8 cm acima das bobinas supercondutoras. Os pares de lâmpadas indicavam se o correspondente nível tinha sido atingido pelo hélio líquido, com uma calibração dos circuitos correspondentes, e a verificação do nível de hélio. A mesma foi feita com uma vareta de comprimento conhecido que tinha uma membrana de borracha no extremo superior, a qual vibra com diferentes frequências na presença de hélio gás ou líquido no extremo inferior.

Para controlar a temperatura da câmara de amostra fechavam-se as válvulas do sistema de recuperação de hélio e controla-va-se a pressão da câmara de hélio com um manômetro até atingir a pressão de 2 psi. A esta pressão, abria-se uma outra válvula de mola calibrada com este objetivo, mas geralmente, a pressão continuava subindo e era necessário abrir-se uma outra válvula que também estava ligada ao sistema de recuperação de hélio. Com a pressão estabilizada, abria-se a válvula agulha que deixava passar o hélio líquido ao trocador de calor colocado na base da câmara de amostra. Para que o hélio líquido não se coletar nesta câmara se passava uma corrente mínima de 100 mA na resistência elétrica colocada no trocador de calor. Antes de ligar o sistema de controle de temperatura, controlava-se o fluxo de gás de hélio através de um medidor de fluxo de gás colocado a saída da câmara de amostra, conectado com o sistema de recuperação controlava-se o fluxo de gás com a abertura da válvula agulha e a pressão do gás na câmara de hélio.

Para controlar a temperatura abaixo de 90 K passava-se uma corrente de 100 mA no trocador de calor o se estabilizava o fluxo de gás perto de 2 litros/min antes de ligar o modo automático de controle de temperatura. Em geral, mantinha-se a calibração do potenciômetro do circuito diferencial do controlador de temperatura na posição do máximo e se manuseava a calibração do Ganho e

do Integrador até que a temperatura estabiliza em menos de 0,1 K de desvio. Para controlar a temperatura perto da temperatura ambiente era preciso aumentar a corrente do trocador de calor de calor até o máximo de 700 mA. Quando se precisava subir rapidamente a temperatura do sistema, usava-se o modo manual do controlador que fornecia uma corrente constante, escolhida manualmente, ao aquecedor secundário que ficava perto de amostra.

Para abaixar rapidamente a temperatura se abria gradualmente a válvula agulha até se conseguir um fluxo de perto de 4 litros/min deixando ligado só a corrente do aquecedor do trocador de calor, evitando assim que o hélio líquido seja coletado na câmara de amostra.

Como medida da segurança, a altura do primeiro nível de hélio líquido indicava o fim da tomada de dados, quando o magneto supercondutor estivesse ligado, evitando assim o "quenching" das bobinas supercondutoras. O medidor de nível foi em geral instável e necessitou ser recalibrado muitas vezes. Algumas vezes, houve obstrução da válvula agulha, possivelmente por moléculas de ar que ficaram solidificadas as baixas temperaturas no sistema. Para desobstruir esta válvula tinham-se duas alternativas: a primeira, sem perder o hélio coletado no criostato, faz-se bombeamento desde a câmara de amostra. Se o problema era impureza, era possível desentupir a válvula quebrando o vácuo do sistema e deixando que todo o nitrogênio e o hélio evaporassem do criostato. Depois de algumas horas a temperatura do criostato estava perto a 70 K e notava-se que a válvula agulha estava aberta. Para maior segurança, procedia-se, então, a operação de limpeza da câmara de amostra bombeando com a bomba mecânica de alta capacidade.

Antes de se medir a magnetização de amostra, é necessá

rio calibrar a leitura do magnetômetro com uma amostra de níquel cuja magnetização é conhecida. A amostra padrão de níquel é cortada com as dimensões aproximadas dos monocristais de terras raras pesadas para minimizar o efeito de forma. Este efeito é devido ao fato de que a forma da amostra modifica a magnetização do material, porque ela possui volume finito e não pode ser considerada um dipolo puntual.

A amostra padrão é colada ao suporte do magnetômetro com verniz GE-7031 que é deixado sob luz infravermelha para secagem perfeita. O suporte com a amostra é, então, colocado no criostato, e a temperatura é estabilizada a 4,2 K. Aumenta-se a intensidade do campo magnético até conseguir a saturação da magnetização da amostra de níquel, o que acontece acima de 10 kOe. Com este campo magnético se ajusta a posição vertical da amostra para encontrar a magnetização máxima. Nestas condições, se calibra a leitura do magnetômetro ao valor da magnetização de saturação da amostra de níquel correspondente a massa da amostra a temperatura de 4,2 K.

Para medir a magnetização da amostra se coloca a mesma no criostato, estabiliza-se a temperatura e se aumenta o campo magnético até se conseguir uma magnetização apreciável em relação a magnetização de saturação, assim a temperatura deve ser inferior a 100 K. Com o campo magnético constante, se ajusta a posição vertical da amostra até conseguir a leitura máxima.

Para observar se existe variação angular da magnetização gira-se a cabeça do magnetômetro em incrementos de 45°. Se a variação angular não excede de poucas unidades per cento continua-se com as medidas e se fosse maior, se corrige a posição da cabeça do magnetômetro e se muda a posição da amostra até a posição de máxima magnetização, se a medição é ao longo do eixo fá

cil de magnetização, e até a posição de mínima, se a medição é ao longo de um eixo de magnetização difícil. Este procedimento foi repetido para cada orientação diferente da amostra.

Com a amostra do hólmio usada neste trabalho, foi medida a magnetização nos eixos a, b e c, nas temperaturas entre 4,2 K e 300 K, geralmente em intervalos de 10 K, e em intervalos de 5 K nas regiões próximas as temperaturas de transições magnéticas.

A magnetização foi registrada num registrador X-Y (Hewlett-Packard - Modelo 7045). O eixo X do registrador mostra a voltagem do monitor de corrente que é proporcional a intensidade do campo magnético. Este eixo é calibrado com uma voltagem desejada do monitor de corrente obtida com os cabos retirados do magneto supercondutor e curtocircuitados os terminais de saída da fonte de corrente. A calibração do eixo X foi de 2 mV/cm. Para calibrar o eixo Y do registrador era necessário conhecer aproximadamente a magnetização máxima na temperatura da medição. Com este valor procedia-se a calibrar o eixo Y usando os controles de "off-set" do magnetômetro que produzem uma voltagem de "off-set" correspondente a sensibilidade desejada em emu/cm.

Com a temperatura já estabilizada, a medição da magnetização podia ser iniciada. Para este fim escolhia-se uma velocidade de varredura do total do campo magnético. Em geral, a magnetização do hólmio foi registrada em papel milimétrico com uma constante de tempo de 20 min. As curvas da magnetização foram registradas só para campos magnéticos crescentes. Por esta razão, podia-se reduzir a constante de tempo para retornar o campo a zero. Durante a descida do campo magnético até zero mudava-se a temperatura, e deixava-se que a mesma estabilizasse. Se por acaso, a temperatura mudasse em mais de 0,1 K, se repetia todo o processo para obter a curva de magnetização a temperatura constante.

11.6. Transdutores

Para converter a energia elétrica das ondas de RF do gerador de ultrassom, em ondas elásticas é preciso usar materiais piezoelétricos como o quartzo. O quartzo é cortado em orientações cristalográficas determinadas para obter ondas elásticas longitudinais ou transversais puras. A espessura da placa determina a frequência de ressonância do transdutor, e é possível usá-lo às frequências harmônicas ímpares da frequência fundamental, se as faces do transdutor são polidas opticamente.

Todos os transdutores usados nestas medições de ultrassom foram fornecidos pela Valpey-Fischer Corporation. Nas medições de ondas elásticas transversais se usaram exclusivamente transdutores de quartzo de 20 MHz, de corte A-C. Quando se desgastaram os transdutores originais de 1/8" de diâmetro, foram cortados cristais de aproximadamente 1/12" x 1/8" dos transdutores originais de 3/4" de diâmetro. Para cortar os cristais retangulares de quartzo se usou um torno pequeno construído na UNICAMP.

Nas medições de ondas elásticas longitudinais se usaram transdutores de 20 e 10 MHz de 1/8" de diâmetro ou 1/12" x 1/8". Com os transdutores de 10 MHz mediu-se também na frequência harmônica de 30 MHz, nas poucas ocasiões onde a qualidade da medição foi encontrada melhor nessa frequência.

Em todas as frequências de ultrassom foi usada a cola Araldite de secagem rápida, para manter o transdutor junto à amostra, que mostrou ser um bom acoplador acústico, e bastante forte para resistir as grandes magnetoestrições em campos magnéticos altos e baixas temperaturas.

Um outro material de acoplamento testado foi a suspensão orgânica Nonaq que é usada muito em medições de ultrassom.

A pasta Nonaq é de fácil manuseio e solúvel em água, porém, a dificuldade encontrada foi que a Nonaq se solidifica e se torna frágil a baixas temperaturas, além de que as deformações magnetoestrutivas nas terras raras pesadas destrói o acoplamento transdutor-amostra ou introduz distorções nos ecos de ultrassom, que são impossíveis de serem usados.

Os acoplamentos feitos com Araldite apresentaram bons resultados inclusive nas transições de fase. A dificuldade de usar a Araldite de secagem rápida consiste em que tem que se observar os ecos de ultrassom, quando a cola está secando. Se o resultado não fosse satisfatório pode-se retirar o transdutor com acetona antes da secagem. Se a Araldite havia secado, devia-se usar uma mistura de partes iguais de acetona, tolueno, silol e álcool etílico e deixar a amostra e o transdutor no limpador de ultrassom por algumas horas para remover o transdutor. O solvente Aralditol fornecido pela Ciba-Geigy não foi usado por ser corrosivo aos metais terras raras pesadas.

II.7. Método da sobreposição de ecos

A variação das constantes elásticas em função do estado de magnetização foi determinada a partir da medição da velocidade do som. Usamos a técnica da sobreposição de ecos de pulsos de RF desenvolvida por May⁵⁸ e Papadakis⁵⁹. Esta técnica mede o tempo entre dois ecos do trem de ecos originados por sucessivas reflexões do pulso de RF de alta voltagem, aplicado a amostra pelo transdutor de quartzo. O pulso de RF aplicado ao transdutor se converte num pulso de ultrassom pelo acoplamento eletro-mecânico do material piezoelétrico. O pulso elástico percorre a amostra com a velocidade do som do material, e devido as faces da

amostra serem paralelas, se reflete na face oposta da amostra voltando a face que tem o transdutor. No transdutor, o pulso de ultrassom induz um pulso de RF que é detectado no receptor e observado num osciloscópio como o primeiro eco. Assim, cada vez que a onda é refletida na face do transdutor se induz um pulso de RF que gera um trem de ecos com a amplitude dos pulsos de RF, sendo amortecidos exponencialmente. Do tempo de atraso entre dois ecos encontramos a velocidade do som, e da comparação logarítmica das amplitudes dos ecos obtemos a atenuação das ondas elásticas.

Nós determinamos a variação da velocidade do som pela técnica da sobreposição de ecos. Nesta técnica mede-se a velocidade do som através da frequência de um oscilador de onda contínua. O feixe do osciloscópio é disparado a esta frequência na qual se observa a sobreposição dos ecos. Esta frequência é dividida no divisor de décadas e usada para pulsar o gerador de pulsos de RF.

A técnica de sobreposição de ecos se caracteriza por ter a razão de repetição do gerador de RF suficientemente baixa para que todos os ecos de um pulso tenham sido amortecidos antes de se produzir o novo pulso. Depois de disparar o gerador, o divisor de décadas e gerador duplo de atrasos produz dois pulsos que entram no eixo z do osciloscópio, que servem para intensificar as imagens dos ecos escolhidos que serão superpostos. Ajustando o atraso e a largura dos pulsos se escolhem os ecos. A sobreposição dos ecos é feita visualmente no osciloscópio disparando o feixe do osciloscópio numa frequência igual ao recíproco do tempo de ida e volta entre o par de ecos observados. Se os ecos em observação são os ecos número n e m, a velocidade da onda elástica é:

$$v = 2l(n-m)/t = 2l(n-m)f \quad (44)$$

onde: t = tempo de ida e volta

v = velocidade das ondas elásticas

l = comprimento entre as faces da amostra

Desta frequência "f" pode-se obter a velocidade do som e daí calcular as constantes elásticas.

II.8. Método da sobreposição de pulsos

O método da sobreposição de pulsos foi desenvolvido por McSkimin⁶⁰. Neste método, o transdutor é excitado com pulsos de RF de razão de repetição variável. A razão de repetição é ajustada para que o primeiro eco do último pulso esteja superposto ao segundo eco do penúltimo pulso e ao terceiro eco do antepenúltimo pulso, etc. Pelo fato de que o atraso entre o pulso aplicado e o eco é o mesmo para cada pulso, a máxima sobreposição de pulsos a uma dada frequência, determina o tempo de atraso entre pulsos que é igual ao tempo de atraso entre ecos. A velocidade do som é então:

$$v = 2 lf \quad (45)$$

A máxima sobreposição de pulsos é observada num osciloscópio, e a razão de repetição é calibrada com um gerador de sinais de ajuste fino. Com este método é possível medir variações na velocidade do som de poucas partes em 10^5 . O método de sobreposição de pulsos requer que a razão de repetição dos pulsos seja igual a frequência f , e não um submúltiplo de f usado na técnica de sobreposição de ecos. Com este método não é possível usar pulsos de alta potência para não sobrecarregar o oscilador de RF. As desvantagens são, então, a dificuldade de fazer medições em amostras de alta atenuação e a necessidade de se ter pelo menos entre 5 e 10 ecos bons para sobrepor os trens de pulsos de ecos.

Este método não é muito bom quando a atenuação aumenta

durante o processo de medição que é o caso da variação da velocidade do som em função da magnetização nas terras raras pesadas. Também é muito difícil usar esta técnica quando os ecos são deformados, devido as grandes magnetoestrições dos metais de terras raras pesadas.

II.9. Equipamento de ultrassom

O equipamento de ultrassom consiste das diferentes unidades esquematizadas na Figura 21. A técnica da sobreposição de ecos mede a frequência de sobreposição determinada pelo oscilador de onda contínua com frequências acima de 100 KHz. Nesta frequência de sobreposição se determina a velocidade das ondas elásticas. Assim, é importante que o oscilador seja bastante estável e que a medição da frequência seja exata. O oscilador e todas as unidades de ultrassom foram fornecidas pela MATEC Inc., como um conjunto para se medir a velocidade do som pela técnica da sobreposição de ecos. O oscilador é um gerador de funções (Tektronix, modelo FG-501). Este gerador de funções pode fornecer ondas de forma senoidal, triangular, pulsos e rampas com frequências desde 0,001 Hz até 1 MHz. A estabilidade deste gerador de funções não é boa para tempos longos, mas nos pequenos intervalos de tempo usados na tomada de dados de ultrassom a estabilidade é de poucas partes em 10^5 . A frequência foi medida com um frequencímetro (Tektronix - Modelo DC 501-OP1), que é um contador de frequências de até 110 MHz com atenuação variável de disparo e intervalo variável de medição. O contador de frequência foi usado sem atenuação, com disparo no cruzamento do nível, e o intervalo de medição fixo de 1 seg. que permitiu uma sensibilidade na medição de frequências de ± 1 Hz.

Devido ao objetivo experimental principal deste trabalho ser a medição da variação da velocidade do som em função do campo magnético aplicado, foi preciso determinar com a maior exatidão a frequência do oscilador, com uma resolução de poucos ciclos/seg. O ajuste do gerador de funções é muito grosseiro e serviu para determinar a frequência aproximada de sobreposição de ecos. O ajuste fino da frequência foi feito com uma voltagem contínua aplicada no gerador de funções, na entrada do oscilador controlado por voltagem. Esta voltagem foi obtida da fonte de tensão (Tektronix - Modelo PS-501), que varia de 0 a 20 Volts c.c.

O ajuste da voltagem foi feito com um resistor de 100 K ligado em série com um potenciômetro de fio enrolado de 10 K Ω . Estes resistores estão ligados a fonte de tensão, e o ajuste é feito no potenciômetro de 10 K Ω .

Do gerador de funções, o sinal de onda contínua entra no Divisor de Décadas e Gerador de Atraso Duplo (MATEC - modelo 122A). Esta unidade tem três saídas. A primeira é o gerador de disparo principal, que é um pulso quadrado de mesma frequência de entrada com ondas quadradas positivas ou negativas para disparar o eixo X do osciloscópio. A segunda é um sinal de disparo dividido, que é uma onda quadrada de frequência igual a aquela de entrada dividida por 10, 100 ou 1000 de acordo a seleção do painel. A terceira saída são ondas quadradas que servem para intensificar a imagem do osciloscópio. Estes sinais tem amplitudes variáveis de até 30 Volts e larguras de pulso variáveis independentemente entre 1 e 8 seg. O circuito de atraso está formado de dois multivibradores monoestáveis de atraso variável. O máximo atraso para os dois multivibradores que geram pulsos de intensificação pode ser de 100 seg ou 1000 seg. O ajuste do atraso entre os dois pulsos é feito com um potenciômetro de dez voltas.

O sinal de disparo dividido entra no Gerador-Receptor de ultrassom (MATEC - Modelo 6000). Esta unidade pode ser usada com diferentes "Plugs-in" para se trabalhar nas frequências de 1 até 900 MHz. Usamos o "plug-in" Modelo 760V que trabalha nas frequências de 10 até 90 MHz. Embora este modo de trabalho não foi usado, o Modelo 6000 fornece pulsos de RF com razão de repetição de 50 a 500 Hz com controle interno.

O pulso de disparo chega ao Modulador, unidades que ativa ou desativa o oscilador de RF com um conjunto de chaves de transistores PNP de alta voltagem que operam entre -120 e 600 Volts c.c. O sinal de onda quadrada positiva, que vem do gerador de largura, ativa um amplificador NPN que satura os transistores PNP e geram uma onda quadrada de 700 Volts de corrente contínua.

O oscilador de pulsos de RF consiste de dois tetrodos de cerâmica ligados na configuração de "push-pull" que excitam um circuito ressonante em LC. A amplitude e a largura do pulso de RF é determinada pela amplitude e largura do pulso que dispara o oscilador. As mesmas são ajustadas nos potenciômetros de Amplitude de Pulso e Largura de Pulso do painel. O "plug-in" fornece pulsos de RF de alta potência de até 1 kW.

Os ecos do pulso à amostra induzem pulsos de RF que são detectados pelo Receptor através de dois circuitos de amplificação independentes. No primeiro, o sinal é amplificado em 20 dB num amplificador de RF de banda larga. Este sinal é a saída do Monitor, que está ligado ao eixo Y do osciloscópio onde se observam todos os ecos amplificados. O osciloscópio usado é o Modelo 465 de Tektronix com 1000 MHz de largura de banda. No segundo amplificador o sinal detectado é amplificado em 12 dB num pré-amplificador sintonizado de RF, e em seguida num mis

turador balanceado duplo, onde o sinal é misturado com a frequência do oscilador local sintonizável para produzir um sinal de 60 MHz de frequência intermediária. Este sinal é amplificado num pré-amplificador de f.i., e daí ao amplificador de f.i. de cinco estágios. Depois de ser detectado em amplitude, este sinal de vídeo passa por um circuito de acoplamento de impedâncias que reduz a impedância a 50Ω na saída de vídeo do receptor.

O sinal de vídeo, ligado ao eixo Y do osciloscópio, foi usado para verificar a qualidade do acoplamento transdutor-amostra que exhibe a queda exponencial do ecos de vídeo. Também foi usado nas medições da atenuação das ondas elásticas para ajustar a amplitude do primeiro eco de vídeo a 8 Volts, para trabalhar no modo de ganho automático, que manteve constante a amplitude do primeiro eco.

A qualidade do acoplamento transdutor-amostra é também verificada com a saída do Monitor de ecos de RF amplificados, usando no osciloscópio o sinal de disparo de frequência dividida, que vem do Divisor de Década. Se o acoplamento é bom, ajustam-se os pulsos de intensificação sob ecos escolhidos, e se muda manualmente o sinal de disparo principal de frequência não dividida. Aumentando a frequência de varredura do osciloscópio, é possível detectar e sobrepor os dois ecos escolhidos com os pulsos de intensificação na tela do osciloscópio. Devido a dificuldade de sobrepor os ecos nas maiores frequências de varredura de osciloscópio, usou-se um circuito integrado multivibrador monoestável de atraso variável para ajustar o atraso do sinal de disparo que entra no osciloscópio.

Em algumas ocasiões foi preciso usar circuitos de acoplamento de impedâncias para melhorar a qualidade de acoplamento transdutor-amostra, e obter o máximo de transferência de po

tência do Gerador-Receptor de Ultrassom que tem 50 Ω de impedância de saída e a alta impedância capacitiva do transdutor. A Matec forneceu unidades de acoplamento de impedâncias. O Modelo 60 usa sete diferentes indutores fixos, ligados em paralelo com capacitor variável. Os controles se ajustam até que a frequência ressonante do circuito seja a mesma que a frequência do sinal. O Modelo 60 trabalha entre 1 e 50 MHz. O modelo 70 tem um indutor variável e é ligado em série com a capacitância do transdutor. O Modelo 70 trabalha entre 10 e 50 MHz. O uso das unidades de acoplamento de impedância aumenta o "Q" do circuito aumentando a largura dos ecos. Esta situação apresenta uma dificuldade porque em amostras finas é impossível resolver os ecos quando os mesmos estão muito próximos. Este problema é resolvido em parte com o uso de resistores colocados na saída das unidades de acoplamento de impedâncias atenuando assim o "ringing" do circuito. O registrador automático de atenuação (Matec - Modelo 2470), mede continuamente a atenuação entre dois ecos escolhidos com os pulsos de intensificação do registrador de atenuação. A atenuação pode ser medida independentemente da velocidade do ultrassom, mas se o acoplamento transdutor-amostra é bom, é possível se fazer simultaneamente as duas medições.

Para medir a atenuação se escolhe dois ecos de vídeo no osciloscópio com os pulsos de intensificação de registrador de atenuação. As amplitudes destes ecos são comparadas num voltímetro logarítmico, e a atenuação é mostrada num galvômetro com diferentes escalas de sensibilidade deste 1 até 20 dB para deflexão total. Para melhorar a sensibilidade, e para grandes valores de atenuação existe um controle de "off-set" de até 20 dB em passos de 1 dB cada. Para o registro automático da atenuação

nuação existe uma saída de voltagem que foi ligada a um registrador X-Y.

II.10. Medição da velocidade do som

Uma vez feito o acoplamento transdutor-amostra, a qualidade dos ecos é verificada no osciloscópio, e a amostra que tem o transdutor já colado numa das faces é colada na base do suporte de amostra. Usamos verniz GE-7031 para colar a amostra a base do suporte e deixamos que a cola secasse pelo menos três horas sob luz infravermelha a temperatura aproximada de 80° C. Usamos tinta prata para ter certeza de que exista contato elétrico entre a base do suporte e a amostra.

Com a amostra no suporte, ainda fora do criostato, as ligações de todos os cabos são verificadas e todo o sistema é ligado. A frequência do oscilador de pulsos de RF é ajustada com os valores da tabela de sintonização fornecida pela Matec, para os controles de pré-amplificação e sintonização do receptor. Para determinar-se a frequência do oscilador é a frequência de ressonância do transdutor, observam-se todos os ecos no osciloscópio e se ajustam agora todos os controles do "plug-in" e da unidade de acoplamento de impedância para obter as máximas amplitudes dos ecos. Para ajuste fino da frequência do oscilador é preciso usar o Registrador de Atenuação da Matec. Colocam-se dois pulsos de identificação do registrador de atenuação sob os dois primeiros ecos de vídeo, e se ajustam os controles da frequência do oscilador para obter a atenuação mínima.

Se a qualidade do acoplamento transdutor-amostra é boa, isto é, tem vários ecos que caem exponencialmente, é possível então iniciar a tomada de dados. Na propagação de ondas

elásticas longitudinais é possível obter trens de ecos de dez ou mais ecos. Devido a maior atenuação das ondas elásticas transversais, cinco ecos eram já considerados bons para a tomada de dados. Nestas condições, o suporte da amostra é colocado no interior do criostato e o sistema criogênico é ajustado para obter uma temperatura constante.

Verificada a qualidade do acoplamento transdutor-amostra na temperatura desejada, se colocam os pulsos de intensificação do Divisor de Décadas e Gerador de Atraso Duplo, nos ecos escolhidos para a sobreposição. O osciloscópio nestas condições opera com baixa frequência de varredura para observar a todo o trem de ecos. Aumentando a frequência de varredura se mede aproximadamente o tempo de atraso entre os dois ecos para procurar próximo desta frequência a sobreposição dos ecos. A sensibilidade da sobreposição é melhor para ecos bastante separados em tempo, mas se encontra a dificuldade de que os ecos mais distantes são atenuados fortemente quando a temperatura decresce e, quando são aplicados campos magnéticos. Neste trabalho, foram usados geralmente o primeiro e o segundo ou terceiro ecos. Uma vez que a frequência do gerador de funções foi ajustada aproximadamente a frequência de sobreposição dos ecos, o ajuste fino da sobreposição foi feita com o potenciômetro que ajusta a voltagem que vai a entrada de oscilador controlado por voltagem do gerador de funções.

Para melhorar a sensibilidade da medição, a frequência de varredura do osciloscópio foi aumentada ao máximo possível para mostrar os dois ecos superpostos na tela. Isto é possível só depois do ajuste fino do controle de disparo do osciloscópio e o controle de atraso do sinal de disparo principal. Para sobrepôr os dois ecos é preciso que os valores máximos dos ecos

fiquem sobrepostos no osciloscópio. Mas, se os ecos estão deformados, é difícil saber quais são tais máximos para uma perfeita sobreposição. Mas, nosso caso não é uma dificuldade, devido a que nossas medições não são medições absolutas da velocidade do ultrassom, mas são medições da variação da velocidade do ultrassom em função do campo magnético aplicado. Daí que o erro desta sobreposição ser desprezível.

Para medir a sobreposição dos ecos se expande a escala de frequência de varredura do osciloscópio até 5 nanoseg/div. Se ajusta a intensidade do feixe do osciloscópio para se observar fracamente a linha de base onde deverão cruzar-se os ciclos escolhidos dos ecos intensificados. Em geral, foi necessário usar um visor colocado na tela do osciloscópio porque a intensidade dos ecos na escala expandida era muito fraca.

A primeira medição é feita com o campo magnético zero. Existe uma incerteza no ponto de cruzamento dos ecos devido a largura do traço dos ecos. Para corrigir este erro repetiu-se a medição de frequência várias vezes, começando a medição em frequências menores e maiores à frequência de sobreposição, e tomou-se a média.

Os dados tomados para cada temperatura são: a direção de propagação das ondas elásticas, a direção da polarização das ondas em caso que sejam ondas transversais, a direção do campo magnético aplicado, a temperatura e o número de diodo, sendo utilizado no controle da temperatura. Também se anotou a frequência das ondas elásticas e quais os dois ecos sobrepostos.

A medição da variação da velocidade do ultrassom, com campo magnético, foi feito registrando os valores da frequência de sobreposição e do monitor de corrente do magneto supercondutor escolhidos de acordo com o comportamento desta variação. Em

geral, se tomaram medidas a curtos intervalos de campo magnético nas regiões de grande variação da velocidade do som, e nas regiões de comportamento anômalo. Quando se mediram simultaneamente a velocidade do ultrassom e a atenuação das ondas elásticas das ondas elásticas, foi mais fácil medir as regiões de interesse, observando o monitor do registrador de atenuação. Nestas medições se registrou os valores da atenuação junto aos dados de frequência de sobreposição, e da voltagem do monitor de corrente. Em algumas ocasiões a atenuação foi registrada num registrador X-Y.

Teoria

III.1. Modelo teórico da Hamiltoniana

Nosso estudo teórico das interações magnetoelásticas no hólmio está baseado na descrição de menor multipletto de J com o seguinte modelo de Hamiltoniana:

$$H = H_z + H_t^{iso} + H_a + H_{me}^I + H_{me}^{II} \quad (46)$$

onde H_z é a interação de Zeeman, H_t^{iso} a interação de troca isotrópica, H_a a interação de campo cristalino, H_{me}^I e H_{me}^{II} são as interações magnetoelásticas de um e dois íons, respectivamente.

III.2. Interação de Zeeman

A contribuição da interação de Zeeman é dada por:

$$H_z = - \sum_i \vec{H}_i \cdot \vec{H}_{ap} = g\mu_B \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{H}_{ap} \quad (47)$$

onde g é o fator de Lande e μ_B é o magneton de Bohr.

O campo magnético aplicado H_{ap} pode ser descrito como:

$$\vec{H}_{ap} = \vec{H}_{ap,x} + \vec{H}_{ap,y} + \vec{H}_{ap,z} \quad (48)$$

$$H_z = g\mu_B \sum_i (J_{i,x} H_{ap,x} + J_{i,y} H_{ap,y} + J_{i,z} H_{ap,z})$$

Neste trabalho, o campo magnético foi aplicado somente ao longo de um dos eixos ortohexagonais a, b ou c, correspondentes as direções y, x e z.

III.3. Interação de troca isotrópica

Dos dados experimentais em terras raras pesadas observou-se que os elétrons da câmara 4f são os que dão contribuição à magnetização e ao momento paramagnético.

O momento magnético por íon é aproximadamente igual ao momento magnético dos íons tripositivos isolados. A interação de troca direta entre elétrons 4f de diferentes posições da rede é pequena para justificar o forte ordenamento magnético observado nestes metais, pois, as funções de onda dos elétrons 4f não se sobrepõem apreciavelmente (são os responsáveis pelas propriedades magnéticas das terras raras).

A interação entre os elétrons localizados 4f se realiza, indiretamente, por um mecanismo de troca via elétrons de condução. Esta interação pode ser vista como um acoplamento efetivo entre os elétrons 4f. A ela atribui-se o nome de interação RKKY²⁰⁻²².

Originalmente, Ruderman e Kittel²⁰ propuseram a teoria de acoplamento indireto de spins nucleares. Kasuya²¹ e de Gennes⁶¹ encontraram que esta era a interação entre os elétrons 4f das terras raras e Yosida²² a usou para explicar o acoplamento elétron-spin nas ligas de metais de transição. Detalhes a respeito desta interação se encontram nos trabalhos de Freeman⁶² e de Cooper⁶³. Os elétrons 4f se sobrepõem aos elétrons de condução, e os spins dos elétrons 4f polarizam os elétrons de condução através da interação s-f. Esta polarização tem uma componente oscilatória devido a distribuição de Fermi. A polarização interage, então, com os momentos das camadas 4f e produz o alinhamento dos momentos.

Nas terras raras J é um bom número quântico e a interação de troca indireta pode ser descrita por:

$$H_t^{iso} = -(\lambda-1)^2 \sum_{i \neq j} j (\vec{R}_i - \vec{R}_j) \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j = - \sum_{i \neq j} j (\vec{R}_i - \vec{R}_j) \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j \quad (50)$$

sendo λ o fator de Landé.

A avaliação da interação de RKKY é possível somente em aproximações extremas. Admitamos uma estrutura de bandas para elétrons de condução e que não existe superposição das funções de onda dos elétrons localizados. Usamos $j_{sf}(\vec{k}, \vec{k}') = j = \text{constante}$, e usamos a aproximação de elétrons livres.

Com estas aproximações obtiveram:

$$j(\vec{R}_i - \vec{R}_j) = 9\pi(j^2/E_F)F(2k_F|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) \quad (51)$$

$$\text{onde } F(x) = (x \cos x - \text{sen } x)/x^4 \quad (52)$$

Esta interação, de longo alcance é proporcional a R^{-3} , para valores grandes de R e oscila com período $(2k_F)^{-1}$, sendo E_F a energia de Fermi e j a interação J_{sf} , entre o elétron localizado f e o elétron de condução s .

Embora, a interação RKKY mostre a natureza oscilatória e de longo alcance da interação de troca, verificada com a dispersão inelástica de nêutrons em Dy por Nicklow e outros⁶⁴, esta descrição não é realística para os metais de terras raras. As bandas de condução das terras raras estão formadas por elétrons tipo 5d hibridizados fortemente com elétrons tipo 6s-p perto da energia de Fermi. Um tratamento completo da interação s-f deve levar em conta esta estrutura múltipla de sub-bandas, a densidade de estados na superfície de Fermi altamente anisotrópica das terras raras, a multiplicidade dos íons magnéticos e um cálculo realístico da susceptibilidade determinada da estrutura de banda, que leve em conta a interação entre os elétrons. Devemos ressaltar que estamos admitindo $j_{sf}(k, k)$ constante, embora, cálculos mais refinados mostram que esta hipótese não é verdadeira^{65,66}.

A interação de troca é muito difícil de ser tratada no formalismo apresentado. Nós usamos a aproximação de campo molecular onde assume-se que o efeito de todos os outros momentos sob

um momento dado pode ser descrito definindo um campo magnético hipotético, o campo molecular H_{cm} . A interação de troca isotrópica de Heisenberg, pode ser descrita como:

$$H_t^{iso} = \sum_i \sum_{j \neq i} \vec{J}_{ij} \cdot \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j \quad (53)$$

onde J_{ij} é a integral de troca, pode ser escrita na aproximação de campo molecular como:

$$H_t^{iso} = g\mu_B \vec{H}_{cm} \cdot \sum_i \vec{J}_i \quad (54)$$

Assim, a interação de troca é equivalente à interação de Zeeman. O campo molecular pode ser parametrizado em função da magnetização reduzida $\vec{\sigma} = \vec{M}/M_0$, e a constante de campo molecular $\Gamma \cdot \vec{M}$ é a magnetização por unidade de volume e M_0 é o valor da magnetização de saturação. O campo molecular é:

$$\vec{H}_{cm} = (1/g\mu_B) \sum_j J_{ij} \langle \vec{J} \rangle = \Gamma \vec{\sigma} \quad (55)$$

onde $\Gamma = -(1/g\mu_B) J \sum_j J_{ij} \quad (56)$

A aproximação de campo molecular trata somente os valores médios das interações e o seu uso não é aconselhável a baixas temperaturas, porque não leva em conta a correlação entre os momentos. A aproximação de campo molecular foi utilizada por ser simples do ponto de vista computacional, e o modelo descreve bem a anisotropia na susceptibilidade paramagnética das terras raras pesadas, e a magnetização a 4,2 K.

Os cálculos de Kaplan e Lyons⁶⁷ e Specht⁶⁸, que trataram a interação de troca RKKY com a teoria de perturbações de segunda ordem, mostram que pode existir uma contribuição anisotrópica da ordem de 10% da interação de troca nas terras raras.

No hólmio não foi incluída esta contribuição, porque é muito pequena e por ter Lindgard⁶⁹ mostrado que as dificuldades de ajustar os dados de ondas de spin, da dispersão inelástica de

nêutrons no Dy, não é devida a falta da interação de troca anisotrópica, mas ao tratamento errado da anisotropia de um íon na ordem mais baixa.

III.4. Interação de Campo Cristalino

Nós vimos na seção I.6. do Capítulo I, que a interação de campo cristalino nas terras raras pesadas é devida a distribuição de carga elétrica das nuvens de elétrons 4f não ser esférica. Assim, descrevemos a interação de campo cristalino ou energia de anisotropia magnética por:

$$H_a(i) = P_2^0 Q_2^0(\vec{J}_i) + P_4^0 Q_4^0(\vec{J}_i) + P_6^0 Q_6^0(\vec{J}_i) + P_6^6 Q_6^+(\vec{J}_i) \quad (57)$$

III.5. Dependência do potencial da interação de campo cristalino com as deformações simétricas e antissimétricas

Vimos o potencial dado pela eq. (5) para a estrutura hexagonal das terras raras pesadas (sem a razão ideal c/a do empacotamento perfeito hcp). Pode escrever-se como:

$$V(r, \theta, \psi) = A_2^0 r^2 Y_2^0(\theta, \psi) + A_4^0 r^4 Y_4^0(\theta, \psi) + A_6^0 r^6 Y_6^0(\theta, \psi) + A_6^6 r^6 [Y_6^6(\theta, \psi) + Y_6^{-6}(\theta, \psi)] \quad (58)$$

Aplicando uma distorção a rede cristalina é claro que vai alterar o potencial $V(r, \theta, \psi)$. Os termos indicados mudaram em magnitude e novos termos de diferente simetria serão somados, mas é importante ressaltar que não importando a simetria das cargas elétricas que contribuem ao potencial, este é uma magnitude escalar, isto é, o potencial é invariante as rotações.

Donoho⁵⁷ calculou numericamente o potencial da estrutura hcp, correta até segunda ordem nas componentes das deformações,

com todos os termos bilineares possíveis em ϵ_{ij} , incluindo deformações e rotações, obtendo o seguinte potencial dependente das deformações:

$$V = V_0 + \lambda^2 V_1^2 + \lambda^4 V_1^4 + \lambda^6 V_1^6 + \lambda^2 V_2^2 + \lambda^4 V_2^4 + \lambda^6 V_2^6 \quad (59)$$

sendo $V_0 = V(r, \theta, \varphi)$ da eq. (58)

$$V_1^2 = \left(A_1^{\alpha,2} e^{\alpha,1} + A_2^{\alpha,2} e^{\alpha,2} \right) Y_2^0 + A^{\gamma,2} \left[e_1^\gamma Y_{22}^+ + e_2^\gamma Y_{22}^- \right] + A^{\epsilon,2} \left[e_1^\epsilon Y_{21}^- + e_2^\epsilon Y_{21}^+ \right] + \sqrt{6} A_2^0 \left[\omega_1^\epsilon Y_{21}^- + \omega_2^\epsilon Y_{21}^+ \right] \quad (60)$$

$$V_1^4 = \left(A_1^{\alpha,4} e^{\alpha,1} + A_2^{\alpha,4} e^{\alpha,2} \right) Y_4^0 + A_1^{\gamma,4} \left[e_1^\gamma Y_{42}^+ + e_2^\gamma Y_{42}^- \right] + A_2^{\gamma,4} \left[e_1^\gamma Y_{44}^+ - e_2^\gamma Y_{44}^- \right] + A^{\epsilon,4} \left[e_1^\epsilon Y_{41}^- + e_2^\epsilon Y_{41}^+ \right] + \sqrt{20} A_4^0 \left[\omega_1^\epsilon Y_{41}^- + \omega_2^\epsilon Y_{41}^+ \right] \quad (61)$$

$$V_1^6 = \left(A_1^{\alpha,6} e^{\alpha,1} + A_2^{\alpha,6} e^{\alpha,2} \right) Y_6^0 + A_1^{\gamma,6} \left[e_1^\gamma Y_{62}^+ + e_2^\gamma Y_{62}^- \right] + A_2^{\gamma,6} \left[e_1^\gamma Y_{62}^- - e_2^\gamma Y_{62}^+ \right] + A_1^{\epsilon,6} \left[e_1^\epsilon Y_{61}^- + e_2^\epsilon Y_{61}^+ \right] + A_2^{\epsilon,6} \left[e_1^\epsilon Y_{65}^- - e_2^\epsilon Y_{65}^+ \right] + \sqrt{42} A_6^0 \left[\omega_1^\epsilon Y_{61}^- + \omega_2^\epsilon Y_{61}^+ \right] + \sqrt{3} A_6^0 \left[\omega_1^\epsilon Y_{65}^- + \omega_2^\epsilon Y_{65}^+ \right] - \sqrt{6} A_6^0 \omega_{12} Y_{66}^- \quad (62)$$

sendo : $\omega_1^\epsilon = (1/2)(\epsilon_{23} - \epsilon_{32})$

$\omega_2^\epsilon = (1/2)(\epsilon_{13} - \epsilon_{31})$

e $Y_{lm}^\pm = (1/2) \left[Y_l^m \pm Y_l^{-m} \right] \quad (63)$

Vamos omitir V_2^2 , V_2^4 e V_2^6 para evitar uma maior complexidade.

O potencial da eq. (59) é também escalar e, portanto, invariante frente as rotações, o que mostra que não há necessidade de invocar o uso do tensor de deformações finitas, como sugerido por Southern e Goodings⁴⁸, para obter a dependência do campo cristalino com as deformações rotacionais.

III.6. Interação Magnetoelástica

Apresentamos a interação de campo cristalino de um íon e a interação de troca entre dois íons em termos da rede cristalina estática (configuração de equilíbrio). Ambas interações são modificadas quando as posições atômicas variam. Estas variações podem ser dinâmicas ou estáticas. Estas últimas são responsáveis pelos grandes efeitos magnetoestrictivos encontrados nas terras raras pesadas. Desempenham também papel importante na transição de ordenamento magnético espiral da fase antiferromagnética para a fase ferromagnética que ocorre a baixas temperaturas⁷⁰.

Com as deformações estáticas, a Hamiltoniana ganha novos termos no campo cristalino, com a simetria apropriada da rede modificada. No Capítulo I, seção 10, mostramos a Hamiltoniana magnetoelástica H_{me}^I de primeira ordem nas deformações.

A interação magnetoelástica de um íon pode ser escrita assim:

$$H_{me}^I = H_{me}^{I,2} + H_{me}^{I,4} + H_{me}^{I,6} \quad (64)$$

Cada termo $H_{me}^{I,1}$ contém todos os operadores de momento angular de classe 1 que resultam da deformação da rede. Para a simetria hexagonal das terras raras pesadas, o termo $l = 2$ é:

$$\begin{aligned}
 H_{me}^{I,2}(i) = & - (B_1^{\alpha,2} e^{\alpha,1} + B_2^{\alpha,2} e^{\alpha,2}) Q_2^0(\vec{J}_i) \\
 & - B^{\gamma,2} [e_1^\gamma Q_{22}^+(\vec{J}_i) + e_2^\gamma Q_{22}^+(\vec{J}_i)] \\
 & - B^{\epsilon,2} [e_2^\epsilon Q_{21}^+(\vec{J}_i) + e_1^\epsilon Q_{21}^-(\vec{J}_i)] \\
 & + \sqrt{6} P_2^0 [\omega_1^\epsilon Q_{21}^-(\vec{J}_i) + \omega_2^\epsilon Q_{21}^+(\vec{J}_i)]
 \end{aligned} \tag{65}$$

Nesta expressão $B_j^{\mu,1}$ são as constantes magnetoelásticas de segunda classe que resultam do termo linear da expansão da interação de campo cristalino em função das deformações. A constante P_2^0 é o coeficiente de anisotropia para $l = 2$, $m = 0$ da energia de anisotropia de um íon. Este último termo na Hamiltoniana é devido a parte rotacional do tensor de deformações infinitesimais que resultam em efeitos interessantes na interação magnetoelásticas para o caso da propagação de ondas elásticas polarizadas transversalmente.

Embora, seja necessário incluir os termos $H_{me}^{I,4}$ e $H_{me}^{I,6}$ para uma descrição completa da interação magnetoelástica, neste trabalho usaremos só os termos com $l = 2$, pois é razoável assumir que estes termos sejam dominantes na interação magnetoelástica de um íon, porque se tem visto que nos resultados de magnetoestricção de Dy, Tb e Ho os termos de segunda ordem ($l = 2$) são dominantes na energia de anisotropia de um íon.

A interação magnetoelástica de dois íons tem a mesma forma da interação de um íon, mas os operadores de simetria do momento angular são compostos de produtos bilineares de operadores de momento angular associados aos diferentes íons. Para a simetria hexagonal das terras raras pesadas a interação magnetoelástica do íon i interagindo com os demais íons j , até segunda ordem nos operadores de momento angular, é:

$$\begin{aligned}
 H_{me}^{\Pi}(i) = & - \sum_j (D_{1ij}^{\alpha_{i0}} e^{\alpha_{i1}} + D_{2ij}^{\alpha_{i0}} e^{\alpha_{i2}}) \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j \quad (66) \\
 & - \sum_j (D_{1ij}^{\alpha_{i2}} e^{\alpha_{i1}} + D_{2ij}^{\alpha_{i2}} e^{\alpha_{i2}}) (3 J_{iz} - \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j) \\
 & - \sum_j D_{ij}^{\delta,2} \left[e_1^{\delta} (J_{ix} J_{jx} - J_{iy} J_{jy}) + e_2^{\delta} (J_{ix} J_{jy} - J_{iy} J_{jx}) \right] \\
 & - \sum_j D_{ij}^{\epsilon,2} \left[e_1^{\epsilon} (J_{iy} J_{jz} - J_{iz} J_{jy}) + e_2^{\epsilon} (J_{ix} J_{jz} + J_{iz} J_{jx}) \right]
 \end{aligned}$$

Esta expressão pode ser tratada na aproximação de campo molecular semelhante a interação de troca:

$$\begin{aligned}
 H_{me}^{\Pi}(i) = & J (G_1^{\alpha_{i0}} e^{\alpha_{i1}} + G_2^{\alpha_{i0}} e^{\alpha_{i2}}) \vec{\sigma}_i \cdot \vec{J}_i \\
 & + J (G_1^{\alpha_{i2}} e^{\alpha_{i1}} + G_2^{\alpha_{i2}} e^{\alpha_{i2}}) (3 \sigma_z J_{iz} - \vec{\sigma}_i \cdot \vec{J}_i) \quad (67) \\
 & + J G_1^{\delta,2} \left[e_1^{\delta} (\sigma_x J_{ix} - \sigma_y J_{iy}) + e_2^{\delta} (\sigma_x J_{iy} + \sigma_y J_{ix}) \right] \\
 & + J G_1^{\epsilon,2} \left[e_1^{\epsilon} (\sigma_y J_{iz} + \sigma_z J_{iy}) + e_2^{\epsilon} (\sigma_x J_{iz} + \sigma_z J_{ix}) \right]
 \end{aligned}$$

Na aproximação de campo molecular usamos:

$$\begin{aligned}
 \sum_j D_{ij}^{\Gamma} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j &= \vec{J}_i \cdot \sum_j D_{ij}^{\Gamma} \langle \vec{J}_j \rangle \quad (68) \\
 &= (-\vec{J}_i \cdot \vec{\sigma} / J) \sum_j D_{ij}^{\Gamma} \\
 &= J G_{ij}^{\Gamma} \vec{\sigma} \cdot \vec{J}_i
 \end{aligned}$$

Os resultados desta aproximação são muito bons, bem acima das temperaturas de transição de ordenamento magnético.

$$\text{Assim, } G_{ij}^{\Gamma} = \left(\sum_j D_{ij}^{\Gamma} \right) / J^2 \quad (69)$$

onde Γ é a representação irredutível.

A interação magnetoelástica na realidade possui termos de ordem superior no acoplamento magnetoelástico. Seguindo a notação de Donoho⁷ pode se escrever a Hamiltoniana magnetoelástica na

seguinte forma condensada:

$$H_{me}(\vec{i}) = A Q_2^0(\vec{J}_i) + B Q_{22}^+ (\vec{J}_i) + C Q_{22}^- (\vec{J}_i) \quad (70)$$

$$+ D Q_{21}^+ (\vec{J}_i) + E Q_{21}^- (\vec{J}_i) + P J_{ix} J_x + Q J_{iz} J_z$$

onde:

$$A = - (B_1^{\alpha,2} e^{\alpha,1} + B_2^{\alpha,2} e^{\alpha,2}) \quad (71)$$

$$B = -B^{\delta,2} e_1^\delta$$

$$C = -B^{\delta,2} e_2^\delta$$

$$D = -B^{\epsilon,2} e_2^\epsilon + \sqrt{6} P_2^0 \omega_2^\epsilon$$

$$E = -B^{\epsilon,2} e_1^\epsilon + \sqrt{6} P_2^0 \omega_1^\epsilon$$

$$P = (G_1^{\alpha,0} - G_1^{\alpha,2}) e^{\alpha,1} + (G_2^{\alpha,0} - G_2^{\alpha,2}) e^{\alpha,2} + G_1^{\delta,2} e_1^\delta$$

$$Q = (G_1^{\alpha,0} - 2G_1^{\alpha,2}) e^{\alpha,1} + (G_2^{\alpha,0} + 2G_2^{\alpha,2}) e^{\alpha,2}$$

III.7. Aplicações da Hamiltoniana

Com a densidade de Hamiltoniana descrita anteriormente, é possível descrever a magnetização reduzida e a susceptibilidade magnética do hólmio, encontrar os parâmetros P_1^m da energia de anisotropia com o cálculo autoconsistente da magnetização e da susceptibilidade magnética, determinar as constantes magnetoelásticas de um e dois íons dos dados experimentais da expansão térmica em função da temperatura, com campo magnético zero e 30 kOe aplicados no plano basal, e calcular as constantes magnetoelásticas de primeira ordem nas deformações.

A magnetização reduzida pode ser calculada termodinamicamente a partir da expressão:

$$\bar{\sigma} = (-1/J) \left(\sum_m \langle m | \vec{J} | m \rangle e^{-E_m/kT} \right) / \left(\sum_m e^{-E_m/kT} \right) \quad (72)$$

onde J é o momento angular total, E_m são os autovalores de energia $|m\rangle$ os autovetores que diagonalizam a Hamiltoniana de ordem

zero, e Z é a função de partição:

$$Z = \sum_m e^{-E_m/kT} \quad (73)$$

A susceptibilidade magnética do hólmio pode ser descrita pela Lei de Curie-Weiss acima da temperatura de Néel. Para os ferromagnetos anisotrópicos, esta lei é:

$$1/X_{\parallel} = C (T - \theta_{\parallel}) \quad (74)$$

$$\text{e } 1/X_{\perp} = C (T - \theta_{\perp})$$

onde os subíndices indicam que o campo magnético é aplicado para lela ou perpendicularmente ao eixo c do cristal, C é constante de Curie, e a temperatura magnética de Curie. Das medições de Strandburg e outros ⁴ no hólmio,

$$\theta_{\parallel} = 73 \text{ K e } \theta_{\perp} = 88 \text{ K}$$

No capítulo V apresentamos o cálculo numérico da magnetização, que permite a determinação dos parâmetros de anisotropia magnetocristalina a partir do cálculo autoconsistente da magnetização reduzida, e dos valores experimentais das temperaturas paramagnéticas de Curie. Também calculamos a mudança de fase a 4,2 K com o campo magnético aplicado no eixo c .

Na região paramagnética, a susceptibilidade magnética por unidade de volume está determinada por:

$$dM = \chi dH$$

isto é:

$$1/\chi = (dH/d\sigma) (1/M_0) \quad (75)$$

onde M_0 é o momento magnético de saturação.

As magnetizações com o campo magnético aplicado ao longo do eixo c têm o efeito de fechar a configuração cônica ou helical, produzindo alinhamento ferromagnético no eixo c , perto do valor

da intensidade de campo magnético de 150 kOe à temperatura de 4,2 K. Esta transição foi observada por Bozorth e outros²⁵ e por Flippen⁷¹.

III.9. Expansão Térmica e Magnetoestrição

Nós temos resultados experimentais da expansão térmica do hólmio com e sem campo magnético aplicado. Com a energia livre expressa como:

$$F = F_m + F_{el} + F_{me} \quad (76)$$

sendo $F_{el} = (1/2) \sum_{i,j} c_{ij}^{\Gamma} \sum_{j'} e_i^{\Gamma,j} e_i^{\Gamma,j'}$

e $F_{me} = - \sum_{i,j} B_i^{\Gamma,j} \sum_{j'} e_i^{\Gamma,j'} \langle K_i^{\Gamma,j'}(S_f) \rangle$
 $- \sum_{i,j} D_i^{\Gamma,j} \sum_{j'} e_i^{\Gamma,j} \langle K_i^{\Gamma,j'}(S_f, S_g) \rangle$

As deformações de equilíbrio $e_i^{-\Gamma,j}$ são encontradas a partir da minimização da energia livre com as deformações:

$$(\partial F / \partial e_i^{\Gamma,j}) \equiv 0 \quad (77)$$

Se obtém assim:

$$e_i^{-\Gamma,j} = \frac{1}{c_{ij}^{\Gamma}} \left[\sum_{j'} B_i^{\Gamma,j'} \langle K_i^{\Gamma,j'}(S_f) \rangle + \sum_{f,g} D_i^{\Gamma,j'} \langle K_i^{\Gamma,j'}(S_f, S_g) \rangle \right] \quad (78)$$

Na representação irredutível do sistema hexagonal, as deformações de equilíbrio são:

$$e^{-\alpha,1} = \frac{1}{\Delta} \left[c_2^{\alpha} \left[B_1^{\alpha,2} P_2(\cos\theta) \langle Q_2^0 \rangle + J^2 (G_{11}^{\alpha,0} \sigma^2 + G_{11}^{\alpha,2} (3\sigma_2^2 - \sigma^2)) \right] + T_{11} \right]$$

$$- c_{12}^{\alpha} \left[B_2^{\alpha,1,2} P_2(\cos\theta) \langle Q_2^0 \rangle + J^2 (G_{12}^{\alpha,0} \sigma^2 + G_{12}^{\alpha,2} (3\sigma_2^2 - \sigma^2)) \right]$$

$$e^{-\alpha,2} = \frac{1}{\Delta} \left[c_1^{\alpha} \left[B_2^{\alpha,2} P_2(\cos\theta) \langle Q_2^0 \rangle + J^2 (G_{12}^{\alpha,0} \sigma^2 + G_{12}^{\alpha,2} (3\sigma_2^2 - \sigma^2)) \right] + T_{11} \right]$$

$$- c_{12}^{\alpha} \left[B_1^{\alpha,1,2} P_2(\cos\theta) \langle Q_2^0 \rangle + J^2 (G_{11}^{\alpha,0} \sigma^2 + G_{11}^{\alpha,2} (3\sigma_2^2 - \sigma^2)) \right] + T_{11} \right]$$

$$\bar{e}_j^{-\gamma} = (1/c^\gamma) \left[B^{\delta,2} \langle Q_{22}^+ \rangle + J^2 G^{\delta,2} (\sigma_x^2 - J^2 \sigma_y^2) \right]$$

$$\text{e } \bar{e}_j^{-\epsilon} = (1/\epsilon) \left[B_1^{\epsilon,2} \langle Q_{21}^+ \rangle + J^2 G^{\epsilon,2} (2 \sigma_x \sigma_z) \right]$$

$$\text{sendo } \Delta = c_1^\alpha c_2^\alpha - (c_{12}^\alpha)^2$$

$P_2(\cos \theta)$ é o polinômio de Legendre de grau 2, $\langle Q_1^m \rangle$ são médias termodinâmicas dos operadores Q_1^m .

Sendo as pressões hidrostáticas $T_{11} = T_{22} = T_{33} = 10^6$ ergs/cm³, e as outras componentes T_{ij} são nulas. A correção para $\bar{e}^{-\alpha,1}$ é de 2×10^{-6} , e a correção para $\bar{e}^{-\alpha,2}$ é ainda menor.

Assumindo uma dependência linear nas deformações de equilíbrio com as constantes magnetolásticas, é possível se escrever:

$$\bar{e}_i^{-\Gamma, \delta} = \bar{e}_i^{-\Gamma, \delta} (c_i^{\Gamma, \delta}, B_i^{\Gamma, \delta}, D_i^{\Gamma, \delta}, P_2(\cos \theta), \langle Q_\ell^0 \rangle) \quad (80)$$

e por exemplo, para o campo magnético aplicado ao longo do eixo b,

$$\bar{e}_1^{-\gamma} = \left(2 \bar{e}_1^{-\gamma} / 2 B^{\delta,2} \right) / B^{\delta,2} + \left(2 \bar{e}_1^{-\gamma} / 2 G^{\delta,2} \right) / G^{\delta,2} \quad (81)$$

sendo as derivadas calculadas com as outras constantes magneto-elásticas iguais a zero.

Desta maneira, obtemos um conjunto de expressões para as deformações de equilíbrio, e calculamos as constantes magnetoelásticas do ajuste linear, aos dados de expansão térmica, com e sem campo magnético aplicado.

III.9. Dependência das constantes elásticas com o estado de magnetização.

Neste trabalho, testamos a validade qualitativa do tratamento termodinâmico, na análise dos dados experimentais da va

riação das constantes elásticas com o estado de magnetização.

Este método é usado na região paramagnética do hólmio entre a temperatura de 132 K e 300 K, mas é possível aplicá-lo na fase antiferromagnética, de 20 até 132 K com campos magnéticos suficientemente intensos para induzir a transição à fase ferromagnética.

Inicialmente, consideramos que o tempo de relaxação spin-rede era maior que o tempo no qual mudam as deformações como ocorre em outros metais, e assim consideramos que na propagação de ondas elásticas nas terras raras não existia fluxo de energia do sistema de spin a rede, e usamos a energia interna à entropia constante no cálculo da contribuição magnetoelástica as constantes elásticas. Mas, conhecemos¹⁷ que os tempos de relaxação spin-rede são da ordem de 10^{-10} seg. Por esta razão, na análise teórica das medidas de ultrassom na frequência de 10 MHz em função do estado de magnetização, a propagação das ondas elásticas devem ser representadas por processos isotérmicos e o potencial termodinâmico apropriado é a energia interna à temperatura constante.

Nós medimos a variação das constantes elásticas com campo magnético a temperatura e campo magnético constantes. Nosso tratamento teórico é feito sobre a variação dessas constantes elásticas com a magnetização. Há uma dependência da magnetização com as deformações, devido a não manter a magnetização constante, que nós vamos negligenciar para a simplicidade do modelo teórico. Assim, a contribuição magnetoelástica as constantes elásticas serão calculadas com:

$$\Delta c_{ijkl}(\sigma) = \left(\frac{\partial^2 U(\sigma)}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \right)_T - \left(\frac{\partial^2 U(\sigma=0)}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \right)_T \quad (82)$$

Calculamos a energia interna com a relação (ver eq.(41)):

$$U = \left(\sum_{m=-J}^J E_m e^{-E_m/kT} \right) / \left(\sum_{m=-J}^J e^{-E_m/kT} \right)$$

onde os autovalores de energia são calculados com correções de segunda ordem (ver eq. (40)) com a Hamiltoniana magnetoelástica dinâmica como perturbação.

A energia interna U não contém a contribuição da energia elástica U_e , pois estamos interessados em determinar só a contribuição magnetoelástica as constantes elásticas do hólmio. A Hamiltoniana total é:

$$H = H_0 + H_{me}^{din} \quad (83)$$

$$\text{onde } H_0 = H_z + H_t^{iso} + H_a + H_{me}^{est} \quad (84)$$

sendo H_{me}^{est} a parte estática da interação magnetoelástica.

Para calcular a energia interna da equação (81) foi necessário encontrar primeiro os parâmetros da Hamiltoniana de ordem zero. No caso do hólmio é necessário diagonalizar matrizes de 17 por 17 ($2J + 1$), para encontrar os autovalores de energia e os autovetores de H_0 . Para que não haja termos imaginários na Hamiltoniana de ordem zero, somente se consideram campos magnéticos aplicados nas direções x e z . Devido a que todos os dados experimentais foram tomados com campos magnéticos nas direções x , y e z correspondentes as orientações ortohexagonais b , a e c , o caso do campo aplicado na direção y pode ser tratado numericamente com a eq. (83) mudando o sinal do coeficiente de anisotropia do plano basal, P_6^6 .

Mostramos na eq. (38) que a Hamiltoniana magnetoelástica dinâmica pode ser expressa por:

$$H_{me}^{din} = \sum_j X_j Q_j \quad (85)$$

onde Q_j são os operadores tensoriais irredutíveis de momento angular e X_j são os parâmetros definidos pela equação (71). Assim as derivadas segundas da energia interna com relação as deformações se calculam de:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \epsilon_{ij}}\right) = \sum_m \left(\frac{\partial X_m}{\partial \epsilon_{ij}}\right) \left(\frac{\partial U}{\partial X_m}\right) \quad (86)$$

$$e \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}}\right) = \sum_{m,n} \left(\frac{\partial X_m}{\partial \epsilon_{ij}}\right) \left(\frac{\partial X_n}{\partial \epsilon_{kl}}\right) \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_m \partial X_n}\right) \quad (87)$$

sendo os coeficientes que multiplicam a primeira e segunda derivadas da energia interna, combinações lineares dos coeficientes magnetoelásticos.

A derivada segunda da energia interna com relação as pequenas deformações é calculada numericamente num computador de alta velocidade.

Da equação anterior pode ver-se que a dependência da contribuição magnetoelástica às constantes elásticas é quadrática nas constantes de acoplamento magnetoelástico de primeira ordem.

Nós medimos a variação das constantes elásticas com a magnetização das constantes c_{1111} , c_{2222} , c_{3333} , c_{1212} , c_{3131} e c_{1313} .

Devemos levar em consideração que nas terras raras pesadas, devido a contribuição dos termos rotacionais e as interações magnetoelásticas, não existe degenerescência na dependência com campo magnético, das constantes elásticas c_{1111} , c_{2222} , $c_{1313} = c_{3131}$ e $c_{2121} = c_{1212}$, como ocorre nos monocristais dos materiais não magnéticos.

Apesar das negligências aos termos de ordem superior a 2 nos operadores de momento angular (usamos só $H_{me}^{I,2}$), as contribuições magnetoelásticas de segunda ordem nas deformações e a contribuição da energia elástica de terceira ordem as constantes elásticas de segunda ordem (devido as grandes magnetoestrições), vamos

calcular a contribuição magnetoelástica as constantes elásticas de segunda ordem, com campos magnéticos aplicados nas três direções ortohexagonais (eixos a, b e c).

Como exemplo, vamos detalhar o cálculo de c_{1111} com o campo magnético aplicado na direção a.

Assim, $H//a$, $\sigma_x \neq 0$ e $\sigma_z = 0$.

A variação é calculada como:

$$\begin{aligned} \Delta c_{1111}(\vec{\sigma}) &= c_{1111}(\vec{\sigma}) - c_{1111}(\sigma=0) & (88) \\ &= \left(\frac{\partial^2 U(\vec{\sigma})}{\partial e_{11}^2} \right)_T - \left(\frac{\partial^2 U(\sigma=0)}{\partial e_{11}^2} \right)_T \\ &= \left(\frac{\partial^2 U(\vec{\sigma})}{\partial \epsilon_{11}^2} \right)_T - \left(\frac{\partial^2 U(\sigma=0)}{\partial \epsilon_{11}^2} \right)_T \end{aligned}$$

Encontramos as derivadas parciais com:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial e_{11}} &= \left(\frac{\partial A}{\partial e_{11}} \right) \frac{\partial}{\partial A} + \left(\frac{\partial B}{\partial e_{11}} \right) \frac{\partial}{\partial B} & (89) \\ &+ \left(\frac{\partial C}{\partial e_{11}} \right) \frac{\partial}{\partial C} + \left(\frac{\partial D}{\partial e_{11}} \right) \frac{\partial}{\partial D} \\ &+ \left(\frac{\partial E}{\partial e_{11}} \right) \frac{\partial}{\partial E} + \left(\frac{\partial F}{\partial e_{11}} \right) \frac{\partial}{\partial F} \\ &+ \left(\frac{\partial G}{\partial e_{11}} \right) \frac{\partial}{\partial G} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (\partial^2/\partial e_{11}^2) = (\partial^2 A/\partial e_{11}^2) (\partial/\partial A) + (\partial A/\partial e_{11})^2 (\partial^2/\partial A^2) \\
& + 2(\partial A/\partial e_{11}) [(\partial B/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial A \partial B) + (\partial C/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial A \partial C) \\
& + (\partial D/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial A \partial D) + (\partial E/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial A \partial E) + (\partial P/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial A \partial P) \\
& + (\partial Q/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial A \partial Q)] + (\partial^2 B/\partial e_{11}^2) (\partial/\partial B) \\
& + (\partial B/\partial e_{11})^2 (\partial^2/\partial B^2) + 2(\partial B/\partial e_{11}) [(\partial C/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial B \partial C) \\
& + (\partial D/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial B \partial D) + (\partial E/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial B \partial E) + (\partial P/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial B \partial P) \\
& + (\partial Q/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial B \partial Q)] + (\partial^2 C/\partial e_{11}^2) (\partial/\partial C) \\
& + (\partial C/\partial e_{11})^2 (\partial^2/\partial C^2) + 2(\partial C/\partial e_{11}) [(\partial D/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial C \partial D) \\
& + (\partial E/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial C \partial E) + (\partial P/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial C \partial P) + (\partial Q/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial C \partial Q)] \\
& + (\partial^2 D/\partial e_{11}^2) (\partial/\partial D) + (\partial D/\partial e_{11})^2 (\partial^2/\partial D^2) \\
& + 2(\partial D/\partial e_{11}) [(\partial E/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial D \partial E) + (\partial P/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial D \partial P) \\
& + (\partial Q/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial D \partial Q)] + (\partial^2 E/\partial e_{11}^2) (\partial/\partial E) \\
& + (\partial E/\partial e_{11})^2 (\partial^2/\partial E^2) + 2(\partial E/\partial e_{11}) [(\partial P/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial E \partial P) \\
& + (\partial Q/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial E \partial Q)] + (\partial^2 P/\partial e_{11}^2) (\partial/\partial P) \\
& + (\partial P/\partial e_{11})^2 (\partial^2/\partial P^2) + 2(\partial P/\partial e_{11}) (\partial Q/\partial e_{11}) (\partial^2/\partial P \partial Q) \\
& + (\partial^2 Q/\partial e_{11}^2) (\partial/\partial Q) + (\partial Q/\partial e_{11})^2 (\partial^2/\partial Q^2)
\end{aligned}$$

(90)

Usando as eqs. (14) que relacionam as deformações irredu

tíveis com as cartesianas, podemos escrever:

$$\begin{aligned}
 (\partial A / \partial e_{11}) &= \bar{B}_2^{\alpha,2} - \bar{B}_1^{\alpha,2} \\
 (\partial^2 A / \partial e_{11}^2) &= 0 \\
 (\partial B / \partial e_{11}) &= -\bar{B}^{\delta,2} \\
 (\partial^2 B / \partial e_{11}^2) &= 0 \\
 (\partial C / \partial e_{11}) &= (\partial D / \partial e_{11}) = (\partial E / \partial e_{11}) = 0 \\
 (\partial^2 C / \partial e_{11}^2) &= (\partial^2 D / \partial e_{11}^2) = (\partial^2 E / \partial e_{11}^2) = 0 \\
 (\partial P / \partial e_{11}) &= (\bar{G}_1^{\alpha,0} - \bar{G}_1^{\alpha,2}) - (\bar{G}_2^{\alpha,0} - \bar{G}_2^{\alpha,2}) + \bar{G}^{\delta,2} \\
 (\partial Q / \partial e_{11}) &= (\bar{G}_1^{\alpha,0} + 2\bar{G}_1^{\alpha,2}) - (\bar{G}_2^{\alpha,0} + 2\bar{G}_2^{\alpha,2})
 \end{aligned} \tag{91}$$

Substituindo na eq. (88), obtemos:

$$\begin{aligned}
 \Delta c_{1111}^a(\sigma) &= (\bar{B}_2^{\alpha,2} - \bar{B}_1^{\alpha,2}) (\partial^2 U / \partial A^2) \\
 &\quad + (\bar{B}^{\delta,2})^2 (\partial^2 U / \partial B^2) \\
 &\quad + [(\bar{G}_1^{\alpha,0} - \bar{G}_1^{\alpha,2}) - (\bar{G}_2^{\alpha,0} - \bar{G}_2^{\alpha,2}) + \bar{G}^{\delta,2}]^2 (\partial^2 U / \partial P^2) \\
 &\quad - 2\bar{B}^{\delta,2} (\bar{B}_2^{\alpha,2} - \bar{B}_1^{\alpha,2}) (\partial^2 U / \partial A \partial B) \\
 &\quad + 2(\bar{B}_2^{\alpha,2} - \bar{B}_1^{\alpha,2}) [(\bar{G}_1^{\alpha,0} - \bar{G}_1^{\alpha,2}) - (\bar{G}_2^{\alpha,0} - \bar{G}_2^{\alpha,2}) + \bar{G}^{\delta,2}] (\partial^2 U / \partial A \partial P) \\
 &\quad - 2\bar{B}^{\delta,2} [(\bar{G}_1^{\alpha,0} - \bar{G}_1^{\alpha,2}) - (\bar{G}_2^{\alpha,0} - \bar{G}_2^{\alpha,2}) + \bar{G}^{\delta,2}] (\partial^2 U / \partial B \partial P)
 \end{aligned} \tag{92}$$

onde os termos derivados dos coeficientes Q são desprezados, por que $(\partial U / \partial Q)$ depende linearmente de σ_2 que é zero para $H // a$.

Por simplicidade, nas derivadas de U nós usamos:

$$\partial^2 U / \partial A^2 = (\partial^2 U(\bar{\sigma}) / \partial A^2) - (\partial^2 U(\sigma=0) / \partial A^2) \tag{93}$$

$$e_{ii} = e_{ii}(\bar{\sigma}) - e_{ii}(\sigma=0) \tag{94}$$

Par c_{3333} , obtemos:

$$\begin{aligned}
 \Delta c_{3333}^a(\sigma) &= (\bar{B}_1^{\alpha,2} + 2\bar{B}_2^{\alpha,2})^2 (\partial^2 U / \partial A^2) \\
 &\quad + [(\bar{G}_1^{\alpha,0} - \bar{G}_1^{\alpha,2}) + 2(\bar{G}_2^{\alpha,0} - \bar{G}_2^{\alpha,2})]^2 (\partial^2 U / \partial P^2) \\
 &\quad - 2(\bar{B}_1^{\alpha,2} + 2\bar{B}_2^{\alpha,2}) [(\bar{G}_1^{\alpha,0} - \bar{G}_1^{\alpha,2}) + 2(\bar{G}_2^{\alpha,0} - \bar{G}_2^{\alpha,2})] (\partial^2 U / \partial A \partial P)
 \end{aligned} \tag{95}$$

No cálculo da dependência das constantes elásticas transversais, devemos levar em consideração que em geral, $\epsilon_{ij} \neq \epsilon_{ji}$.

Assim, calculamos:

$$\Delta c_{1313}^a(\sigma) = (-B^{\epsilon,2} + \sqrt{3/2} P_2^0)^2 (\partial^2 U / \partial D^2) \quad (96)$$

$$\Delta c_{3131}^a(\sigma) = (-B^{\epsilon,2} - \sqrt{3/2} P_2^0)^2 (\partial^2 U / \partial D^2) \quad (97)$$

$$e \Delta c_{1212}^a(\sigma) = \Delta c_{2121}^a(\sigma) = (B^{\gamma,2})^2 (\partial^2 U / \partial C^2) \quad (98)$$

Observamos neste caso, que para $H \parallel b$, $\Delta c_{1313}^a(\sigma) \neq \Delta c_{3131}^a(\sigma)$ e $\Delta c_{1212}^a(\sigma) = \Delta c_{2121}^a(\sigma)$.

Como veremos posteriormente, neste trabalho nós observamos $\Delta c_{1313}^a(\sigma) \neq \Delta c_{3131}^a(\sigma)$ com o campo na direção a.

Com o campo magnético na direção b, as expressões para c_{1111} , c_{3333} , c_{1313} , c_{3131} , c_{1212} e c_{2121} , são as mesmas das encontradas com $H \parallel a$. Mas, neste caso, desprezando a anisotropia basal que é pequena na região paramagnética, onde nós analisamos o comportamento experimental de $\Delta c_{ij}(\sigma)$, vemos que e_{\perp}^{γ} muda de sinal relativamente ao caso de $H \parallel a$, pois

$$e_{\perp}^{\gamma}(H \parallel a) = e_{22}(H \parallel b) \text{ e } e_{\perp}^{\gamma}(H \parallel b) = e_{22}(H \parallel a)$$

Dos coeficientes da Hamiltoniana magnetoelástica condensada (eq. 70), B, C, D, E e P dependem do sinal de e_{\perp}^{γ} . A maior contribuição para o coeficiente B vem do termo linear $-B^{\gamma,2} e_{\perp}^{\gamma}$ e a principal consequência de troca de direção de aplicação do campo é a mudança do sinal de $\partial U / \partial B$. Nos coeficientes C, D e E não se alteram os termos rotacionais, e as derivadas de U relativas a estes coeficientes variam muito pouco com a direção do campo magnético aplicado. Mas, a mudança no sinal de $\partial U / \partial B$, é responsável da diferença de $\Delta c_{3131}(H \parallel a) \neq \Delta c_{3131}(H \parallel b)$, encontra experimentalmente neste trabalho, da troca da direção de aplicação do campo no plano basal.

No caso de $\Delta c_{3333}(\vec{\sigma})$, as derivadas parciais de U relativas ao coeficiente P da eq. (70) devem depender da direção do campo, no plano basal, porque $P = P(e_{11}, e_{22})$ -

Mas, é difícil determinar esta dependência de forma quantitativa, pois não há na literatura nenhuma estimativa sobre o valor de $G^{\delta, 2}$, pois a interação magnetoelástica de um íon foi suficiente para explicar a magnetoestrição no hólmio⁴¹. Assim, a pequena diferença observada nos comportamentos de $\Delta c_{3333}(H//a)$ e $\Delta c_{3333}(H//b)$ só pode ser atribuída ao factor descrito anteriormente.

No caso de $H//c$, $e_1^{\delta} = 0$ e $\partial U/\partial B$ é muito pequeno e pode ser desprezado. Desta forma, obtemos:

$$\begin{aligned} \Delta c_{1111}^c(\sigma) &= (B_2^{\alpha, 2} - B_1^{\alpha, 2})^2 (\partial^2 U / \partial A^2) \\ &+ [(G_1^{\alpha, 0} + 2G_1^{\alpha, 2}) - (G_2^{\alpha, 0} + 2G_2^{\alpha, 2})]^2 (\partial^2 U / \partial Q^2) \\ &+ 2(B_2^{\alpha, 2} - B_1^{\alpha, 2}) [(G_1^{\alpha, 0} + 2G_1^{\alpha, 2}) - (G_2^{\alpha, 0} + 2G_2^{\alpha, 2})] (\partial^2 U / \partial A \partial Q) \end{aligned} \quad (99)$$

$$\begin{aligned} \Delta c_{3333}^c(\sigma) &= (B_1^{\alpha, 2} + 2B_2^{\alpha, 2})^2 (\partial^2 U / \partial A^2) \\ &+ [(G_1^{\alpha, 0} + 2G_1^{\alpha, 2}) + 2(G_2^{\alpha, 0} + 2G_2^{\alpha, 2})]^2 (\partial^2 U / \partial Q^2) \\ &- 2(B_1^{\alpha, 2} + 2B_2^{\alpha, 2}) [(G_1^{\alpha, 0} + 2G_1^{\alpha, 2}) + 2(G_2^{\alpha, 0} + 2G_2^{\alpha, 2})] (\partial^2 U / \partial A \partial Q) \end{aligned} \quad (100)$$

$$\Delta c_{1313}^c(\sigma) = (-B_1^{\epsilon, 2} + \sqrt{3/2} P_2^0)^2 (\partial^2 U / \partial D^2) \quad (101)$$

$$\Delta c_{3131}^c(\sigma) = (-B_1^{\epsilon, 2} - \sqrt{3/2} P_2^0)^2 (\partial^2 U / \partial D^2) \quad (102)$$

$$\Delta c_{1212}^c(\sigma) = \Delta c_{2121}^c(\sigma) = (B_3^{\delta, 2})^2 (\partial^2 U / \partial C^2) \quad (103)$$

Encontramos também neste caso ($H//c$), que $\Delta c_{1313}(\sigma) \neq \Delta c_{3131}(\sigma)$, no entanto, como $e_1^{\delta} = 0$ e $\partial U/\partial B$ é desprezível, $\Delta c_{1212}(\sigma) = \Delta c_{2121}(\sigma)$.

Ainda com aproximações usadas, desprezando as contribuições magnetoelásticas de ordem 1 = 4 e 6 em primeira ordem nas deformações, as contribuições de maior ordem nas deformações e a energia elástica de terceira ordem, vemos que são dez as constantes de primeira ordem nas deformações, que descrevem o comporta-

mento de $\Delta c_{ijkl}(\vec{\sigma})$.

No capítulo V, apresentamos alguns resultados numéricos obtidos com este modelo, mas antes, vamos considerar alguns aspectos qualitativos das predições teóricas do modelo usado.

No caso das constantes elásticas c_{1111} e c_{3333} , medidas experimentalmente, quando mudamos a direção do campo magnético no plano basal, de $H//a$ a $H//b$, encontramos:

$$\Delta c_{1111}(H//a) - \Delta c_{1111}(H//b) = \quad (104)$$

$$-2 B^{\delta,2} (B_2^{\alpha,2} - B_1^{\alpha,2}) \left[(\partial^2 U(H//a) / \partial A \partial B) - (\partial^2 U(H//b) / \partial A \partial B) \right]$$

$$-2 B^{\delta,2} \left[(G_1^{\alpha,0} - G_1^{\alpha,2}) - (G_2^{\alpha,0} - G_2^{\alpha,2}) + G_1^{\delta,2} \right] \left[(\partial^2 U(H//a) / \partial B \partial P) - (\partial^2 U(H//b) / \partial B \partial P) \right]$$

$$\Delta c_{3333}(H//a) - \Delta c_{3333}(H//b) = \quad (105)$$

$$\left[(G_1^{\alpha,0} - G_1^{\alpha,2}) + 2(G_2^{\alpha,0} - G_2^{\alpha,2}) \right]^2 \left[(\partial^2 U(H//a) / \partial P^2) - (\partial^2 U(H//b) / \partial P^2) \right]$$

Como vimos anteriormente, a diferença $\Delta c_{ijkl}(H//a) \neq \Delta c_{ijkl}(H//b)$ vem da dependência das derivadas parciais da energia interna com os coeficientes P, Q e B.

No caso das constantes elásticas transversais vamos considerar primeiro, a mesma direção do campo, e assim, para $H//a$, $H//b$ ou $H//c$,

$$\Delta c_{1313}(\sigma) - \Delta c_{3131}(\sigma) = -2\sqrt{6} B^{\epsilon,2} P_2^0 (\partial^2 U / \partial D^2) \quad (106)$$

vemos que a eq. (105) inclui as constantes magnetoelásticas $B^{\epsilon,2}$ termo rotacional que vem dos seguintes termos de $H_{me}^{I,2}$ (eq. (65)).

$$-B^{\epsilon,2} \left[e_1^\epsilon Q_{21}^-(\vec{J}) + e_2^\epsilon Q_{21}^+(\vec{J}) \right]$$

$$e \sqrt{6} P_2^0 \left[w_1^\epsilon Q_{21}^-(\vec{J}) + w_2^\epsilon Q_{21}^+(\vec{J}) \right]$$

Considerando que a energia interna do sistema magnetoelástico é calculada a partir das médias termodinâmicas, a diferença da eq. (105) é função das médias:

$$\langle Q_{21}^-(\vec{J}) \rangle \text{ e } \langle Q_{21}^+(\vec{J}) \rangle$$

que variam aproximadamente com σ^2 na região paramagnética.

No caso das constantes elásticas c_{1212} e c_{2121} , encontramos que a diferença é nula para $H // a$, $H // b$, $H // c$ (ver equações (98) e (103)).

Entretanto, devemos lembrar que nós limitamos a Hamiltoniana magnetoelástica a termos só com $l = 2$. Assim, negligenciamos o termo⁵³.

$-6P_6^6 \omega_0^\delta Q_{66}^- (\vec{J})$, onde $\omega_0^\delta = (1/2)(\epsilon_{12} - \epsilon_{21})$, que na região paramagnética tem uma dependência com σ^6 .

Neste trabalho, nós não medimos a dependência com campo magnético de $c_{1212}(\vec{\sigma})$, e não é possível determinar se existe essa diferença.

Contudo, da mesma forma que para as constantes elásticas longitudinais, a dependência com a direção do campo magnético aplicado da variação das constantes elásticas transversais com a magnetização pode ser descrita com a dependência das derivadas segundas da energia interna com a direção da magnetização, assim por exemplo, mudando o campo da direção a à direção b , temos:

$$\Delta c_{1313}(H // a) - \Delta c_{1313}(H // b) = (-\mathfrak{B}^{\epsilon,2} + \sqrt{3/2} \mathfrak{P}_2^0)^2 \left[(\partial^2 U(H // a) / \partial D^2) - (\partial^2 U(H // b) / \partial D^2) \right] \quad (107)$$

$$\Delta c_{2121}(H // a) - \Delta c_{2121}(H // b) = (\mathfrak{B}^{\delta,2})^2 \left[(\partial^2 U(H // a) / \partial C^2) - (\partial^2 U(H // b) / \partial C^2) \right] \quad (108)$$

Finalmente, nosso modelo também descreve a não degenerescência entre $c_{1313}(\vec{\sigma})$ e $c_{2323}(\vec{\sigma})$, que num material não magnético são c_{55} e c_{44} , respectivamente, pois:

$$c_{2323}(\vec{\sigma}) = (-\mathfrak{B}^{\epsilon,2} + \sqrt{3/2} \mathfrak{P}_2^0)^2 (\partial^2 U / \partial E^2) \quad (109)$$

diferente do comportamento de $\Delta c_{1313}(\vec{\sigma})$, dependente da derivada com relação a D .

Resultados experimentais

Neste capítulo nós apresentamos os resultados experimentais da variação das constantes elásticas do hólmio como a magnetização reduzida, e os comparamos qualitativamente com as previsões do modelo teórico. Primeiro foi medida a variação da magnetização em função do campo magnético aplicado entre 4,2 K e 300 K, e depois a variação da velocidade do ultrassom também em função do campo magnético aplicado, entre 4,2 K e 300 K.

IV.1. Dados de Magnetização

Estes dados foram tomados diretamente num registrador X-Y com os valores da magnetização em e.m.u. no eixo Y, e os valores do monitor de corrente do magneto supercondutor (proporcional à intensidade do campo magnético aplicado) no eixo X.

Os dados de magnetização correspondem ao campo magnético aplicado nas três direções ortohexagonais do sistema hexagonal, as temperaturas de 4,2 K, 15 K, 20 K, 25 K, 30 K, intervalos de 10 K até 120 K, 125 K, 130 K, 135 K, 140 K, e intervalos de 10 K até 300 K.

O valor da magnetização de saturação foi obtida de Figura 27, à temperatura de 4,2 K com o campo aplicado na direção b, que é o eixo de magnetização fácil do hólmio. Este valor é de $M_0 = 367$ emu, que foi usado no cálculo da magnetização reduzida, $\sigma = M/M_0$.

Pode-se observar a saturação da magnetização com o campo magnético para valores de campo maiores de 30 kOe. O valor

de $M_0 = 343$ emu/g, é bastante próximo do medido por Strandburg e outros⁴, de 350,2 emu/g.

Na figura 28, mostramos a magnetização do hólmio à temperatura de 70 K na região de ordenamento ferromagnético (20 K até 133 K), com o campo aplicado no eixo b. Pode-se observar o aumento linear da magnetização até um certo valor do campo, depois do qual a curva segue um comportamento similar à magnetização de saturação. Na figura 29, temos a magnetização à temperatura de 120 K onde observamos uma pequena região de inversão de duas variações lineares da magnetização. Essa pequena região de inversão desaparece à temperatura de Néel (132 K), depois da qual a dependência da magnetização em função do campo magnético é quase linear, e é mostrada na figura 30, para a temperatura de 170 K. Os dados de magnetização usados neste trabalho correspondem à temperaturas maiores a 132 K, portanto, os gráficos da dependência da magnetização com o campo magnético aplicado são similares aos da figura 30.

Nas figuras 31 até 34 mostramos a variação da magnetização com o campo magnético aplicado na direção c (eixo de magnetização difícil do hólmio). Pode-se ver na figura 31 que à temperatura de 4,2 K, não se atinge o estado de saturação com o campo máximo de 72 kOe. Nas figuras 32 e 33 mostramos a magnetização na região antiferromagnética.

Na figura 34 observa-se que a magnetização do hólmio com o campo na direção c, na região paramagnética tem uma dependência linear com a temperatura.

IV.2. Dados de Ultrasom

Foram tomados dados das constantes elásticas c_{11} , c_{22} ,

c_{33} , c_{44} e c_{66} com o campo magnético aplicado nas três direções cristalográficas a, b e c, de acordo com a seguinte tabela:

TABELA Nº 2 - DADOS DE ULTRASOM

	CONSTANTES ELÁSTICAS	DIREÇÃO DE PROPAGAÇÃO	DIREÇÃO DE POLARIZAÇÃO	DIREÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO	INTERVALO DE TEMPERATURA
C_{ijkl}	C_{ij}	\vec{K}	\vec{P}	\vec{H}	T (K)
C_{1111}	C_{11}	a		b	10 - 300
C_{1111}	C_{11}	a		c	80 - 300
C_{2222}	C_{22}	b		a	10 - 300
C_{2222}	C_{22}	b		b	120 - 200
C_{2222}	C_{22}	b		c	4,2 - 300
C_{3333}	C_{33}	c		a	80 - 300
C_{3333}	C_{33}	c		b	10 - 300
C_{3333}	C_{33}	c		c	10 - 300
C_{1313}	C_{44}	a	c	c	60 - 300
C_{1313}	C_{44}	a	c	b	100 - 300
C_{1313}	C_{44}	a	c	a	100 - 240
C_{3131}	C_{44}	c	a	a	4,2 - 300
C_{3131}	C_{44}	c	a	b	10 - 300
C_{2121}	C_{66}	b	a	a	50 - 300
C_{2121}	C_{66}	b	a	c	4,2 - 300

No Apêndice E apresentamos os dados da variação experimental das constantes elásticas com o campo magnético, a magnetização reduzida e o quadrado do campo magnético, para as diferentes temperaturas e direções do campo magnético aplicado.

Na figura 35 mostramos a dependência das constantes elásticas C_{22} , C_{33} , C_{1313} e C_{2121} com o quadrado do campo magnético, à temperatura de 160 K (região paramagnética). Em geral, vemos que para campos menores a 30 kOe, existe uma dependência quadrática com o campo como já foi reportado^{54,55}. Mas, para campos maiores, observa-se que não existe essa dependência com H^2 (ou σ^2).

Na figura 36 mostramos o comportamento da constante elástica C_{33} com a temperatura, entre 4,2 K e 300 K, a campo zero e para 72 kOe aplicados nas direções b e c.

Observamos a grande mudança desta constante elástica com $H//b$ (que é similar a variação com $H//a$), e uma variação menor com $H//c$. A variação com $H//b$ (ou $H//a$) na região antiferromagnética (entre 20 K e 132 K) é quase senoidal, entretanto, a variação com $H//c$ é quase linear. Igual que para campo zero, observa-se mínimos à temperatura de transição, T_N (132 K).

Nas figuras 37 até 48 mostramos a dependência das constantes elásticas C_{33} , C_{22} , C_{11} , C_{2121} , C_{1313} e C_{3131} com a magnetização, para diferentes temperaturas e com o campo magnético aplicado em uma das três direções ortohexagonais (a, b ou c). Em geral, observa-se que na região ferromagnética (abaixo 20 K), ou para valores baixos de magnetização, ocorre um endurecimento da rede cristalina, e para temperaturas maiores, a rede se amolece, e a variação das constantes elásticas com a magnetização se torna negativa.

Vimos nas anteriores figuras, o diferente comportamento experimental encontrado nas diferentes regiões de ordenamento mag

nético. A seguir, descrevemos qualitativamente o comportamento encontrado na região paramagnética.

Nas figuras 49, 50 e 51 mostramos comparativamente o comportamento de C_{33} , C_{11} ou C_{22} , C_{1313} e/ou C_{3131} , e C_{2121} a 160 K com o campo nas direções a, b e c, respectivamente. Em geral, vemos que a grandeza da variação de C_{33} é a maior, seguida de C_{11} ou C_{3131} , C_{1313} e C_{2121} . A 160 K, a variação máxima de C_{33} é aproximadamente -3×10^{-2} , comparada com a variação de $+2.3 \times 10^{-2}$ para 10 K (C_{33} , H//b) na região ferromagnética, e a variação de -1×10^{-1} para 80 K na região antiferromagnética (C_{33} , H//b).

Em geral, encontramos que a variação $\Delta C(\sigma)/C(0)$ é negativa na região paramagnética do hólmio (acima de 132 K).

Na figura 52 mostramos a dependência de C_{33} com a magnetização a 160 K (a), e a 200 K (b), para o campo magnético aplicado nas direções a, b e c. De acordo com as previsões de nosso modelo teórico (ver eqs. (95) e (100)), observamos na figura 51 a pequena diferença entre $C_{33}(H//a$ ou $b)$ e $C_{33}(H//c)$. Mas, existe também uma pequena diferença entre $C_{33}(H//a)$ e $C_{33}(H//b)$, como vimos na eq. (105), devido às aproximações usadas. A diferença $C_{33}(H//a) \neq C_{33}(H//b)$ é maior a 160 K do que a diferença $C_{33}(H//a) \neq C_{33}(H//c)$, e a 200 K ocorre o contrário.

Na figura 53a mostramos a variação de C_{22} quando mudamos o campo magnético no plano basal (eixos a ou b), e na direção c, a 200 K. O comportamento concorda com as previsões das eqs. (92) e (99), da diferença $C_{11}(H//a$ ou $b) \neq C_{11}(H//c)$, e da mudança do campo no plano basal, $C_{11}(H//a) \neq C_{11}(H//b)$.

Na figura 53b mostramos o comportamento de C_{2121} com a magnetização a 200 K, com os campos nas direções a e c. Como vimos nas eqs. (98) e (102), nosso modelo teórico não tem previsões

das diferenças encontradas no comportamento experimental, além da dependência das derivadas segundas de U com a direção do campo magnético aplicado, isto é:

$$\Delta c_{2121}(H//a) - \Delta c_{2121}(H//c) = \frac{(\overline{B}^{\gamma,2})^2}{c^2} \left[\left(\frac{\partial^2 U(H//a)}{\partial c^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 U(H//c)}{\partial c^2} \right) \right] \quad (110)$$

A diferença da eq. (110) é muito pequena, porém, a grande diferença $\Delta c_{2121}(H//a) \neq \Delta c_{2121}(H//c)$ só pode ser devida a termos de maior ordem em 1, na interação magnetoelástica, como o termo descrito na seção III.9, ou ainda outros termos de maior ordem na interação magnetoelástica, ou na contribuição da energia elástica de terceira ordem, às constantes elásticas de segunda ordem.

Na figura 54, encontramos o comportamento de C_{1313} e C_{3131} com o campo nas direções a e b, à temperatura de 160 K. Este comportamento foi descrito com a eq. (106) para a diferença $\Delta C_{1313}(\sigma) \neq \Delta C_{3131}(\sigma)$. Da mesma forma que para C_{2121} , a pequena diferença $\Delta C_{1313}(H//a) \neq \Delta C_{1313}(H//b)$, e para $\Delta C_{3131}(H//a) \neq \Delta C_{3131}(H//b)$ pode ser atribuída à diferença das derivadas segundas de U com o campo nas direções a ou b.

Finalmente, mostramos nas figuras 54 até 58 o comportamento experimental das constantes elásticas C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{2121} e C_{1313} com a magnetização, às temperaturas de 10 K (região ferromagnética) e 100 K (região antiferromagnética), com o campo na direção b, ou na direção c. Em geral, observamos que a variação $\Delta C_{ijkl}(\sigma)$ é de maior complexidade na região antiferromagnética (entre 20 K e 132 K), que as variações encontradas na região ferromagnética (abaixo de 20 K), e paramagnética (acima de 132 K).

Vemos nos resultados experimentais de $\Delta C_{ijkl}(\sigma)$, que apesar das aproximações usadas, e das limitações do modelo teóri

co, é possível descrever qualitativamente bem a dependência das constantes elásticas do hólmio com a magnetização na região paramagnética.

No próximo capítulo usamos as equações desenvolvidas na seção III.9. e obtemos o comportamento teórico de $\Delta C_{ijkl}(\bar{\nu})$ a partir do ajuste não linear aos resultados experimentais, através da determinação das constantes magnetoelásticas de primeira ordem nas deformações.

Análise Numérica

Com os resultados experimentais de momento magnético, da frequência de sobreposição dos ecos de pulsos de ultrassom, em função do campo magnético, foi feita uma análise numérica preliminar, para dispôr dos dados experimentais no formato necessário para a análise teórica destes resultados.

Os cálculos numéricos foram feitos no computador PDP DEC 10 da UNICAMP, com programas de versão FORTRAN 10 usada neste computador. Os programas e subrotinas para calcular a magnetização reduzida, magnetoestrição e derivadas parciais da energia interna foram desenvolvidos por Donoho⁵¹. No Apêndice D incluimos cópias de todos os programas e subrotinas usados neste trabalho.

V.1. Suposições do modelo teórico

As aproximações e convenções usadas na análise numérica dos resultados experimentais foram as seguintes:

1. A assunção mais importante do modelo teórico é a aproximação de campo molecular, usada na interação de troca isotrópica e na interação magnetoelástica de dois íons. Nós usamos o modelo teórico da variação das constantes elásticas como função da magnetização, na análise dos dados experimentais da região paramagnética do hólmio, onde a aproximação de campo molecular tem maior validade.

2. Vemos que os valores experimentais da constante elástica C_{12} nas terras raras pesadas são muito pequenos, e podem ser considerados zero dentro do erro experimental. Nós fazemos $C_{12}^{\infty} = 0$

o que simplifica o cálculo da magnetoestrição estática.

3. Nas teorias de anisotropia magnética e magnetoestrição de um íon de Callen e Callen, as constantes magnetoelásticas devidas às interações de dois íons foram desprezadas. Em nosso cálculo destas constantes a partir dos dados experimentais de expansão térmica nós fizemos $G^{\gamma,2} = G^{\epsilon,2} = 0$ por simplicidade, e não foi possível determinar $B^{\epsilon,2}$ devido a que a mesma só aparece quando se têm dados de magnetoestrição com a magnetização no eixo c.

4. Todos os valores de densidade de energia, constantes de anisotropia, constantes elásticas e magnetoelásticas aparecem em unidades de K/íon. Para o hólmio, $10^7 \text{ erg/cm}^3 = 2,2456 \text{ K/íon}$.

5. A magnetização e a magnetoestrição foram calculadas autoconsistentemente, isto é, os parâmetros da Hamiltoniana de ordem zero foram determinados a partir do cálculo autoconsistente, para reproduzir os valores experimentais destas quantidades.

6. Idealmente, o conjunto de constantes magnetoelásticas serve para explicar a magnetoestrição como também a contribuição magnetoelástica as constantes elásticas. O conjunto de constantes magnetoelásticas, que calculamos com os dados experimentais de expansão térmica, não é o mesmo do conjunto determinado com os dados da variação das constantes elásticas com a magnetização. Esta diferença é devida às aproximações usadas na análise dos dados experimentais.

7. A interação magnetoelástica inclui apenas os termos de primeira ordem nas deformações e de grau até $l = 2$, nos operadores de momento angular.

8. A energia elástica de terceira ordem, e as interações magnetoelásticas de maior ordem nas deformações foram desprezadas.

9. As fases ferromagnética e antiferromagnética não foram incluídas.

V.2. Cálculo dos parâmetros da Hamiltoniana de ordem zero

A Hamiltoniana de ordem zero tem as seguintes contribuições:

$$H_0 = H_z + H_t^{iso} + H_a + H_{me}^{est,I} + H_{me}^{est,II} \quad (111)$$

Usando a aproximação molecular para as interações de troca isotrópica e magnetoelástica de dois íons, podemos juntar todos os termos que são múltiplos de um mesmo momento angular ou operador tensorial irredutível, assim considerando apenas situações experimentais com o campo no plano basal (eixo x) ou na direção c (eixo z) podemos escrever:

$$H_z = H_t^{iso} + H_{me}^{est,II} = \alpha_x J_x + \alpha_z J_z \quad (112)$$

como $G_y = 0$, $G^{\epsilon,2} = 0$ e $J_y = 0$, esses termos não aparecem na Hamiltoniana. Os coeficientes α_x e α_z podem ser escritos como:

$$\alpha_x = R H_x + G_x \Gamma_x \quad (113)$$

$$\alpha_z = R H_z + G_z \Gamma_z$$

onde $R = 1000(g\mu_B/k)$

$$e \quad \begin{aligned} \Gamma_x &= (g\mu_B/k) \Gamma + J \left[(G_1^{\alpha,0} - G_1^{\alpha,2}) e^{-\alpha,1} + (G_2^{\alpha,0} - G_2^{\alpha,2}) e^{-\alpha,2} \right] \\ \Gamma_z &= (g\mu_B/k) \Gamma + J \left[(G_1^{\alpha,0} + 2G_1^{\alpha,2}) e^{-\alpha,1} + (G_2^{\alpha,0} + 2G_2^{\alpha,2}) e^{-\alpha,2} \right] \end{aligned} \quad (114)$$

Assim, a Hamiltoniana de ordem zero será:

$$\begin{aligned} H_0 &= \alpha_x J_x + \alpha_z J_z + (P_2^0 - \bar{B}_1^{\alpha,2-\alpha,1} e^{-\alpha,1} - \bar{B}_2^{\alpha,2-\alpha,2} e^{-\alpha,2}) Q_2^0(J) \\ &+ P_4^0 Q_4^0(J) + P_6^0 Q_6^0(J) + P_6^6 Q_{66}^+(J) - \bar{B}^{\delta,2-\gamma} e_1^{-\gamma} Q_{22}^+(J) \end{aligned} \quad (115)$$

onde foram desprezados os termos de $H_{me}^{est, I}$ envolvendo as deformações desconhecidas experimentalmente:

$$\bar{\epsilon}_1, \bar{\epsilon}_2, \bar{w}_1, \bar{w}_2 \text{ e } \bar{\epsilon}_2.$$

A Hamiltoniana de perturbação está dada por, (ver eq. (70)).

$$H_{me}^{din} = A Q_{20}^{\circ} (J) + B Q_{22}^{+} (J) + C Q_{22}^{-} (J) + D Q_{21}^{+} (J) \\ + E Q_{21}^{-} (J) + J \sigma_x P J_x + J \sigma_z Q J_z$$

V.2.1. Cálculo da Magnetização Reduzida

Para cada temperatura, calculamos a magnetização reduzida com a seguintes expressão (ver eq. (72)):

$$\vec{G} = (-1/J) \left(\sum_{m=-J}^J \langle m | \vec{J} | m \rangle e^{-E_m/KT} \right) / \left(\sum_{m=-J}^J e^{-E_m/KT} \right)$$

Os autovalores de energia dependem da magnetização reduzida, $E_m = E_m(\vec{G})$, e a Hamiltoniana de ordem zero, H_0 , depende de \vec{G} . Assim, a magnetização reduzida deve ser calculada de um modo autoconsistente.

Ao fazer cálculo autoconsistente da magnetização encontramos três parâmetros (α , H e \vec{G}) que estão relacionados por duas equações, de tal modo que somente um dos três parâmetros é independente. Uma relação é a eq. (113).

A outra relação é a definição de \vec{G} em função dos autovalores de energia E_m . O cálculo de \vec{G} depende, então, de qual dos três parâmetros (α , H ou \vec{G}) é escolhido como independente. O procedimento mais simples é se α é escolhida como a variável independente. Assim, o valor desejado de α é usado na Hamiltoniana de ordem zero, que é logo diagonalizada numericamente.

Com os autovalores de energia e os autovetores calculados numericamente, é encontrado o valor numérico da magnetização reduzida usando a eq. (72).

O campo magnético pode ser calculado usando a definição de α .

Usando o campo magnético H como variável independente, o procedimento é mais complicado e requer um processo iterativo. Primeiro, deve-se assumir um valor para α , e deve-se calcular a magnetização reduzida pelo procedimento descrito anteriormente. Com o valor de \bar{V} , pode-se calcular agora o campo magnético resultante H' , com a definição de α . O processo iterativo consiste, então, em encontrar o valor de α que usado no cálculo de H' resulta no valor desejado do campo magnético. O campo magnético calculado H' é, então, o novo campo magnético calculado a partir de:

$$H'_X = (\alpha_X - \int_X \sigma_X) / R \quad (116)$$

e

$$H'_Z = (\alpha_Z - \int_Z \sigma_Z) / R$$

O procedimento numérico usado para encontrar o valor desejado de α , que dê por convergência o mesmo valor calculado de campo magnético H' , que o valor desejado H' , foi o método modificado de Newton-Raphson. Podemos definir a função $F(\alpha)$ que é a diferença entre o valor calculado e o valor desejado:

$$F_X(\alpha_X) = (\alpha_X - RH_X) / \int_X - \sigma_X \quad (117)$$

e

$$F_Z(\alpha_Z) = (\alpha_Z - RH_Z) / \int_Z - \sigma_Z$$

onde nosso objetivo é encontrar o valor de α que faça que $F(\alpha) = 0$.

O procedimento de Newton-Raphson requer um valor inicial de α para começar o procedimento de iteração. Este processo usa a expansão em série de Taylor da função, mantendo somente as derivadas primeiras, e encontra os valores dos argumentos que fazem esta função igual a zero. Estes argumentos são logo usados na próxima iteração. O processo converge se o valor inicial assumido é um valor próximo à raiz da equação. Em uma dimensão,

este processo está descrito por:

$$x_{i+1} = x_i - \left[F(x_i) / (\partial F / \partial x) \Big|_{x_i} \right] \quad (118)$$

A generalização a n variáveis é fácil com o uso da matriz de Jacobi, onde:

$$J_{ij} = \partial F_i / \partial x_j \quad (119)$$

e

$$x_j^{i+1} = x_j^i - \sum_{k=1}^n (1/J_{ik}) F_k(x^i) \quad (120)$$

As derivadas da matriz de Jacobi são avaliadas numericamente, e a iteração continua até que o valor numérico de $F(\alpha)$ seja igual ou menor que a condição de tolerância desejada (geralmente de 10^{-6}).

Escolhendo a magnetização reduzida como variável independente, se segue um procedimento semelhante ao descrito anteriormente. Este foi o caso de análise dos dados experimentais de ultrassom, que vem em função da magnetização reduzida \mathcal{G} .

Os programas de computação para ambos processos descritos anteriormente são ligeiramente diferentes. O programa usado no cálculo da magnetização reduzida é MAIN3 (Apêndice D).

Usamos MAIN3 para calcular a magnetização reduzida de forma autoconsistente na região paramagnética do hólmio nas temperaturas de 200 K, 250 K e 300 K, com campo magnético aplicado de 5 kOe nas direções x e z.

Como parte do programa MAIN3, incluímos o cálculo da temperatura paramagnética de Curie paralela ($\theta_{||}^{\text{para}}$) e perpendicular ($\theta_{\perp}^{\text{para}}$) à direção do eixo ortohexagonal c a partir da extrapolação do inverso da susceptibilidade magnética, que para a região paramagnética, pode ser descrita pelas eqs. (73). Nós calculamos a susceptibilidade magnética com:

$$(1/X) = (\Delta H / \Delta \sigma M_0) \quad (121)$$

onde ΔH é o intervalo de campo magnético aplicado, $\Delta \sigma$ é a variação da magnetização reduzida correspondente à variação ΔH , e M_0 é a magnetização de saturação. As medidas de susceptibilidade magnética do hólmio são descritas muito bem com a Lei de Curie-Weiss modificada para ferromagnetos anisotrópicos (ver eqs.(73)).

Dos dados experimentais da magnetização do hólmio medidos por Strandburg e outros⁴ temos que $M_0 = 10,3 \mu_B$, $\theta_{\parallel}^{\text{para}} = 73\text{K}$ e $\theta_{\perp}^{\text{para}} = 88\text{K}$.

Inicialmente, escolheram-se valores numéricos de Γ e P_2^0 para calcular autoconsistentemente a magnetização reduzida σ_x e σ_z nas temperaturas de 200 K, 250 K e 300 K, e com os valores de σ_x e σ_z calcularam-se as temperaturas paramagnéticas de Curie, $\theta_{\parallel}^{\text{para}}$ e $\theta_{\perp}^{\text{para}}$. Este procedimento foi repetido até que os valores calculados fiquem dentro do erro de 1% dos resultados experimentais. As constantes da Hamiltoniana de ordem zero obtidas nesta etapa foram de:

$$\Gamma = 27,6 \text{ K/íon} \quad (122)$$

$$P_2^0 = 0,16 \text{ K/íon}$$

É conhecido que a constante de anisotropia P_2^0 é muito sensível à diferença das temperaturas paramagnéticas de Curie²³.

$$k(\theta_{\parallel}^{\text{para}} - \theta_{\perp}^{\text{para}}) = 3[4J(J+1) - 3]K_2^{\text{para}} / [10J(2J-1)] \quad (123)$$

onde k é a constante de Boltzmann, e K_2^{para} é a constante de anisotropia magnética diferente de P_2^0 só um fator numérico.

Estes valores iniciais da constante molecular Γ , e o primeiro coeficiente de anisotropia P_2^0 , foram usados para determinar as constantes magnetoelásticas estáticas ou de magnetoestrição, a partir dos resultados experimentais da expansão térmica do hólmio de Rhyne e outros²³, com as deformações de equilíbrio nas três direções ortohexagonais a campo zero, e com 30 kOe aplicados

na direção b do plano basal, entre 4,2 K e 300 K.

Na próxima seção mostramos o cálculo dos coeficientes de magnetoestrição, e logo voltaremos ao cálculo dos coeficientes de finitivos de anisotropia magnética e da constante molecular.

V.2.2. Cálculo dos Coeficientes de Magnetoestrição

Estas constantes são calculadas a partir das deformações de equilíbrio (valores das deformações quando a energia livre de Gibbs tem o valor mínimo).

Na representação cartesiana uma dada deformação é função das oito constantes magnetoelásticas, mas na representação irreduzível Γ_j , as deformações dependem apenas das constantes magnetoelásticas da mesma representação irreduzível. Assumindo uma dependência linear das deformações com as constantes magnetoelásticas, é possível escrever:

$$\bar{e}^{\alpha,1} = \left(\frac{\partial \bar{e}^{\alpha,1}}{\partial B_1^{\alpha,2}} \right) B_1^{\alpha,2} + \left(\frac{\partial \bar{e}^{\alpha,1}}{\partial G_1^{\alpha,0}} \right) G_1^{\alpha,0} + \left(\frac{\partial \bar{e}^{\alpha,1}}{\partial G_1^{\alpha,2}} \right) G_1^{\alpha,2} \quad (124)$$

$$\bar{e}^{\alpha,2} = \left(\frac{\partial \bar{e}^{\alpha,2}}{\partial B_2^{\alpha,2}} \right) B_2^{\alpha,2} + \left(\frac{\partial \bar{e}^{\alpha,2}}{\partial G_2^{\alpha,0}} \right) G_2^{\alpha,0} + \left(\frac{\partial \bar{e}^{\alpha,2}}{\partial G_2^{\alpha,2}} \right) G_2^{\alpha,2}$$

$$\bar{e}_1^{\delta} = \left(\frac{\partial \bar{e}_1^{\delta}}{\partial B_1^{\delta,2}} \right) B_1^{\delta,2} + \left(\frac{\partial \bar{e}_1^{\delta}}{\partial G_1^{\delta,2}} \right) G_1^{\delta,2}$$

$$\bar{e}_2^{\delta} = \left(\frac{\partial \bar{e}_2^{\delta}}{\partial B_2^{\delta,2}} \right) B_2^{\delta,2} + \left(\frac{\partial \bar{e}_2^{\delta}}{\partial G_2^{\delta,2}} \right) G_2^{\delta,2}$$

$$\bar{e}_1^{\epsilon} = \left(\frac{\partial \bar{e}_1^{\epsilon}}{\partial B_1^{\epsilon,2}} \right) B_1^{\epsilon,2} + \left(\frac{\partial \bar{e}_1^{\epsilon}}{\partial G_1^{\epsilon,2}} \right) G_1^{\epsilon,2}$$

$$\bar{e}_2^{\epsilon} = \left(\frac{\partial \bar{e}_2^{\epsilon}}{\partial B_2^{\epsilon,2}} \right) B_2^{\epsilon,2} + \left(\frac{\partial \bar{e}_2^{\epsilon}}{\partial G_2^{\epsilon,2}} \right) G_2^{\epsilon,2}$$

É importante ressaltar que todas as derivadas das deformações de equilíbrio, com relação a uma das constantes magnetoelásticas $\left(\frac{\partial \bar{e}_i^{\Gamma_j, \delta}}{\partial B_i^{\Gamma_j, \delta}} \right)$, são calculadas com os valores das outras constantes magnetoelásticas iguais a zero.

As derivadas parciais das deformações de equilíbrio foram calculadas com o programa de computação M34LST (modificação do programa principal MAIN1 criado por Donoho).

Os valores numéricos destas derivadas parciais foram logo ajustadas aos valores numéricos das deformações de equilíbrio, calculadas a partir dos dados experimentais de expansão térmica usando as equações (14), para oito temperaturas, entre 130 K e 300 K, usando um programa de computador de ajuste linear de mínimos quadrados, LST8.

Os valores das deformações cartesianas foram obtidas de Rhyne e outros⁴¹ a partir da subtração dos valores com campo magnético aplicado de 30 kOe, dos valores da linha reta extrapolada desde a região paramagnética, dos valores das deformações sem campo magnético aplicado (ou seja, da expansão térmica). Assim os valores das deformações usadas correspondem apenas à magnetoestrição devida ao campo magnético aplicado.

Assim, do ajuste linear dos dados experimentais das deformações de equilíbrio aos valores calculados com as derivadas parciais, destas deformações em relação às constantes magnetoelásticas, na representação irreduzível, foram obtidas as constantes magnetoelásticas estáticas ou de magnetoestrição.

Estes valores são:

$$B_1^{\alpha,2} = -3,725 \text{ K/íon} \quad (125)$$

$$B_2^{\alpha,2} = -5,419 \text{ K/íon}$$

$$B^{\gamma,2} = 0,313 \text{ K/íon}$$

$$G_1^{\alpha,0} = -1,827 \text{ K/íon}$$

$$G_1^{\alpha,2} = 0,913 \text{ K/íon}$$

$$G_2^{\alpha,0} = -2,606 \text{ K/íon}$$

$$G_2^{\alpha,2} = 1,303 \text{ K/íon}$$

Não foi possível calcular a constante $B^{\epsilon,2}$, porque a mesma só aparece quando a magnetização tem uma componente no eixo c,

e nos dados de Rhyne e outros⁴¹ para o hólmio, só se tem dados das deformações com o campo aplicado no eixo b, do plano basal.

Na figura 22 temos a dependência da expansão térmica com a temperatura e os valores calculados com o ajuste linear descrito anteriormente.

Incluindo os valores numéricos das constantes magneto-elásticas estáticas na Hamiltoniana de ordem zero, calculamos novamente a magnetização reduzida, e determinamos as novas constantes Γ e P_2^0 que ajustem aos valores das temperaturas paramagnéticas ($\Theta_{\parallel}^{\text{para}} = 73$ K e $\Theta_{\perp}^{\text{para}} = 88$ K).

Nesta ocasião, procuramos também a magnetização espontânea (na região ferromagnética de hólmio, à temperaturas abaixo de 20 K) tenha uma componente no eixo c, que de acordo aos resultados obtidos com a difracção de neutróns por Koehler e outros⁵, tem o valor de $1,7 \mu\text{B}$. Isso faz com que a magnetização espontânea (sem campo magnético aplicado) forme um ângulo de aproximadamente 10° a partir do plano basal.

Com os dados anteriores de Γ , P_2^0 e as constantes de magnetoestrição não se consegue levantar a magnetização do plano basal do hólmio. É preciso encontrar o valor correto da constante P_4^0 do campo cristalino que é muito sensível no ajuste da componente magnética no eixo c.

O cálculo para reproduzir os valores experimentais das temperaturas paramagnéticas de Curie, e da magnetização espontânea a 4,2 K que forma 10° com o plano basal é um processo muito lento, devido ao grande número de derivadas parciais da energia interna que é preciso calcular numericamente para se obter as constantes magnetoelásticas estáticas.

O conjunto final de parâmetros calculados autoconsistentemente para a Hamiltoniana de ordem zero é a seguinte:

$$\Gamma = 27,75 \text{ K/íon} \quad (126)$$

$$P_2^0 = 0,175 \text{ K/íon}$$

$$P_4^0 = 4,2 \times 10^{-4} \text{ K/íon}$$

$$P_6^0 = 2,6 \times 10^{-8} \text{ K/íon}$$

$$P_6^6 = 5,0 \times 10^{-8} \text{ K/íon}$$

Na figura 23 mostramos os valores experimentais da susceptibilidade magnética do hólmio, e os valores calculados com o conjunto de parâmetros obtidos para a Hamiltoniana de ordem zero.

Na figura 24 temos a magnetização de hólmio com o campo magnético aplicado de 5 kOe na direção b (eixo de magnetização fácil do hólmio) entre as temperaturas de 4,2 K e 300 K.

Usando os dados experimentais de Bozorth e outros²⁵ mostramos na figura 25 a comparação da magnetização do hólmio a temperatura de 4,2 K com campo magnético aplicado no eixo c, entre zero e 200 kOe. Pode-se observar experimentalmente que é necessário aplicar campos magnéticos da ordem de 120 kOe para ter o momento magnético só na direção c. Com o presente modelo teórico, precisamos aplicar campos ainda acima de 200 kOe para alinhar os momentos magnéticos na direção c, mas conseguimos ter a magnetização espontânea com componente na direção c, que forma ângulo de 10° a partir do plano basal, de acordo com os dados de Bozorth e outros²⁵ à temperatura de 4,2 K.

Em resumo, os parâmetros da Hamiltoniana de ordem zero explicam bem os resultados experimentais da magnetização. Os resultados do ajuste linear dos coeficientes de magnetoestrição são bons para a região paramagnética, mas é possível ver na figura 26 que para temperaturas menores não se consegue reproduzir o comportamento anômalo encontrado por Rhyne e outros⁴¹. Numa análise preliminar calculou-se os coeficientes de magnetoestri-

ção para temperaturas entre 4,2 K e 300 K, mas os valores obtidos desta análise não serviam para levantar do plano basal a magnetização espontânea a 4,2 K com campo aplicado no eixo c, e obter ao mesmo tempo as temperaturas magnéticas de Curie. Assim, decidiu-se procurar os coeficientes de magnetoestrição que satisfaçam os dados experimentais de expansão térmica na região paramagnética, que tenham componente no eixo c na magnetização espontânea a 4,2 K e que reproduzem às temperaturas paramagnéticas de Curie.

V.3. Cálculo das constantes magnetoelásticas

A variação das constantes elásticas em função da magnetização pode ser calculada a partir de:

$$c = \rho v^2 \quad (127)$$

onde a variação relativa da constante elástica

$$\Delta c/c = (c_{ijkl}(\sigma) - c_{ijkl}(\sigma=0))/c_{ijkl}(\sigma=0) \quad (128)$$

Se calcula com :

$$\Delta c/c = 2(\Delta v/v) + \Delta \rho/\rho \quad (129)$$

sendo ρ a massa específica e v a velocidade de propagação das ondas elásticas, está definida por:

$$v = 2lf \quad (130)$$

sendo l o comprimento da amostra e f a frequência de sobreposição dos ecos de ultrassom.

Assim, obtemos:

$$\Delta c/c = 2(\Delta l/l) + 2(\Delta f/f) + \Delta \rho/\rho \quad (131)$$

Mas, as variações $(\Delta l/l)$ e $(\Delta f/f)$ são desprezíveis na região paramagnética do hólmio e a variação da constante elástica em função da magnetização está dada por:

$$\Delta c/c = 2(\Delta f/f) \quad (132)$$

Nós usamos os resultados experimentais $\Delta c_{ijkl}^{\text{exp}}(\sigma)$ na análise numérica mudando o formato com um programa de computador que contém a subrotina ELCON, que calcula Δc a partir de:

$$\Delta c_{ijkl}^{\text{exp}}(\sigma) = 2 c_{ijkl}(\Delta f/f) \quad (133)$$

onde c_{ijkl} é a constante elástica experimental a campo zero.

Devido a não linearidade das constantes magnetoelásticas nas equações de $\Delta c_{ijkl}(\sigma)$ da seção III.9., exceto no cálculo de $\Delta c_{1313}(\sigma)$ e $\Delta c_{2121}(\sigma)$ lineares nos quadrados dos coeficientes magnetoelásticos, foi preciso usar um ajuste não linear de mínimos quadrados. O programa de computação criado para este cálculo usa o critério de convergência de Marquardt. O programa principal é uma variação do método iterativo de Newton-Raphson.

Calculamos as derivadas primeiras e segundas de U relativas aos coeficientes A, B, C, D, E, P e Q (das eqs. (71)), que generalizamos por X_r , onde $r = 1, 7$, a partir da própria definição de U (ver eq. (72)), que escrevemos como:

$$U = \left(\sum_{m=-J}^J E_m e^{-\beta E_m} \right) / Z \quad (134)$$

$$\text{onde } B = 1/kT \quad (135)$$

E_m é a energia do autoestado $|Jm\rangle$ corrigida até segunda ordem (eq. (40)), e Z está definida pela eq. (73).

Assim, as derivadas parciais de U se calculam com:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial X_n} \right)_{H, T, e_i} &= (1/Z^2) \left[\left(\sum (\partial/\partial X_n)(E_m e^{-\beta E_m}) \right) Z - \left(\sum E_m e^{-\beta E_m} \right) (\partial Z/\partial X_n) \right] \\ &= (1/Z) \left[\sum (\partial E_m/\partial X_n) e^{-\beta E_m} - (\beta/Z) \left(\sum E_m (\partial E_m/\partial X_n) e^{-\beta E_m} \right) \right] \\ &\quad + (\beta/Z^2) \left[\left(\sum E_m e^{-\beta E_m} \right) \left(\sum (\partial E_m/\partial X_n) e^{-\beta E_m} \right) \right] \\ \circ \left(\partial^2 U/\partial X_i \partial X_j \right) &= (1/Z) \sum (\partial^2 E_m/\partial X_i \partial X_j) e^{-\beta E_m} \end{aligned} \quad (136)$$

$$\begin{aligned}
& - (2\beta/z) \sum (\partial E_m / \partial X_i) (\partial E_m / \partial X_j) e^{-\beta E_m} \\
& + (2\beta/z^2) \left[\left(\sum (\partial E_m / \partial X_i) e^{-\beta E_m} \right) \left(\sum (\partial E_m / \partial X_j) e^{-\beta E_m} \right) \right] \\
& - (\beta/z) \sum E_m (\partial^2 E_m / \partial X_i \partial X_j) e^{-\beta E_m} \\
& + (\beta^2/z) \sum E_m (\partial E_m / \partial X_i) (\partial E_m / \partial X_j) e^{-\beta E_m} \\
& - (\beta^2/z^2) \left[\left(\sum E_m (\partial E_m / \partial X_i) e^{-\beta E_m} \right) \left(\sum (\partial E_m / \partial X_j) e^{-\beta E_m} \right) \right] \\
& - (\beta^2/z^2) \left[\left(\sum E_m (\partial E_m / \partial X_j) e^{-\beta E_m} \right) \left(\sum (\partial E_m / \partial X_i) e^{-\beta E_m} \right) \right] \\
& + (\beta^2/z^2) \left[\left(\sum E_m e^{-\beta E_m} \right) \left(\sum (\partial^2 E_m / \partial X_i \partial X_j) e^{-\beta E_m} \right) \right] \\
& - (\beta^2/z^2) \left[\left(\sum E_m e^{-\beta E_m} \right) \left(\sum (\partial E_m / \partial X_i) (\partial E_m / \partial X_j) e^{-\beta E_m} \right) \right] \\
& + (2\beta^2/z^3) \left[\left(\sum E_m e^{-\beta E_m} \right) \left(\sum (\partial E_m / \partial X_i) e^{-\beta E_m} \right) \times \right. \\
& \quad \left. \times \left(\sum (\partial E_m / \partial X_j) e^{-\beta E_m} \right) \right] \tag{137}
\end{aligned}$$

As derivadas de E_m relativas aos coeficientes X_r podem ser calculadas numericamente, e as derivadas primeiras e segundas de U , que entram no cálculo das constantes elásticas, podem então ser conhecidas.

Como H_{me}^{din} (eq. (70)) inclui cinco operadores reais

$(Q_2^0(\vec{J}), Q_{21}^+(\vec{J}), Q_{22}^+(\vec{J}), J_x \text{ e } J_z)$ e dois operadores imaginários $(Q_{21}^-(\vec{J}) \text{ e } Q_{22}^-(\vec{J}))$, nós só podemos calcular as derivadas primeiras relativas aos coeficientes dos cinco operadores reais, e as derivadas segundas relativas a coeficientes de dois operadores do mesmo tipo, porque as correções de energia de primeira e segunda ordem devem ser reais.

Como pode-se ver nas equações seguintes, a variação de Δc_{3333} , por exemplo, para diferentes direções (a, b e c) de campo aplicado está dada por (ver eqs. (95) e (100)).

$$\Delta c_{3333}^{a,b}(\sigma) = a^2 (\partial^2 U / \partial A^2) + b^2 (\partial^2 U / \partial P^2) + 2ab (\partial^2 U / \partial A \partial P) \tag{138}$$

$$e \Delta c_{3333}^c(\sigma) = a^2 (\partial^2 U / \partial A^2) + c^2 (\partial^2 U / \partial Q^2) + 2ac (\partial^2 U / \partial A \partial Q) \quad (139)$$

onde

$$\begin{aligned} a &= - (B_1^{\alpha,2} + 2B_2^{\alpha,2}) \\ b &= (G_1^{\alpha,0} - G_1^{\alpha,2}) + 2(G_2^{\alpha,0} - G_2^{\alpha,2}) \\ c &= (G_1^{\alpha,0} + 2G_1^{\alpha,2}) + 2(G_2^{\alpha,0} + 2G_2^{\alpha,2}) \end{aligned} \quad (140)$$

Temos, então, que a mesma constante, "a" neste caso, aparece nas eqs. (138) e (139) da variação de c_{3333} com campos nas direções a, b e c, e assim, decidiu-se que a análise numérica dos dados experimentais deveria ser feita para a variação de uma constante elástica com os resultados experimentais de todas as variações analisadas na região paramagnética, e as três direções do campo magnético aplicado.

V.3.1. Análise numérica da variação da constante elástica c_{3333} com a magnetização.

Na figura 52, mostramos o comportamento de c_{3333} às temperaturas de (a) 160 K, e (b) 200 K com o campo magnético aplicado nas direções a, b e c. Vimos a diferença no comportamento de c_{3333} como função da direção do campo, diferença que é descrita pelas eqs. (95) e (100) de nosso tratamento teórico, para o campo magnético aplicado no plano basal (eixos a ou b) ou ao longo do eixo c. Encontra-se também uma diferença quando mudamos o campo no plano basal, descrita pela eq. (104) devida a diferença das derivadas segundas da energia interna com relação ao coeficiente P, com a direção do campo magnético aplicado.

Usamos 200 pontos experimentais correspondentes a variação da constante elástica c_{3333} com o campo magnético aplicado

nas três direções ortohexagonais a, b e c, às temperaturas de 150, 160, 170, 180, 190 e 200 K. Os resultados obtidos com o ajuste não linear de mínimos quadrados, são:

$$\beta_1^{\alpha,2} + 2\beta_2^{\alpha,2} = -8,41 \text{ K/ion}$$

$$(G_1^{\alpha,0} - G_1^{\alpha,2}) + 2(G_2^{\alpha,0} - G_2^{\alpha,2}) = 53,00 \text{ K/ion}$$

$$e \quad (G_1^{\alpha,0} + 2G_1^{\alpha,2}) + 2(G_2^{\alpha,0} + 2G_2^{\alpha,2}) = -49,02 \text{ K/ion} \quad (141)$$

Nas figuras 57 até 62 como exemplos, comparamos o comportamento experimental e teórico de c_{3333} com a magnetização para algumas temperaturas. Em geral, observamos que o ajuste teórico é bom com o campo aplicado na direção b, e para valores pequenos da magnetização nas outras direções.

V.3.2. Análise numérica da variação da constante elástica c_{2222} com a magnetização.

Usamos 183 pontos experimentais para a análise de c_{2222} com a magnetização com campo magnético aplicado nas três direções ortohexagonais e nas mesmas temperaturas da variação de c_{33} , e obtemos:

$$\beta_1^{\alpha,2} - \beta_2^{\alpha,2} = 4,99 \text{ K/ion}$$

$$\beta^{\delta,2} = 2,85 \text{ K/ion}$$

$$(G_1^{\alpha,0} - G_1^{\alpha,2}) - (G_2^{\alpha,0} - G_2^{\alpha,2}) = -28,14 \text{ K/ion}$$

$$(G_1^{\alpha,0} + 2G_1^{\alpha,2}) - (G_2^{\alpha,0} + 2G_2^{\alpha,2}) = 8,80 \text{ K/ion} \quad (142)$$

Nas figuras 63 até 68, como exemplo mostramos a comparação dos resultados experimentais e os pontos teóricos calculados com o modelo na seção III.9. Em geral, o ajuste não linear é bom para $H//a$, não é muito bom para $H//b$ e é ruim para $H//c$.

Vimos na eq. (92) que $\Delta c_{1111}(\bar{v})$ depende de cinco derivadas segundas da energia interna com o campo nos eixos a ou b, e três derivadas segundas com o campo na direção c. A dependência com a direção do campo é mostrada na figura 53 a, onde vemos a grande diferença entre $H//a$ e $H//c$.

V.3.3. Análise da variação da constante elástica c_{1212} com a magnetização.

Usamos 66 pontos experimentais da variação de c_{1212} para as mesmas temperaturas da análise da constante c_{3333} e com o campo magnético aplicado no eixo a, determinamos a única constante magnetoelástica do modelo teórico para $\Delta c_{1212}(\bar{v})$, (eqs. (98) e (102)).

$$B^{\delta,2} = 28,74 \text{ K/ion} \quad (143)$$

Nas figuras 69 e 70 mostramos o comportamento experimental e teórico da variação $\Delta c_{1212}(\bar{v})$ às temperaturas 150 K e 160 K. O ajuste teórico é bom, mas devemos ressaltar que determinamos $B^{\delta,2}$ só do comportamento com $H//a$.

Vimos na figura 53b, que existe uma dependência com H no plano basal (eixos a ou b) ou na direção c, que pode ser descrita por uma relação similar à da eq. (108).

V.3.4. Análise da variação da constante elástica c_{1313} com a magnetização.

Como se viu anteriormente nas eqs. (96) e (101), a variação desta constante depende somente de uma derivada segunda da energia interna, mas é possível obter esta constante (c_{44}) com diferentes orientações do vetor de propagação de ondas elásticas.

\vec{k} , e do vetor de polarização, \vec{p} .

Para a propagação das ondas elásticas ao longo do eixo c , polarizadas na direção a , obtemos em notação condensada (eq. (97)).

$$\Delta c_{3131}(\nu) = \Delta c_{44}(\vec{k}_c, \vec{p}_a) = (\bar{B}^{\epsilon,2} + \sqrt{3/2} P_2^0)^2 (\omega^2 U / \omega)^2 \quad (144)$$

Com estas orientações trocadas (eq. (96)), obtemos:

$$\Delta c_{1313}(\nu) = \Delta c_{44}(\vec{k}_a, \vec{p}_c) = (\bar{B}^{\epsilon,2} - \sqrt{3/2} P_2^0)^2 (\omega^2 U / \omega)^2 \quad (145)$$

Nós analisamos dados experimentais para as duas condições anteriores. Com o campo magnético aplicado na direção a , usamos 28 pontos experimentais no ajuste de mínimos quadrados com a eq. (144) e obtemos:

$$\bar{B}^{\epsilon,2} + \sqrt{3/2} P_2^0 = 34,91 \text{ K/ion} \quad (146)$$

Com o campo magnético aplicado na direção b , obtivemos:

$$\bar{B}^{\epsilon,2} - \sqrt{3/2} P_2^0 = 34,17 \text{ K/ion} \quad (147)$$

Com a eq. (145) e usando 29 pontos experimentais encontramos que para o campo magnético aplicado na direção b ,

$$\bar{B}^{\epsilon,2} - \sqrt{3/2} P_2^0 = 17,91 \text{ K/ion} \quad (148)$$

Usando a média dos valores encontrados em (146) e (147) e com o resultado de (148) encontramos:

$$\bar{B}^{\epsilon,2} = 26,22 \text{ K/ion} \quad (149)$$

Dos resultados obtidos no ajuste não linear aos dados experimentais de $\Delta c_{ijkl}(\sigma)$, determinamos os coeficientes magnetoelásticos de primeira ordem:

$$B_1^{\alpha,2} = 0,52 \text{ K/íon}$$

$$B_2^{\alpha,2} = -4,27 \text{ K/íon}$$

$$B_1^{\delta,2} = 2,85 \text{ K/íon}, B_2^{\delta,2} = 28,74 \text{ K/íon}$$

$$B^{\epsilon,2} = 26,2 \text{ K/íon}$$

$$G_1^{\alpha,0} = 8,90 \text{ K/íon}$$

$$G_2^{\alpha,0} = 24,73 \text{ K/íon}$$

$$G_1^{\delta,2} = 9,58 \text{ K/íon}$$

$$G_2^{\delta,2} = -2,73 \text{ K/íon}$$

(150)

Este conjunto de constantes magnetoelásticas é somente indicativo da ordem de grandeza das mesmas. Comparativamente, as constantes elásticas à temperatura ambiente (300 K), a campo zero são⁴³:

$$c_{11} = 3,428 \times 10^4 \text{ K/íon}$$

$$c_{33} = 3,603 \times 10^4 \text{ K/íon}$$

$$c_{44} = 1,158 \times 10^4 \text{ K/íon}$$

$$c_{66} = 1,136 \times 10^4 \text{ K/íon}$$

$$c_{13} = 1,190 \times 10^4 \text{ K/íon}$$

(151)

No caso do hólmio, somente é conhecido um valor numérico dos dados de magnetoestrição de Rhyne e outros⁴¹, susceptível de ser comparado com os resultados de (150). É a constante $B^{\delta,2} = 1,6 \text{ K/íon}$ deduzida do valor de $\lambda^{\delta,2}$ (T = 0K).

Qualquer similaridade com os valores encontrados em (150) é só coincidência, devido às aproximações usadas no cálculo numérico.

Conclusões

Vimos nos resultados experimentais da dependência das constantes elásticas do hólmio com a magnetização, com campos magnéticos até 72 kOe aplicados nas três direções orto-hexagonais do sistema hexagonal, às temperaturas entre 4,2 K e 300 K, a grande contribuição das interações magnetoelásticas às propriedades elásticas deste metal.

O comportamento experimental encontrado na região (abaixo de 20 K) mostra em geral um certo endurecimento da rede cristalina (variação positiva de $\Delta C_{ijkl}(\sigma)/C_{ijkl}(0)$), entanto nas regiões antiferromagnéticas (entre 20 K e 132) a rede geralmente se amolece, (variação negativa de $\Delta C_{ijkl}(\sigma)/C_{ijkl}(0)$), embora existam certos casos (de temperatura e campo magnético) nos quais a rede cristalina primeiro se endurece a campos baixos e logo se amolece a campos maiores, ou vice-versa.

É difícil analisar estes resultados experimentais em termos da teoria de Southern e Goodings⁴⁸. Primeiro porque eles fazem a suposição incorreta de que as derivadas segundas da energia interna elástica, escrita em termos do tensor de deformações finitas, são até primeira ordem nas deformações infinitesimais, são constantes elásticas de segunda ordem. Southern e Goodings predizem uma variação monotônica das constantes elásticas longitudinais com a magnetização na região paramagnética, e nenhuma dependência das constantes elásticas transversais nesta região. Nosso conjunto de dados mostra que ambas predições não são válidas, porque as constantes elásticas transversais mudam com a magnetização na mesma ordem de grandeza que as constantes longitudinais.

Nós desenvolvemos um modelo teórico baseado no cálculo de grandezas termodinâmicas inicialmente reportado por Freyne⁵⁶ para descrever a dependência das constantes elásticas com a magnetização.

Neste modelo incluímos as interações de Zeeman, de troca, de campo cristalino e a interação magnetoelástica estática ou magnetoestrição na Hamiltoniana de ordem zero, e a interação magnetoelástica dinâmica como termo perturbativo. Com este modelo calculamos numericamente a magnetização reduzida e a magnetoestrição e determinamos de forma autoconsistente os parâmetros da Hamiltoniana de ordem zero, reproduzindo as temperaturas paramagnéticas de Curie, a magnetização espontânea a 4,2 K com componente do momento magnético na direção c, que forma ângulo de 10° com o plano basal, a mudança de fase a 4,2 K com a aplicação de campos magnéticos na direção c, e a magnetoestrição do hólmio na região paramagnética.

Usamos esta Hamiltoniana modelo no cálculo numérico das derivadas segundas da energia interna, e ajustamos este comportamento às variações experimentais das constantes elásticas com a magnetização. Vemos na comparação dos resultados experimentais e do ajuste teórico a estes resultados, que apesar das aproximações, nosso modelo descreve qualitativamente bem esta dependência com a magnetização na região paramagnética do hólmio, inclusive a dependência das constantes elásticas com a direção do campo magnético aplicado, e a não degenerescência das constantes elásticas transversais como função de campo magnético aplicado. Mostramos experimentalmente e com o modelo teórico usado, que $\Delta c_{1313}(\mathcal{G}) \neq \Delta c_{3131}(\mathcal{G})$ no caso da constante elástica c_{44} . No caso da constante elástica c_{66} , nosso modelo não prediz a diferen

ça $\Delta C_{1212}(\sigma) \neq \Delta C_{2121}(\sigma)$ encontrada experimentalmente, mas é pro
vável, que a mesma possa ser descrita com a inclusão de termos
de maior ordem em l ($l=6$) na interação magnetoelástica.

A inclusão de interações magnetoelásticas de ordem supe
rior nas deformações, e a contribuição da energia elástica de
terceira ordem as constantes elásticas de segunda ordem, é um
aspecto que deve ser considerado no futuro para a melhor descri
ção do comportamento experimental das constantes elásticas trans
versais.

Da mesma forma, é possível no futuro calcular as cons
tantes magnetoelásticas estáticas ou de magnetoestrição, com a
obtenção de dados de magnetoestrição com a magnetização. Mas, es
sas medições, embora simples nos procedimentos experimentais le
variam tempos iguais aos usados na medição da dependência das
constantes elásticas com a magnetização.

É possível aplicar nosso modelo teórico aos dados da
região ferromagnética (abaixo de 20 K) e também na região anti
ferromagnética (entre 20 K e 132 K), embora é preciso usar os da
dos só para campos nos quais temos ordenamento ferromagnético.

Finalmente, não consideramos os dados de atenuação do
som com campos magnético. Dependendo da direção de propagação e
polarização das ondas elásticas encontramos um comportamento in
teressante que deverá ser analisado no futuro para esclarecerain
da mais a contribuição magnetoelástica nas terras raras pesadas.

No final desta tese contém algumas figuras e listagens de programa de computador que constam do exemplar original , que encontra-se nas bibliotecas do IFGW e da BC da Unicamp, disponíveis para consulta.

BIF.