

TÍTULO: "INFLUÊNCIA DA VALÊNCIA INTERMEDIÁRIA NO COMPORTAMENTO ELÁSTICO DE  $CePd_3$ "

*Stelamaris Rolla*

Orientador: Prof. Dr. Alegário Ferreira

*Este exemplar corresponde  
à redação final da Tese defendida  
pela aluna Stelamaris Rolla e apro-  
vada pela Comissão Julgadora,  
Campinas, 19 de Setembro de 1984.  
Alegário Ferreira*

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

*T M*

Setembro de 1984

A

*Alcides, Ignez e Siomara*

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Dr. Olegário Ferreira, pela orientação.

Ao Prof. Dr. Mário Foglio, pela participação.

Ao Prof. Dr. Sérgio Gama, pelo grande apoio tanto técnico como humano.

Ao Prof. Dr. Milton S. Torikachivili.

À FAPESP, pelo apoio financeiro.

À Rita e à equipe da Biblioteca, pelo apoio e contribuições dispensadas.

Aos amigos, que tornaram menos árdua esta caminhada.

Aos técnicos do Laboratório de Baixas Temperaturas e Criogenia, que me auxiliaram na parte experimental.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão desta tese.

## R E S U M O

Alguns compostos de terras raras de Ce e Sm apresentam, por efeitos externos, como pressão e temperatura, ou internos, como introdução de íons substitucionais, duas configurações eletrônicas com probabilidade de ocupação comparáveis. A esse fenômeno denomina-se de valência intermediária (V.I.). Propriedades físicas como suscetibilidade magnética, expansão térmica, calor específico, constante elástica podem ter seu comportamento alterado de acordo com a V.I.

Estudamos a contribuição da valência intermediária no comportamento elástico do composto policristalino  $CePd_3$ .

Medimos as constantes elásticas longitudinal e transversal de  $CePd_3$  e  $LaPd_3$  (composto de referência) no intervalo de temperatura entre 4,2 e 300 K, através de técnicas de ultra-som, empregando o método de superposição de ecos. Calculamos o módulo de elasticidade dos compostos e a sua variação.

Propomos um modelo simples de dois níveis incluindo a valência intermediária onde a hibridização é simulada por uma temperatura efetiva  $T_S$  incluída na função de partição. Escrevemos a função de partição para  $CePd_3$  e  $LaPd_3$ , derivamos e encontramos a variação do módulo de elasticidade em função da temperatura.

Os dados teóricos e experimentais são comparados através de ajuste numérico empregando o método de mínimos quadrados onde obtemos parâmetros como variação de energia, parâmetro de Grüneisen e temperatura  $T_S$ .

## A B S T R A C T

In rare earth systems involving Ce and Sm, the  $4f^n 5d^x 6s^2$  (where  $x=0$  or  $1$ ) and the  $4f^{n-1} 5d^{x+1} 6s^2$  configurations are energetically found to be near each other and can be inverted by externally applied or internally generated constraints. The external constraints are usually pressure and/or temperature and the internal one is due to the substitution of trivalent rare earth ion, or a transition-metal ion of higher valency, into the host lattice.

An interesting aspect of valence change is the nonintegral valence state, which has the special name of Interconfiguration Fluctuation (ICF).

Physical properties like magnetic susceptibility, thermal expansion and elastic constant may change due to ICF.

We studied the contribution of ICF in the bulk modulus of polycrystalline  $CePd_3$ . We measured the longitudinal and transverse elastic constants of  $CePd_3$  and  $LaPd_3$  (reference compound) between 4,2 K and 300 K by ultrasonic techniques, using the pulse superposition method. We calculated the bulk modulus of the compounds and its respective variation. We proposed a simple model of two levels, containing ICF, where the hybridization was simulated by an effective temperature  $T_S$ , introduced in the partition function.

We calculated also the compound partition functions, whose derivatives give the bulk modulus variation as a function of the temperature.

The theoretical and experimental results were fitted by the least square method, and the energy variation, Grüneisen parameter and  $T_S$  were obtained.

# Í N D I C E

CAPÍTULO I	-	INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II	-	TEORIA.....	6
II.1	-	CONSTANTES ELÁSTICAS.....	6
II.2	-	MODELO DE DOIS NÍVEIS COM SEPARAÇÃO POR CAMPO ELÉTRICO CRISTALINO.....	9
II.3	-	MODELO DE DOIS NÍVEIS COM VALENCIA INTERMEDIÁRIA.....	14
CAPÍTULO III	-	EXPERIMENTO.....	25
III.1	-	CRIOSTATO E SISTEMA DE VÁCUO.....	25
III.2	-	EQUIPAMENTO DE ULTRA-SOM.....	27
III.3	-	SUPORTE DE AMOSTRAS.....	31
III.4	-	SISTEMA DE CONTROLE DE TEMPERATURA.....	33
III.5	-	AMOSTRAS.....	35
III.6	-	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
CAPÍTULO IV	-	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	39
IV.1	-	APRESENTAÇÃO DOS DADOS.....	39
IV.2	-	ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	41
CAPÍTULO V	-	CONCLUSÕES.....	57
BIBLIOGRAFIA	-	.....	62
APÊNDICE A	-	.....	58
APÊNDICE B	-	.....	59

C A P Í T U L O IINTRODUÇÃO

Os compostos intermetálicos em geral começaram a ser estudados a partir da Segunda Guerra Mundial. Recentemente, os compostos intermetálicos de terras raras tornaram-se objeto de atenção de vários campos de pesquisas como Física, Química e Engenharia devido a suas aplicações técnicas. Os materiais que apresentam aplicações técnicas e que envolvem os compostos intermetálicos de terras raras estão geralmente associados a elementos de transição 3d. Aplicações técnicas incluem magnetos permanentes, dispositivos magnetostritivos e aplicações baseadas nas características de absorção de hidrogênio por esses materiais.

Parte do interesse por compostos intermetálicos de terras raras está na quantidade de compostos formados por um terrra rara R e um elemento X, cujas mais freqüentes composições são  $R_5X_3$ , RX,  $RX_2$  e  $RX_3$  e na grande diversidade de estruturas e estequiometriás. Por outro lado, esses sistemas apresentam, para algumas das suas propriedades físicas, comportamentos típicos que os caracterizam como um ordenamento magnético que produz estruturas magnéticas diferentes, uma faixa grande de efeitos atribuídos ao campo elétrico cristalino e propriedades de transportes especiais como um mínimo na resistividade.

Propriedades magnéticas de intermetálicos de terrras raras têm sido intensamente estudadas a partir dos trabalhos de Nesbitt et al<sup>(1)</sup> e Hubbard<sup>(2)</sup>.

Dos compostos intermetálicos, nosso interesse con

centra-se nos compostos do tipo  $\text{RPd}_3$ , mais especificamente no composto onde o elemento de terra rara R é o cério (Ce).

O Ce, cujo número atômico é 58, é um metal de terra rara que apresenta o nível 4f próximo ao nível de Fermi com uma pequena largura de 0,02 eV (230 K), devido à mistura entre os elétrons da camada 4f e os de condução. Observações experimentais<sup>(3)</sup> indicam que o número de elétrons 4f, associado ao átomo de Ce, depende da temperatura, pressão e dos elementos a serem combinados. Harris<sup>(3)</sup> observou através de medidas de parâmetro de rede e de suscetibilidade magnética, em função de temperatura, que no  $\text{CeRh}_2$  e no  $\text{CePd}_3$  os átomos de Ce podem estar em dois estados eletrônicos diferentes.

Medidas de suscetibilidade magnética dos compostos  $\text{RPd}_3$ , onde R é um elemento de terra rara, foram publicadas por Gardner<sup>(4)</sup> e Hutchens<sup>(5)</sup>. Nesses materiais as interações de troca são fracas e muitos deles não apresentam indicação de ordem magnética. Gardner e outros<sup>(4)</sup> observaram no  $\text{GdPd}_3$  um máximo na suscetibilidade a 7,5 K, o que associaram a um ordenamento antiferromagnético. Ao contrário, Hutchens<sup>(5)</sup> observou evidências de ordenamento ferromagnético do  $\text{GdPd}_3$  com  $T_C = 7$  K. A curva de magnetização em função da temperatura<sup>(6)</sup> para  $\text{GdPd}_3$  é típica de um ferromagnético e a curva de magnetização em função do campo magnético<sup>(6)</sup> mostra efeitos de saturação característicos de materiais ferromagnéticos.

O começo do ordenamento magnético é evidenciado no comportamento da resistividade<sup>(6)</sup> do  $\text{GdPd}_3$  onde se verifica um mínimo na resistividade em torno de 7 K, associado ao espalhamento das ondas de spins quando se inicia a fase ordenada.

Segundo Gardner<sup>(4)</sup>,  $\text{LaPd}_3$  e  $\text{LuPd}_3$  têm comportamen

to paramagnético de Pauli, confirmando que o Pd não é magnético nessas fases. Muitos desses compostos exibem comportamento de Curie-Weiss, exceto os compostos de Ce, Sm e Eu. Nos compostos de Sm e Eu esse comportamento indica a proximidade entre os multipletos. No  $\text{SmPd}_3$  observa-se que o estado  $\Gamma_8$  da estrutura dos multipletos de  $\text{Sm}^{3+}$  é o mais baixo e o espaçamento, devido ao campo elétrico cristalino, é de 100 K.  $\text{CePd}_3$  representa uma situação um pouco mais complexa. O comportamento da suscetibilidade é fortemente influenciado pelo efeito Kondo. O valor da suscetibilidade magnética<sup>(6)</sup> é bem menor que o esperado pela lei de Curie para  $\text{Ce}^{3+}$ .

Medidas de resistividade<sup>(5)</sup> em função da temperatura no composto  $\text{CePd}_3$  apresentam dois máximos, um a 78 K e outro a 120 K. Acima de 120 K a resistividade decresce rapidamente.

Estudos realizados em sistemas ternários  $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Pd}_3$  confirmam<sup>(7)</sup> que  $\text{CePd}_3$  é um composto típico de efeito Kondo.

Medidas de calor específico de  $\text{CePd}_3$ ,  $\text{LaPd}_3$  e soluções sólidas dos dois compostos foram publicados por Hutchens<sup>(8)</sup>.

O calor específico não apresenta o comportamento normal que seria a linearidade entre  $C/T$  contra  $T^2$ . Hutchens<sup>(8)</sup> atribui essa não linearidade a efeitos de flutuação de spin descrita por Doniach e Englesberg<sup>(9)</sup>. Segundo Hutchens<sup>(8)</sup>, o comportamento das propriedades de transportes singulares desses sistemas é devido à proximidade entre o nível 4f e a energia de Fermi desses sistemas. Acredita que o nível 4f esteja imediatamente abaixo do nível de Fermi em soluções diluídas em Ce e cresce monotonicamente com o aumento de Ce na solução, até atingir  $\text{CePd}_3$ .

O composto de  $\text{CePd}_3$  tem temperatura de Debye<sup>(10)</sup> 270 K e o coeficiente  $\gamma$  do calor específico eletrônico<sup>(10)</sup>

9 mJ/deg<sup>2</sup>.g entre 125 e 273 K.

Medidas de expansão térmica<sup>(10)</sup> indicam uma variação de  $17,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  no intervalo de temperatura entre 150 K e 273 K.

CePd<sub>3</sub> apresenta<sup>(3)</sup> estrutura cristalina f.c.c. do tipo Cu<sub>3</sub>Au com parâmetro de rede  $4,128 \text{ \AA}$ .

O íon Ce apresenta em misturas uma valência efetiva que varia de 3 a 4, dependendo do estado eletrônico do outro componente. A valência efetiva dos compostos é estimada através de seus parâmetros de rede.

O parâmetro de rede de CePd<sub>3</sub> com átomos de Ce<sup>3+</sup> é obtido através do gráfico de parâmetro de rede por diâmetro do componente de terra rara e vale  $4,151 \text{ \AA}$ . Se o parâmetro de rede de uma mistura de solução sólida for extrapolada para 25% de concentração de Ce, obtemos um parâmetro de  $4,099 \text{ \AA}$  para CePd<sub>3</sub> com átomos de Ce<sup>4+</sup>. Supondo uma variação linear de parâmetro de rede e valência de Ce, verifica-se que o valor  $4,128 \text{ \AA}$  observado<sup>(3)</sup> para CePd<sub>3</sub> indica uma valência efetiva de 3,45, correspondente a uma configuração  $4f^{0,55}$  para o átomo de Ce, conforme Ref.10.

Resultados de módulo de elasticidade obtidos<sup>(11)</sup> através de medidas de constantes elásticas para o composto CePd<sub>3</sub> monocristalino indicam um comportamento elástico normal sem efeitos de campo elétrico cristalino, com valor de módulo de elasticidade da ordem de  $10^{10} \text{ J/m}^3$ . Segundo Takke<sup>(11)</sup>, esse comportamento indica que ondas elásticas de 10 Mhz de frequência não podem mostrar a rápida flutuação de Ce<sup>3+</sup> e Ce<sup>4+</sup>. Um estudo fenomenológico realizado por Takke et al<sup>(12)</sup> prevê a proporcionalidade entre o módulo de elasticidade, expansão térmica e calor específico de alguns compostos intermetálicos como CeAl<sub>3</sub>, CeSn<sub>3</sub> e CePd<sub>3</sub>. Parametri

zando a energia livre como uma função  $f(T/T_0)$  e efetuando as derivadas convenientes para a determinação de módulo de elasticidade, expansão térmica e calor específico, observa-se para as três expressões a mesma dependência de  $f$  e suas derivadas. A razão entre essas grandezas elimina a função deixando que se relacionem através do parâmetro de Grüneisen e de temperatura. A idéia básica do trabalho de Takke<sup>(12)</sup> foi aplicar uma descrição similar ao que historicamente foi tratado como aproximação de escala ("scaling") na descrição do comportamento da suscetibilidade magnética<sup>(13-15)</sup>.

Propomos medir as constantes elásticas das amostras policristalinas  $CePd_3$  e  $LaPd_3$  variando a temperatura entre 4,2 e 300 K e comparar os dados experimentais com os já existentes<sup>(12)</sup> em compostos monocristalinos. Dentro da proposta do trabalho vamos elaborar um modelo teórico simplificado que não inclui hibridização e verificar a influência da valência intermediária no comportamento elástico de  $CePd_3$ , através do estudo do módulo de elasticidade em função da temperatura.

## C A P Í T U L O I I

### TEORIA

#### II.1 - CONSTANTES ELÁSTICAS

As constantes elásticas de um sólido são determinadas através da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas no meio material e de sua densidade.

Num sólido elástico e isotrópico propagam-se dois tipos de ondas, longitudinal e transversal. A onda longitudinal tem mesma direção de propagação que a direção do movimento das partículas, enquanto a onda transversal propaga-se perpendicularmente à direção do movimento das partículas.

As constantes elásticas são definidas pela relação linear de pressão ( $\sigma$ ) e deformação ( $\epsilon$ ), isto é:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad , \quad i, k = 1, 2, 3 \quad (II.1.1)$$

$\sigma_{ij}$  é o tensor de pressão,  $\epsilon_{kl}$  é o tensor deformação,  $C_{ijkl}$  é o tensor constante elástica de 4a. ordem.

O tensor  $C_{ijkl}$  tem 81 elementos, que podem ser reduzidos através de simetrias. Verificamos, através de simetria, a igualdade das constantes do tipo

$$C_{ikjl} = C_{kijl} = C_{iklj} \quad (II.1.2)$$

reduzindo de 81 para 36 o número de constantes elásticas.

Da condição de existência de um potencial elástico

(hipótese: meio elástico) é válida a relação de simetria

$$C_{ikjl} = C_{jlik} \quad (\text{II.1.3})$$

e o número de constantes elásticas se reduz a 21.

Usando a notação simplificada<sup>(16)</sup> para os sub-índices, podemos escrever a relação entre o tensor pressão e o tensor deformação na forma matricial.

Outras condições de simetria podem reduzir o número de constantes elásticas. O sistema triclínico, por exemplo, possui 21 constantes elásticas.

No caso de um sistema cúbico há apenas três constantes elásticas independentes:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  e a matriz se reduz a

$$|C_{ij}| = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{vmatrix} \quad (\text{II.1.4})$$

Introduzindo-se as constantes elásticas de Lamé,  $\lambda$  e  $\mu$ , que definem completamente as propriedades elásticas de um sólido isotrópico, temos

$$\lambda = C_{12} \quad (\text{II.1.5})$$

$$\mu = C_{44} \quad (\text{II.1.6})$$

Num meio isotrópico<sup>(17)</sup>

$$C_{44} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \quad (\text{II.1.7})$$

Então,

$$C_{11} = \lambda + 2\mu \quad (\text{II.1.8})$$

O módulo de elasticidade ( $C_B$ ) é definido para materiais sobre pressão hidrostática como a razão entre a pressão aplicada e a contração sofrida.

$$C_B = V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (\text{II.1.9})$$

onde  $V$  é o volume e  $P$  é a pressão.

O módulo de elasticidade para materiais isotrópicos é

$$C_B = \lambda + \frac{2}{3} \mu \quad (\text{II.1.10})$$

Podemos escrever a equação do movimento de um meio elástico considerando as forças que agem sobre um elemento de volume desse meio. Em particular, podemos considerar as forças que agem em pares nas faces opostas de um pequeno paralelepípedo retangular.

É a seguinte a equação do movimento:

$$\sigma_{ij,j} = \rho \ddot{S}_i \quad (\text{II.1.11})$$

onde  $\rho$  é a densidade do material e  $\vec{S}$  é o vetor deslocamento e está relacionado com a deformação

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} (S_{j,i} + S_{i,j}) \quad (\text{II.1.12})$$

A equação de movimento com ondas longitudinais permite escrever

$$v_L = [(\lambda + \frac{2}{3}\mu) / \rho]^{1/2} \quad (\text{II.1.13})$$

para a velocidade de onda longitudinal em meio homogêneo e isotrópico e com ondas transversais encontramos

$$v_T = (\mu / \rho)^{1/2} \quad (\text{II.1.14})$$

para a velocidade de onda transversal.

Determinamos, usando (II.1.13) e (II.1.14), as constantes elásticas longitudinal e transversal.

$$C_L = \rho v_L^2 = \lambda + 2\mu \quad (\text{II.1.15})$$

$$C_T = \rho v_T^2 = \mu \quad (\text{II.1.16})$$

Substituindo (II.1.15) e (II.1.16) na expressão (I.1.10), o módulo de elasticidade fica escrito em função das constantes elásticas longitudinal e transversal,

$$C_B = C_L - \frac{4}{3} C_T \quad (\text{II.1.17})$$

para materiais homogêneos e isotrópicos.

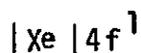
## II.2 - MODELO DE DOIS NÍVEIS COM CAMPO ELÉTRICO CRISTALINO

Um íon magnético pertencente a um rede cristalina sofre a ação das cargas vizinhas e o campo elétrico gerado é capaz de levantar a degenerescência do momento angular.

O primeiro tratamento desse problema foi feito

por Bethe<sup>(18)</sup> que usou métodos de teoria de grupo para prever a multiplicidade dos vários níveis não degenerados. Posteriormente, Stevens<sup>(19)</sup> e outros desenvolveram a técnica dos operadores equivalentes que permitem calcular, quantitativamente, os efeitos do campo cristalino no momento angular ( $J$ ) de um íon magnético. Nesse último método substituem-se sucessivos termos na expansão do potencial elétrico por operadores de momento angular convenientes, que se transformam da mesma maneira. O número de termos é limitado tanto pela simetria como pelo valor do momento angular orbital dos elétrons magnéticos individuais. Lea et al<sup>(20)</sup> tabelaram os possíveis valores numéricos dos autovetores normalizados e auto-valores para cada tipo de campo cristalino cúbico no intervalo  $J = 2$  e  $J = 8$  e valores semi-inteiros de  $J$ .

No composto  $CePd_3$ , o íon magnético  $Ce^{+}$  tem configuração eletrônica



e seu momento angular<sup>(21)</sup> é  $J = 5/2$ .

Usando os cálculos de Lea<sup>(20)</sup>, verificamos que os íons com  $J = 5/2$ , de degenerescência 6, na presença de um campo cristalino se desdobra em 2 níveis de diferentes energias denominados pela notação de teoria de grupo em  $\Gamma_7$  e  $\Gamma_8$  cujas degenerescências são 2 e 4 respectivamente.

A origem do campo elétrico cristalino (CEC) em compostos intermetálicos tem sido discutida por muitos autores. Existem vários métodos para se determinar a separação dos níveis de energia por efeito de CEC. Alguns deles são: métodos de espectroscopia, efeitos térmicos, propriedades de transporte<sup>(22)</sup>.

Os métodos espectroscópicos usados são: espalhamento inelástico de neutrons<sup>(23)</sup> usado para separação de energia superior a 200K

ou método de EPR<sup>(23)</sup> usado para pequenas separações nos íons de estado - S.

Em compostos que apresentam flutuação de valência homogênea espera-se uma separação, devido a CEC, pequena e difícil de ser detectada. Experimentos quase estáticos como calor específico, suscetibilidade magnética ou constante elástica em compostos como TmSe, CeSn<sub>3</sub> e CePd<sub>3</sub> não mostram qualquer sinal de efeitos de campo cristalino<sup>(22,25)</sup>. Experimentos que utilizam escala de tempo muito rápida, como espalhamento inelástico de neutrons ou efeito Mossbauer, também não observam a separação devido ao CEC porque a flutuação de spin que acompanha a flutuação de carga é encoberta completamente<sup>(26)</sup>.

Takke e outros<sup>(12)</sup> mediram suscetibilidade magnética, expansão térmica e constantes elásticas de CeSn<sub>3</sub>, CeAl<sub>3</sub> e CePd<sub>3</sub> e interpretaram os resultados a partir de um modelo fenomenológico da energia livre. Isto é, existe uma parametrização para a expressão da energia livre que permite a proporcionalidade de algumas quantidades termodinâmicas, como é o caso do módulo de elasticidade, expansão térmica e calor específico. Introduce também o parâmetro de Grüneisen eletrônico ( $\gamma$ ) associado a sistemas 4f instáveis que faz a conexão entre o sistema eletrônico e a rede.

O íon Ce<sup>3+</sup> apresenta dois níveis de energia diferentes ( $E_0$  e  $E_1$ ) denominados  $\Gamma_7$  e  $\Gamma_8$ , separados pelo campo elétrico cristalino, cujas degenerescências são 2 e 4 respectivamente. Considerando somente o efeito de campo elétrico cristalino, a parte iônica de energia livre pode ser escrita como:

$$F_{\text{ion}} = - \frac{RT}{v} \ln \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (\text{II.2.1})$$

A variação do módulo de elasticidade ( $\Delta C_B$ ), devido

ã instabilidade da camada 4f, fica descrita pela segunda derivada da parcela iônica da energia livre em função da deformação ( $\epsilon$ ).

$$\Delta C_B = \frac{\partial^2 F_{\text{ion}}}{\partial \epsilon^2} \quad (\text{II.2.2})$$

Substituindo as energias  $E_0$  e  $E_1$  e suas respectivas degenerescências em (II.2.1), efetuando as derivadas encontradas para a variação do módulo de elasticidade,

$$\Delta C_B = - \frac{RT}{v} \frac{2x^2 e^{-x}}{(1+2e^{-x})^2} \gamma^2 + \frac{R}{v} \frac{2e^{-x}}{1+2e^{-x}} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} + \frac{R}{v} \frac{\partial^2 E_0}{\partial \epsilon^2} \quad (\text{II.2.3})$$

onde  $x = \frac{E}{T}$  e  $E = E_1 - E_0$  (medidos em K)

Para determinar a proporcionalidade entre as várias grandezas termodinâmicas, Takke<sup>(12)</sup> despreza as segundas derivadas. Usando o mesmo procedimento e desprezando as duas últimas parcelas de (II.2.3), ficamos com

$$\Delta C_B = - \frac{RT}{v} \frac{2x^2 e^{-x}}{(1+2e^{-x})^2} \gamma^2 \quad (\text{II.2.4})$$

Para efeitos comparativos determinamos a partir da função energia livre a expressão da variação da expansão térmica ( $\Delta\beta$ ).

Da termodinâmica vem:

$$\Delta\beta = \frac{1}{C_B} \frac{\partial^2 F_{\text{ion}}}{\partial T \partial v} \quad (\text{II.2.5})$$

Substituindo a mesma expressão de energia livre usada para  $\Delta C_B$  e efetuando as derivadas, encontramos para a expansão térmica

$$\Delta\beta = \frac{R}{C_{Bv}} \frac{2e^{-x} x^2}{(1+2e^{-x})^2} \gamma \quad (\text{II.2.6})$$

A proporcionalidade entre (II.2.4) e (II.2.6)

$$\Delta C_B = - \gamma C_B T \Delta\beta \quad (\text{II.2.7})$$

concorda com o descrito por Takke<sup>(12)</sup>.

A análise do comportamento da variação do módulo de elasticidade em função da temperatura obtido através das medidas de constantes elásticas será feita através de um ajuste de mínimos quadrados. Neste ajuste os valores experimentais são comparados com os gerados pela expressão (II.2.4) ajustando os melhores valores para a variação da energia ( $E = E_1 - E_0$ ) devido a CEC e o parâmetro de Grüneisen.

Comparando os valores de  $E$  encontrados pelo ajuste, poderemos ou não atribuir o comportamento elástico a efeitos de CEC.

Podemos adiantar da análise dos resultados experimentais que o valor de energia obtido pelo melhor ajuste é de três a quatro vezes maior que o esperado para a separação devido a CEC. Por esse motivo, elaboramos um novo modelo teórico que inclui no comportamento elástico a valência intermediária através da coexistência de íons  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$ .

### II.3 - MODELO TEÓRICO DE DOIS NÍVEIS COM VALÊNCIA INTERMEDIÁRIA

O modelo proposto visa descrever o comportamento do módulo de elasticidade em função das temperaturas de compostos que apresentam valência intermediária (V.I.). Dentre os modelos que explicam o processo de valência intermediária optamos por um modelo simplificado de 2 níveis onde não consideramos a hibridização, devido às dificuldades que o formalismo introduz no modelo, fugindo do propósito a que se destina o trabalho.

O módulo de elasticidade ( $C_B$ ) é definido como a segunda derivada da energia livre em relação ao volume, multiplicada pelo volume

$$C_B = V \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = v N_A \left( \frac{\partial^2 F/N}{\partial v^2} \right)$$

onde  $v = \frac{V}{n}$  é o volume molar

$n$  é o número de moles

$N$  é o número de moléculas e

$N_A$  é o número de Avogrado

Dados experimentais revelam<sup>(12)</sup> diferença entre módulos de elasticidade para os compostos de  $CePd_3$  e  $LaPd_3$ . Essa diferença expressa uma diferença nas energias livres dos dois materiais.

Introduziremos um modelo que descreve o  $CePd_3$  e o  $LaPd_3$  a partir de hipóteses comuns aos dois materiais no que diz respeito a níveis de energia e configuração dos átomos de Ce e La. Além das hipóteses comuns, o  $CePd_3$  será descrito como um com

posto que apresenta valência intermediária entre  $Ce^{+3}$  e  $Ce^{+4}$ . Assim, escreveremos sua energia livre incluindo a valência intermediária.

Para o  $LaPd_3$  escreveremos sua energia livre tomando o lantânio com valência inteira ( $La^{+3}$ ).

Algumas hipóteses serão feitas no que diz respeito aos níveis de energia:

(a) Adotamos banda retangular estreita de densidade eletrônica por sítio  $D_0$ .

(b) A transformação  $Ce^{+3}$  em  $Ce^{+4}$  será descrita por uma reação em equilíbrio termodinâmico



(c) A reação química de (b) definida em termos de potenciais químicos ( $\mu$ ) fica:

$$\mu' = \mu_0 + \mu_e \quad (II.3.2)$$

onde

$\mu'$  é o potencial químico dos íons  $Ce^{3+}$

$\mu_0$  é o potencial químico dos íons  $Ce^{4+}$

$\mu_e$  é o potencial químico dos elétrons na banda.

De (2) vem  $\mu_e = \mu' - \mu_0$ , definimos então

$$\mu = \mu_e$$

(d) E mostramos na Fig.II.1(a) o esquema dos níveis de energia dos íons:

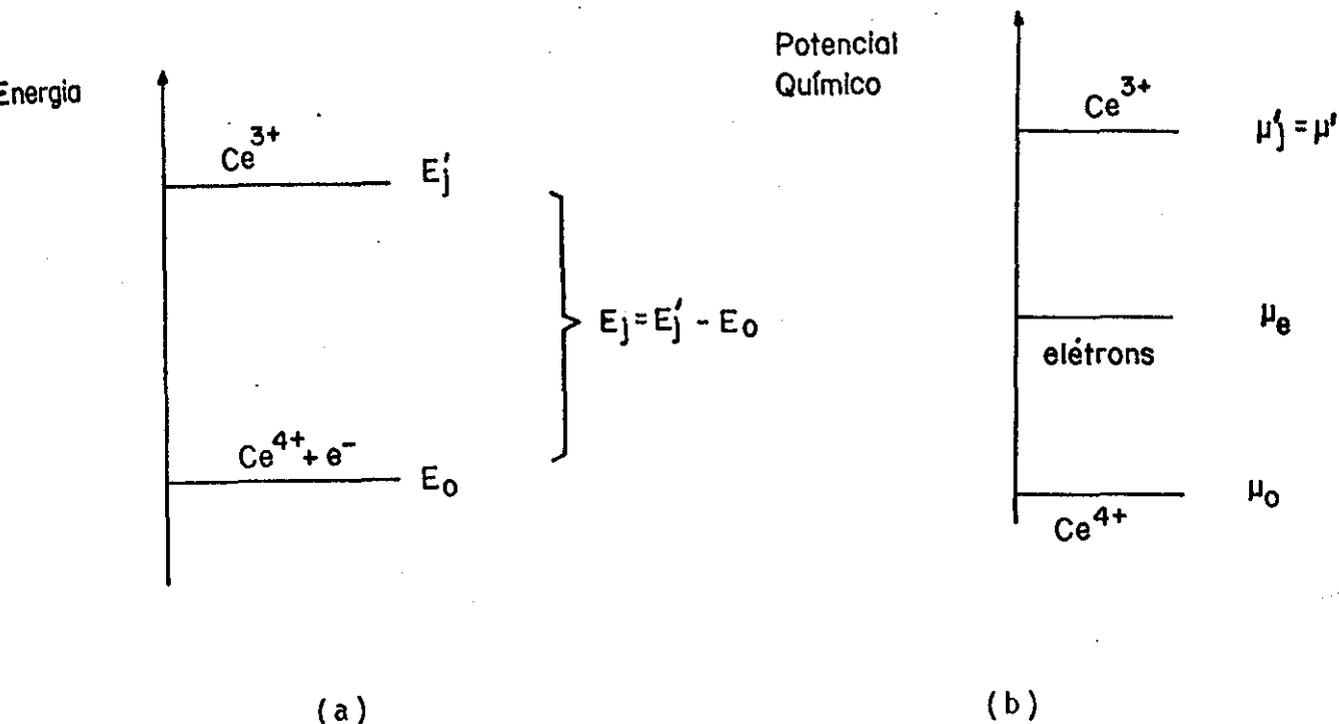


FIG.II.1

onde:

$E'_j$  representa a energia dos íons  $Ce^{3+}$

$E_0$  representa a energia dos íons  $Ce^{4+} + e^-$

$E_j = E'_j - E_0$  representa a variação de energia

Na FIG.II.1(b) representamos os potenciais químicos da reação de equilíbrio.

Durante o desenvolvimento do modelo teórico usaremos a seguinte notação:

$n_{ref}$  : representa o número de elétrons (por sítio) na banda quando todos os Ce são  $Ce^{3+}$ .

$n_e$  : representa o número de elétrons (por sítio) na banda, no caso geral.

$C$  : representa o número de  $Ce^{3+}$  (por sítio).

$n_j$  : representa o número de  $Ce^{3+}$  no estado  $j$  (por sítio).

$\delta$  : representa o número de  $Ce^{4+}$  por sítio, po

dendo ser definido por

$$\delta = 1 - C \quad (\text{II.3.3})$$

Da conservação de carga elétrica, o número de elétrons  $\bar{n}_e$  é conservado, logo:

$$n_e = n_{\text{ref}} + \delta \quad (\text{II.3.4})$$

Podemos, através da mecânica estatística, encontrar uma distribuição que represente o número de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$ . Supondo íons  $\text{Ce}^{3+}$  como impurezas e sabendo que o número médio de  $\text{Ce}^{3+}$  no estado  $j$  varia, vamos usar a mesma definição usada por Foglio<sup>(28)</sup>, onde  $\langle n_j \rangle$  representa o número médio de impurezas do estado  $j$ , isto é:

$$\langle n_j \rangle = \frac{e^{-\beta(E_j - \mu)}}{1 + \sum_k e^{-\beta(E_k - \mu)}} \quad \text{onde } \beta = \frac{1}{kT} \quad \text{e } E_j = E'_j - E_0$$

O número de  $\text{Ce}^{3+}$  fica determinado pela soma de todos os valores médios no estado  $j$ .

$$C = 1 - \delta = \sum_j \langle n_j \rangle = \frac{\sum_j e^{-\beta E_j} \cdot e^{\beta \mu}}{1 + (\sum_k e^{-\beta E_k}) \cdot e^{\beta \mu}} = \frac{S e^{\beta \mu}}{1 + S e^{\beta \mu}} \quad (\text{II.3.5})$$

$$\text{onde } S = \sum_j e^{-\beta E_j}$$

O número de  $\text{Ce}^{4+}$  fica determinado por  $\delta = 1 - C$ ,

logo

$$\delta = \frac{1}{1 + S e^{\beta \mu}} \quad (\text{II.3.6})$$

A partir de (II.3.6) podemos encontrar uma expressão explícita para o potencial químico:

$$\mu = kT |\ln(1-\delta) - \ln\delta - \ln S| \quad (\text{II.3.7})$$

Da termodinâmica podemos escrever a energia livre de Gibbs em função dos potenciais químicos:

$$\frac{1}{N} G = (1-\delta)\mu' + \delta\mu_0 + n_e\mu_e \quad \text{ou} \quad (\text{II.3.8})$$

$$\frac{1}{N} G = \mu_0 + (n_{\text{ref}} + 1)\mu \quad (\text{II.3.9})$$

Dos cálculos elaborados por Foglio<sup>(28)</sup> encontramos

$$\mu_0 = E_0 + kT \ln\delta + v(P-P^e) \quad (\text{II.3.10})$$

onde  $P^e$  é a pressão dos elétrons de condução.

No caso de uma banda retangular

$$vP^e = \frac{1}{2} D_0 (\mu_e - A)^2 \quad (\text{II.3.11})$$

onde  $D_0$  representa a densidade de estados por sítio e  $A$  representa o fundo da banda.

Conhecida a expressão de energia livre de Gibbs, podemos determinar a energia livre de Helmholtz

$$\frac{1}{N} F = \frac{1}{N} G - vP$$

Substituindo (II.3.9) e (II.3.10) a energia livre fica

$$\frac{1}{N} F = E_0 - (1-\delta)kT \ln S + kT |\delta \ln\delta + (1-\delta) \ln(1-\delta)| + n_e\mu - vP^e \quad (\text{II.3.12})$$

O terceiro termo está relacionado com o termo da entropia configuracional discutida por Jefferson<sup>(15)</sup>. Os dois últimos termos representam a contribuição dos elétrons na banda de condução.

Para escrever completamente a energia livre do

composto de valência intermediária vamos acrescentar  $\bar{a}$  (II.3.12) o termo que envolve a energia elástica da rede  $\frac{1}{N} F_{el\bar{a}st}$ , conforme Ref.29, e substituir o termo de pressão dos elétrons de condução (II.3.11).

Finalmente, a energia livre para o composto de valência intermediária fica:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} F_{V.I} = E_0 - (1-\delta) kT \ln S + kT [\delta \ln + (1-\delta) \ln(1-\delta)] + \\ + \left( \frac{n_{ref} + \delta}{2D_0} \right)^2 + (n_{ref} + \delta)A + \frac{F_{elast}}{N} \end{aligned} \quad (II.3.13)$$

Escreveremos agora a energia livre do composto de referência  $LaPd_3$ .

Analisemos primeiramente a Tabela I, onde descrevemos a configuração eletrônica dos elementos Ce e La e seus íons.

TABELA I

estados ele- mentos e íons	4f	5s	5p	5d	4s	Banda de Condução
La(57)	0	2	6	1	2	-
Ce(58)	1	2	6	1	2	-
La <sup>3+</sup>	0	2	6	0	0	3e <sup>-</sup>
Ce <sup>3+</sup>	1	2	6	0	0	3e <sup>-</sup>
Ce <sup>4+</sup>	0	2	6	0	0	4e <sup>-</sup>

Considerando a semelhança das eletrosferas dos íons  $Ce^{4+}$  e  $La^{3+}$ , e desprezando a diferença da massa nuclear, vamos considerar o íon  $Ce^{4+}$  como referência, isso facilita a maneira de escrevermos a energia livre do composto de referência. Tomando o  $Ce^{4+}$  como referência, e lembrando que  $\delta$  representa o número de  $Ce^{4+}$ , podemos, em primeira aproximação, usar a expressão (II.3.13) fazendo  $\delta = 1$ . Assim, a expressão de energia livre para o composto de referência fica

$$\frac{1}{N} F_{ref} = E_0 + \frac{(n_{ref}+1)}{2 D_0} + (n_{ref}+1)A + \frac{F_{elást}}{N} \quad (II.3.14)$$

A diferença de energia livre  $\Delta F/N$  entre  $Ce^{3+}$  e  $Ce^{4+}$  é que fornecerá a contribuição da valência intermediária para o módulo de elasticidade, usando (II.3.13) e (II.3.14) ficamos com

$$\Delta \frac{F}{N} = -(1-\delta)kT \ln S + kT [\delta \ln \delta + (1-\delta) \ln(1-\delta)] \quad (II.3.15)$$

Derivando a expressão (II.3.15) em relação ao volume e substituindo  $\frac{\partial S}{\partial v} = \frac{-1}{kT} \frac{\partial E_j}{\partial v}$

encontramos

$$\frac{\partial \Delta F/N}{\partial v} = \frac{\partial \delta}{\partial v} kT \ln S + (1-\delta) \left\langle \frac{\partial E_j}{\partial v} \right\rangle + kT [\ln \delta - \ln(1-\delta)] \frac{\partial \delta}{\partial v} + \mu \frac{\partial \delta}{\partial v} \quad (II.3.16)$$

Calculamos a derivada segunda em relação ao volume e encontramos

$$\frac{\partial^2 \Delta F/N}{\partial v^2} = \left( kT \ln S + kT \ln \frac{\delta}{1-\delta} + \mu \right) \frac{\partial^2 \delta}{\partial v^2} - 2 \frac{\partial \delta}{\partial v} \left\langle \frac{\partial E_j}{\partial v} \right\rangle + \left( \frac{kT}{\delta(1-\delta)} - \frac{1}{D_0} \right) \left( \frac{\partial \delta}{\partial v} \right)^2 + (1-\delta) \left\langle \frac{\partial^2 E_j}{\partial v^2} \right\rangle \quad (\text{II.3.17})$$

De acordo com o esquema de energia adotado, o  $\text{Ce}^{3+}$  tem nível de energia ( $E_1$ ) de degenerescência 6, pois a diferença entre os níveis  $\Gamma_7$  e  $\Gamma_8$  do nível  $J = 5/2$  devido ao efeito de campo cristalino é menor que a diferença de energia de  $\text{Ce}^{4+} + e^-$  ( $E_0$ ) e cada um dos níveis  $\Gamma_7$  e  $\Gamma_8$ . Usando  $E_1$  e a degenerescência 6 dos níveis de energia podemos reescrever (II.3.3), e substituindo em (II.3.17) ficamos para segunda derivada com a expressão:

$$\frac{\partial^2 \Delta F/N}{\partial v^2} = - \frac{D_0 \delta(1-\delta)}{\delta(1-\delta) + kTD_0} \left( \frac{dE_1}{dv} \right)^2 + (1-\delta) \frac{d^2 E_1}{dv^2} \quad (\text{II.3.18})$$

Partimos do modelo de banda estreita, isso implica que  $D_0 \rightarrow \infty$  e a expressão (II.3.18) fica:

$$\frac{\partial^2 \Delta F/N}{\partial v^2} = - \frac{\delta(1-\delta)}{kT} \left( \frac{dE_1}{dv} \right)^2 + (1-\delta) \frac{d^2 E_1}{dv^2} \quad (\text{II.3.19})$$

A definição do módulo de elasticidade depende do volume; então, a variação do módulo de elasticidade fica:

$$\Delta C_B = v_{VI} N \frac{\partial^2 F_{IV}}{\partial v^2} - v_{\text{ref}} N \frac{\partial^2 F_{\text{ref}}}{\partial v^2} \quad (\text{II.3.20})$$

onde  $v_{VI}$  é o volume do composto de valência intermediária e  $v_{\text{ref}}$  é o volume do composto de referência.

Adotamos  $v_{VI} = v_{ref}$  pois, para o  $CePd_3$ , o volume molar vale  $42,49 \text{ cm}^3/\text{mol}$  e para o  $LaPd_3$  o volume molar vale  $42,61 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , cuja diferença corresponde a  $0,28\%$ .

Podemos escrever ainda uma distribuição para o número de  $Ce^{4+}$  por sítio ( $\delta$ ) se minimizarmos a energia livre em relação a  $\delta$ , obtendo assim

$$\delta = \frac{1}{1 + \sum_j e^{-E_j/kT}} \quad (\text{II.3.21})$$

onde  $E_j = E'_j - E_0 - A$

A variação do módulo de elasticidade fica escrita

$$\Delta C_B = vN \left[ -\frac{1}{kT} \frac{\sum_j e^{-E_j/kT}}{(1 + \sum_j e^{-E_j/kT})^2} \left( \frac{dE_1}{dv} \right)^2 + \frac{\sum_j e^{-E_j/kT}}{1 + \sum_j e^{-E_j/kT}} \frac{d^2E_1}{dv^2} \right] \quad (\text{II.3.22})$$

Lembrando que a degenerescência de  $E_1$  é  $6$ , conforme já discutimos, tomando as energias medidas em Kelvin  $\left( \Delta E = \frac{E_1}{k} \right)$  e fazendo a derivação em termos de deformação  $\frac{\partial}{\partial v} = \frac{1}{v} \frac{\partial}{\partial \epsilon}$ ,

conseguimos para o módulo de elasticidade a expressão:

$$\Delta C_B = \frac{R}{v} \left[ -\frac{1}{T} \frac{6 e^{-\frac{\Delta E}{T}}}{1 + 6 e^{-\frac{\Delta E}{T}}} \left( \frac{d\Delta E}{d\epsilon} \right)^2 + \frac{6 e^{-\frac{\Delta E}{T}}}{1 + 6 e^{-\frac{\Delta E}{T}}} \frac{d^2\Delta E}{d\epsilon^2} \right] \quad (\text{II.3.23})$$

Takke e outros<sup>(12)</sup> mostraram uma correlação de grandezas termodinâmicas introduzindo o parâmetro de Grüneisen eletrônico associado a sistemas  $4f$  instáveis, obtendo valores para os compostos  $CePd_3$ ,  $CeAl_3$ ,  $CeSn_3$ . Esse parâmetro também será in

roduzido na nossa expressão de módulo de elasticidade, o que favorece a análise dos nossos resultados.

O parâmetro de Grüneisen eletrônico é definido segundo a literatura<sup>(3)</sup> como

$$\gamma_i = - \frac{\partial \ln E_i}{\partial \ln v} \quad \text{onde } E_i \text{ é a energia do nível } i.$$

O parâmetro de Grüneisen global é a média ponderada das contribuições individuais e cada nível tem a mesma probabilidade de acontecer, podemos escrever

$$\gamma = - \frac{\partial \ln \Delta E}{\partial \ln v} = \frac{-1}{\Delta E} \frac{\partial \Delta E}{\partial E} \quad (\text{II.3.24})$$

Finalmente, a expressão que nos dará a variação do módulo de elasticidade em função da temperatura fica:

$$\Delta C_B = \frac{RT}{v} \left[ - \left( \frac{\Delta E}{T} \right)^2 \frac{6 e^{-\frac{\Delta E}{T}}}{(1 + 6 e^{-\frac{\Delta E}{T}})^2} \gamma^2 + \frac{6 e^{-\frac{\Delta E}{T}}}{1 + 6 e^{-\frac{\Delta E}{T}}} \frac{d^2 \Delta E}{d \epsilon^2} \right] \quad (\text{II.3.25})$$

onde  $\gamma$ ,  $\Delta E$ ,  $\frac{\partial^2 \Delta E}{\partial \epsilon^2}$  são parâmetros a serem ajustados.

Sales e Wohleben<sup>(14)</sup> ao estudarem a suscetibilidade de compostos de valência intermediária (V.I.) propuseram para a função de partição não mais uma temperatura termodinâmica  $T$ , mas uma temperatura efetiva  $T + T_{sf}$  que permite uma descrição quantitativa da dependência entre suscetibilidade magnética e temperatura de muitos compostos de V.I.

Também introduziremos no nosso módulo um  $T_s$ , para verificarmos se existe uma melhora do comportamento de  $\Delta C_B$  em função da temperatura. A princípio, não temos idéia de um cálculo do

qual pudéssemos obter um valor para  $T_S$ .

Com  $T_S$  a expressão (II.3.25) fica

$$\Delta C_B = \frac{R(T+T_S)}{v} \left[ - \left( \frac{\Delta E}{T+T_S} \right)^2 \frac{6 e^{-\frac{\Delta E}{T+T_S}}}{\left( 1 + 6 e^{-\frac{\Delta E}{T+T_S}} \right)^2} \gamma^2 + \frac{6 e^{-\frac{\Delta E}{T+T_S}}}{1 + 6 e^{-\frac{\Delta E}{T+T_S}}} \frac{d^2 \Delta E}{d \epsilon^2} \right] \quad (\text{II.3.26})$$

Podemos notar que esse parâmetro  $T_S$  inclui indiretamente a hibridização no nosso modelo. Analisemos o número de íons  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\delta$ ) em função da temperatura com e sem  $T_S$ .

Temos:

$$\delta = \frac{1}{1 + 6 e^{-\frac{\Delta E}{T+T_S}}}$$

Se  $T_S = 0$ ,  $\Delta E > 0$ ,  $\lim_{T \rightarrow 0} e^{-\frac{\Delta E}{T}} = 0$ , isso implica

$\delta = 1$ , o que significa sã termos íons  $\text{Ce}^{4+}$ .

Se  $T_S = 0$  e  $\Delta E < 0$ ,  $\lim_{T \rightarrow 0} e^{-\frac{\Delta E}{T}} = \infty$ , isso impli

ca que  $\delta = 0$ , significando que sã encontraríamos íons  $\text{Ce}^{3+}$  a baixas temperaturas.

Porém, em ambos os casos, se  $T_S \neq 0$  para temperaturas prõximas de zero,  $0 < \delta < 1$ , indicando a coexistência dos íons  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$ .

Assim, incluiremos  $T_S$  como um parâmetro a ser a justado, observando se sua contribuição ã significativa no estudo quantitativo do mõdulo de elasticidade em função da temperatura.

C A P Í T U L O   I I IEXPERIMENTOIII.1 - CRIOSTATO E SISTEMA DE VÁCUO

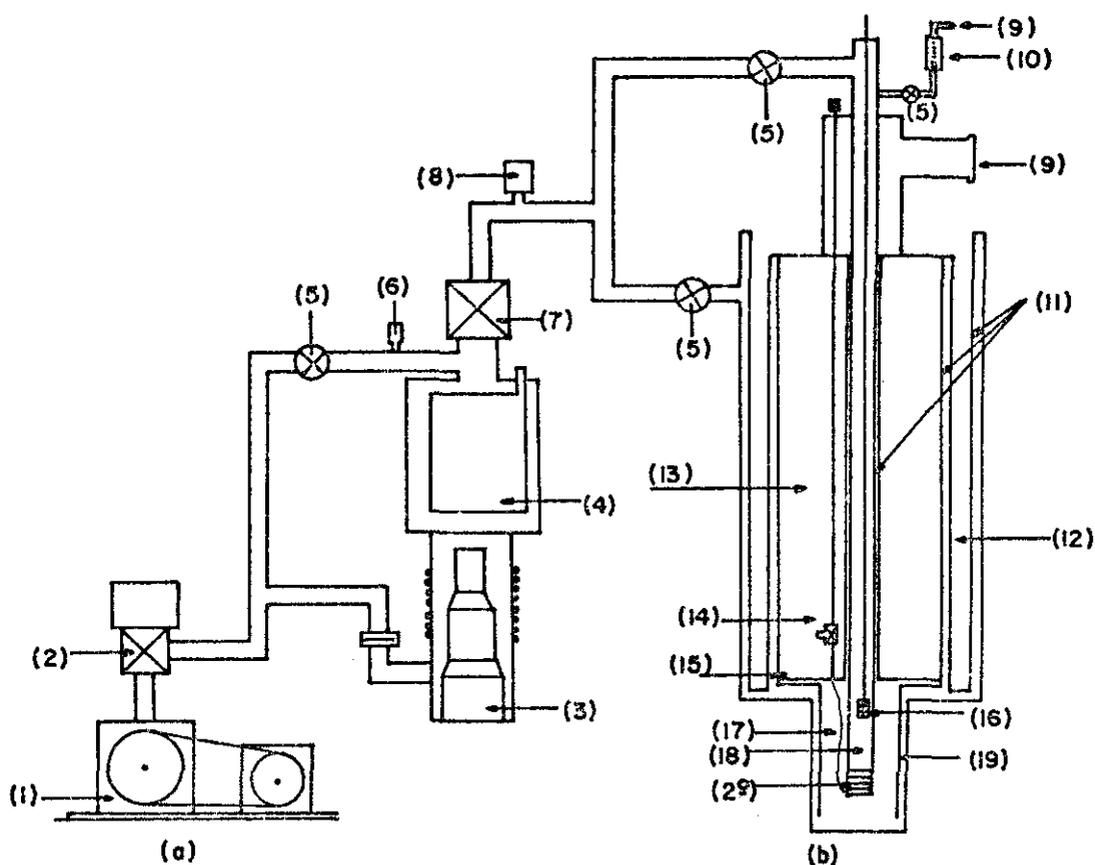
Usamos para a experiência um criostato de aço inoxidável, Fig.1a. Consta de 3 câmaras, uma de nitrogênio líquido ( $LN_2$ ), uma de hélio líquido (LHe) e uma de amostra. As câmaras são separadas entre si por câmaras de isolamento que são conectadas constantemente a um sistema de vácuo através de flexíveis.

A câmara de  $LN_2$  pré-esfria a câmara de LHe e a câmara de amostra, através de trocadores de calor de alumínio e cobre. Sua capacidade é de aproximadamente 10 litros.

A câmara de amostra é ligada à câmara de LHe através de um tubo capilar de aço inoxidável de 0,8 mm de diâmetro externo. A vazão de gás é controlada por uma válvula-agulha. É possível, assim, estabelecer um fluxo de He frio controlado sobre a amostra, onde o líquido proveniente da câmara de LHe é empurrado por uma diferença de pressão de  $100 \text{ g/cm}^2$ .

O gás que se quer colocar para esfriar a amostra passa por um pré-aquecedor de fio constantan, de resistência  $60\Omega$ , enrolado duplamente para evitar efeitos de campo magnético, colocado entre o final do capilar e a base da câmara de amostra. O pré-aquecedor tem dupla função: não permite a coleta de LHe na câmara de amostra e pré-aquece o fluxo de gás usado no controle da temperatura.

Tanto a câmara de amostra como a câmara de hélio estão ligados ao sistema de recuperação de hélio.



- |                              |                                |
|------------------------------|--------------------------------|
| (1) Bomba Primária           | (11) Vácuo de Isolamento       |
| (2) Válvula Solenóide        | (12) Câmara de LN <sub>2</sub> |
| (3) Bomba de Difusão         | (13) Câmara de LHe             |
| (4) Armadilha Fria           | (14) Válvula Agulha            |
| (5) Válvula Manual           | (15) Anel de Índio             |
| (6) Medidor de Vácuo (Veeco) | (16) Suporte de Amostras       |
| (7) Válvula Borboleta        | (17) Tubo Capilar              |
| (8) Medidor de Alto Vácuo    | (18) Câmara de Amostras        |
| (9) Saída para Recuperação   | (19) Blindagem                 |
| (10) Fluxômetro              | (20) Aquecedor de Gás          |

Fig. (III.1) - (a) Sistema de Vácuo (b) Criostato

Na saída da câmara de amostra para a recuperação existe um fluxômetro de vazão máxima de 1 l/min para controle da quantidade de gás usado na variação de temperatura.

O sistema de vácuo usado para a isolação das três câmaras aparece na Fig.III.1.b. É constituído basicamente de uma bomba mecânica primária que atinge pressão  $10^{-3}$  torr e uma bomba de difusão de óleo, refrigerada por uma corrente de água de vazão 0,2 l/s e temperatura  $15^{\circ}\text{C}$ , que atinge pressão de  $10^{-5}$  torr; acima da bomba difusora fica a armadilha de  $\text{LN}_2$  que separa o sistema a ser bombeado.

Os medidores de pressão usados foram da Veeco para pressão de  $10^{-3}$  torr e da LEYBOLD-HERAEUS para pressão de  $10^{-5}$  torr.

As válvulas solenóide e borboleta são eletropneumáticas e as demais são válvulas de operação manual.

### III.2 - SISTEMA DE ULTRA-SOM

#### 3.1 - Descrição dos Equipamentos

Para o estudo do comportamento elástico dos compostos  $\text{CePd}_3$  e  $\text{LaPd}_3$ , obtivemos medidas de velocidade e atenuação de onda ultrassônica.

O método empregado nas medidas de velocidade do som é o método de superposição de ecos desenvolvidos por Papadakis<sup>(31-32)</sup>. Para esse método foi empregado um sistema completo sugerido pela Matec Inc., que aparece na Fig.III.2. Os equipamentos constituintes são:

(a) Oscilador Contínuo da Tektronix (modelo FG-501) que gera ondas senoidais, triangulares, pulsos ou rampas de

frequência entre  $10^{-3}$  Hz e 1 MHz e é alimentado por uma fonte de voltagem também da Tektronix.

(b) Contador de Frequência da Tektronix (modelo DC-501) que mede frequência entre 10Hz a 100 MHz.

(c) Gerador e Receptor de Ultra-Som da Matec (modelo 6000) e uma RF Plug-in acoplado.

(d) O Divisor de Décadas e Gerador de Atraso da Matec Inc. (modelo 112-A) é o elo entre o gerador de ondas e o gerador-receptor de ultrassom e fornece os disparos exigidos para intensificar a apresentação dos ecos superpostos no osciloscópio.

(e) Osciloscópio da Tektronix (modelo 465) que opera em dois canais e tem capacidade para medidas de altas frequências (100 MHz).

### 3.2 - Funcionamento do Equipamento

Acompanhando a Fig.III.2, descrevemos simplificada-mente o funcionamento do sistema de ultra-som. Inicialmente uma função de onda senoidal é gerada pelo oscilador que a envia para o divisor de décadas. A onda passa pelo modulador do divisor, onde é transformada em onda quadrada e enviada para o eixo x do osciloscópio. Essa onda também dispara os divisores e os atrasadores do Divisor de Década. A onda dos atrasadores dispara o eixo z do osciloscópio. A onda dos divisores é dividida pelo fator desejado e enviado para o Gerador-Receptor de ultrassom. O sinal resultante é um pulso de R.F. de alta voltagem que é aplicado na amostra. O sinal passa pelo plug-in acoplado no Gerador-Receptor onde é amplificado e enviado ao eixo y do osciloscópio, permitindo a obtenção e superposição dos ecos na tela.

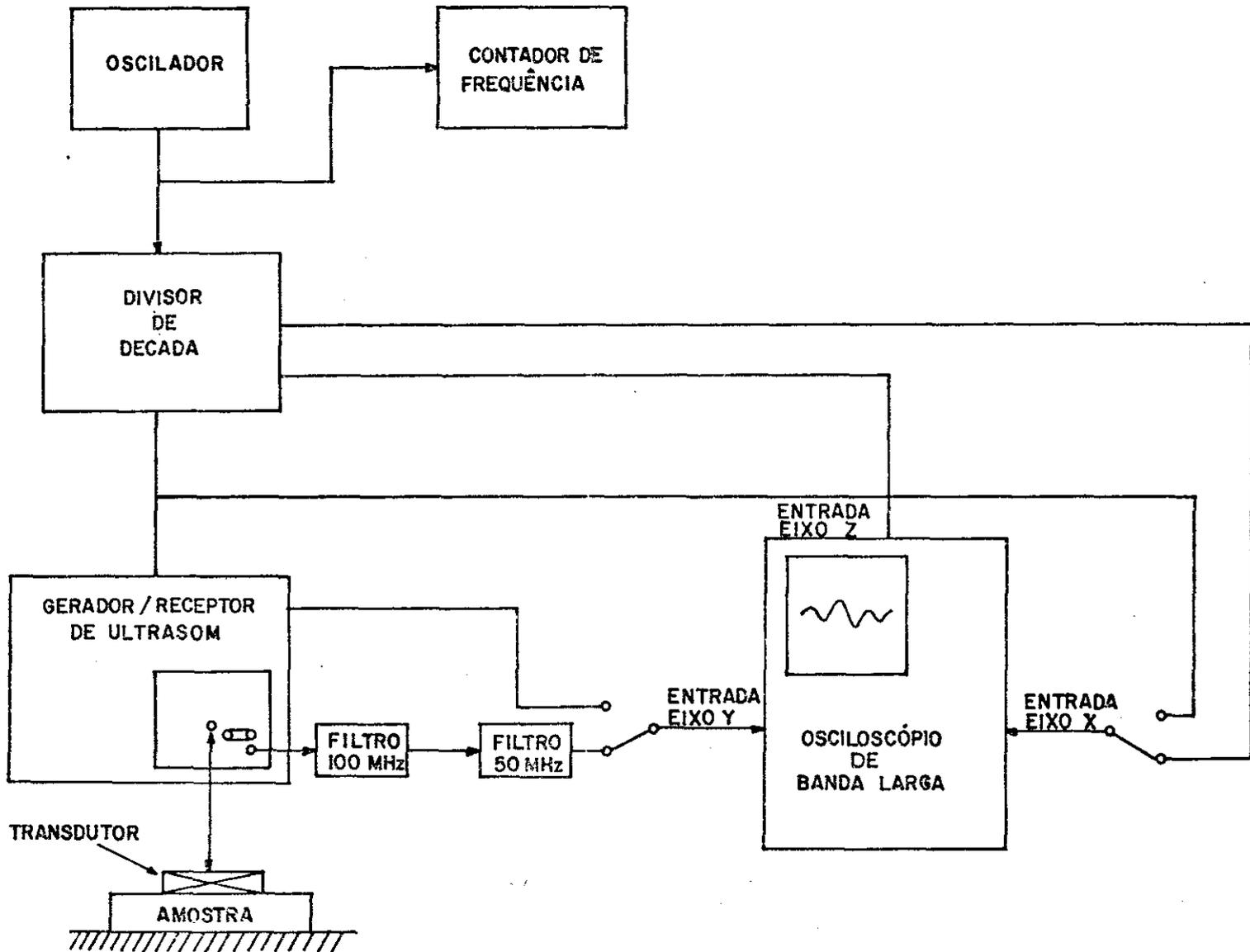


FIG. III.2 - Equipamento de Ultra-Som

### 3.3 - Método de Superposição

As medidas de velocidade do som podem ser úteis para dois tipos de informações. Algumas técnicas são usadas para valores relativos de velocidade e são suficientes quando os propósitos são verificar mudanças na velocidade como função de outro parâmetro imposto sobre a amostra. Outras são importantes para medidas absolutas de velocidade do som e são úteis principalmente para a determinação de constantes elásticas.

O método de superposição de ecos foi idealizado por May<sup>(33)</sup> e desenvolvido por Papadakis<sup>(31,32)</sup>. Esse é um método poderoso para medidas absolutas de velocidade do som com precisão de 2 partes em  $10^4$  e com sensibilidade de 2 partes em  $10^6$  para materiais de baixas perdas.

Podemos citar algumas vantagens do método empregado:

(a) possibilita medidas simultâneas de velocidade e atenuação do som, (b) requer apenas dois bons ecos (o método de superposição de pulsos requer no mínimo 10) o que é importante em materiais de grande perda, (c) a técnica não depende criticamente da largura do pulso da envoltória.

O método de superposição de ecos para medidas de velocidade consiste em medir o tempo entre os ecos originados dos pulsos de R.F. aplicados à amostra através de um transdutor piezoelétrico. Longos pulsos de R.F. são aplicados na amostra através do transdutor e os ecos são observados pelo próprio transdutor. O atraso de fase entre a ida e a volta é o tempo entre um certo ciclo de um eco e o ciclo seguinte. A superposição ciclo a ciclo é feita opticamente num osciloscópio que dispara o seu eixo x numa frequência (ou múltiplo dela) igual ao recíproco do tempo de ida e volta

entre o par de ecos escolhido.

O par de ecos escolhido é intensificado por sinais aplicados ao catodo do tubo CRO (eixo z).

Escolhidos dois ecos "n" e "m" respectivamente do trem de ecos, medimos a frequência de superposição (f) e consequentemente o tempo gasto pela onda acústica nesse percurso. Conhecida a espessura "ℓ" da amostra, calculamos a velocidade v do som no meio por:

$$v = 2\ell (m-n) f$$

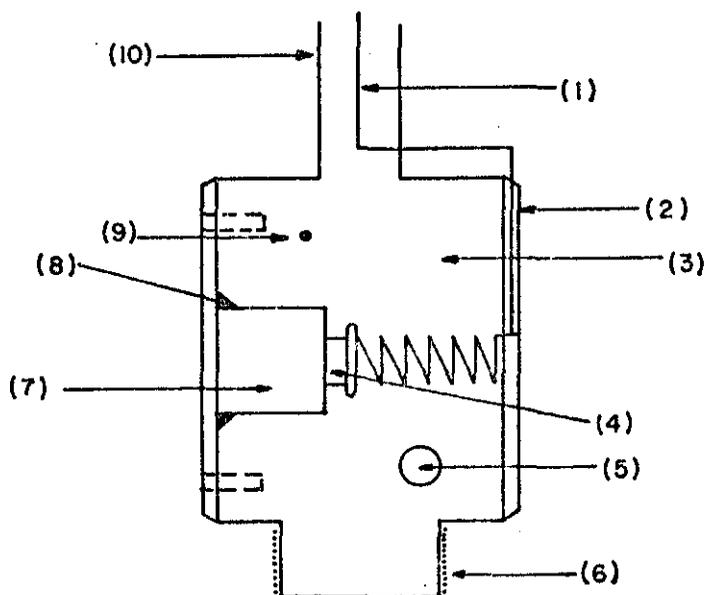
O procedimento usual para se obter constantes elásticas é através de medida de velocidade de uma onda acústica num meio, pois  $C = \rho v^2$ , onde  $\rho$  é a densidade do material e C é a constante elástica.

### III.3 - SUPORTE DE AMOSTRAS

Mostramos o esquema do suporte de amostras na Fig. III.3. O suporte é feito de cobre, com exceção da parte onde a mola está apoiada, que é feita de teflon. O sinal de R.F. chega ao suporte num cabo coaxial enviado através de um tubo de aço que serve como blindagem do campo radiante dos pulsos de R.F. emitidos do sistema de ultra-som.

Usamos como sensor de temperatura um diodo de GaAs da Lake Shore Corp. O diodo é fixado no bloco de cobre do suporte, próximo à amostra; através de uma pintura de prata e borracha de silicone, permitindo um bom contato térmico entre sensor e suporte.

Um termopar de Cobre-Constantan indica-nos a temperatura da amostra. A junção do termopar é colocada próxima à amostra e fixada com verniz G.E. que permite boa isolamento elétrica.



- (1) Cabo Coaxial
- (2) Isolante
- (3) Cobre
- (4) Transdutor
- (5) Diodo de GaAs
- (6) Aquecedor do suporte
- (7) Amostra
- (8) Cola
- (9) Termopar
- (10) Tubo de inox

Na parte inferior do suporte colocamos um aquecedor de  $40\Omega$  de resistência e 10W de potência máxima dissipada, cujas extremidades são ligadas ao controlador de temperatura. O fio do aquecedor é enrolado em forma de fio duplo para evitar problemas de campo magnético.

A amostra é fixada no suporte com verniz G.E.-7031 e recebe uma pintura de prata para um bom contato térmico e elétrico. A parte superior da amostra, onde está colocado o transdutor de quartzo, fica pressionada por uma mola ligada ao cabo coaxial.

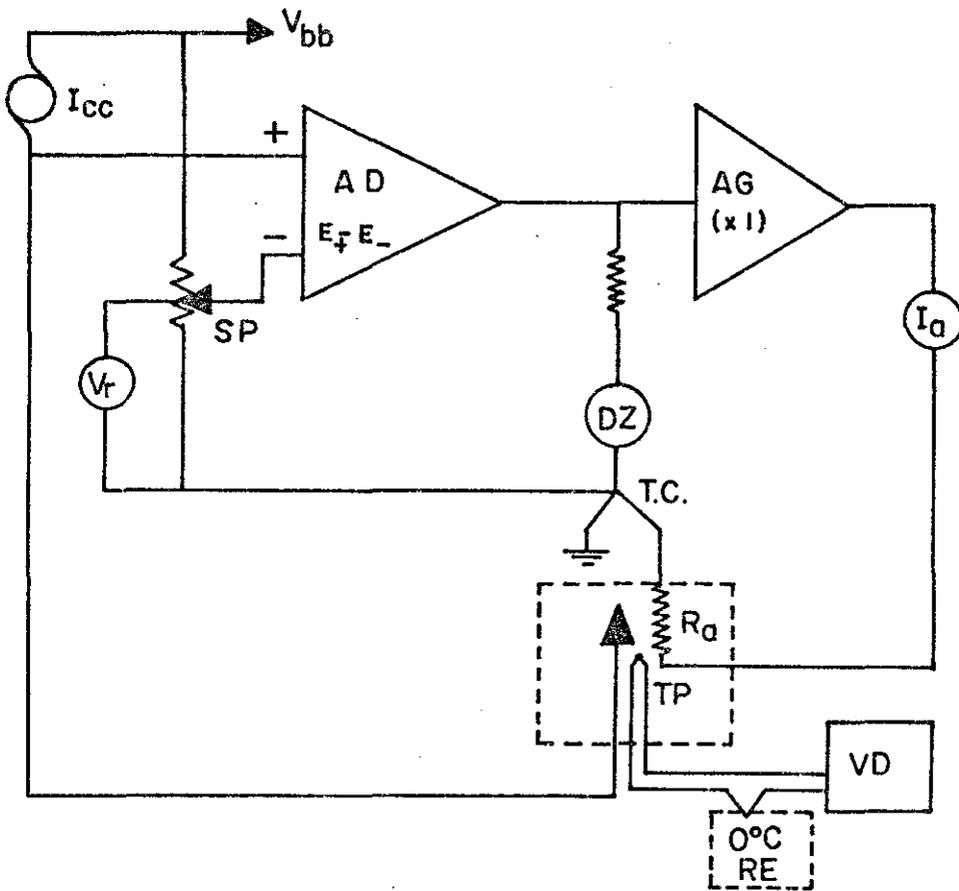
### III.4 - SISTEMA DE CONTROLE DE TEMPERATURA

O controle de temperatura é feito por um controlador, construído no Laboratório de Baixas Temperaturas com base num aparelho similar da P.A.R. Seu esquema básico aparece na Fig. III.4.

O controle de temperatura é feito em 2 fases. A primeira consiste em ativar a resistência da parte inferior da câmara de amostra com uma fonte de corrente da Phillips, Mod. PE 1512. O fluxo de gás He que passa pelo capilar já está aquecido próximo à temperatura desejada. A segunda fase é feita automaticamente pelo controlador, com resolução de 1 K.

A diferença de potencial no diodo de GaAs é função da temperatura do meio. Estabelecendo-se uma voltagem correspondente à temperatura desejada no set-point do controlador, as voltagens são comparadas pelo circuito do controlador que libera corrente para o aquecedor, até estabelecer a igualdade entre as voltagens.

Estabelecida a igualdade, o valor da temperatura



- $V_{bb}$  - Tensão de Alimentação  
 $I_{cc}$  - Corrente de Alimentação  
 A.D.- Amplificador Diferencial  
 A.G.- Amplificador de Ganho  
 S.P.- Set Point  
 D.Z.- Detetor de Zero  
 T.C.- Terra Comum  
 T.P.- Junção do Termopar  
 R.E.- Junção de Referência  
 V.D.- Voltímetro Digital  
 $V_r$  - Voltagem de Referência  
 $R_a$  - Resistência Aquecedora

Fig. (III.4) - Equipamento para controle de temperatura

naquele ponto é determinada através da tabela de conversão de voltagem-temperatura característica do termopar de cobre-constantan, cuja ddp é medida por um voltímetro digital (VD) ligado em seus terminais.

A medida de temperatura tem precisão de aproximadamente 0,5 K.

Uma das pontas do termopar fica na massa de cobre do suporte, próxima à amostra e a outra ponta fica mergulhada numa mistura de água e gelo (ref. 0°C).

### III.5 - AMOSTRA

Usamos para medidas de velocidade e atenuação da onda ultrassônica duas amostras policristalinas,  $CePd_3$  e  $LaPd_3$ , de estrutura cristalina cúbica similar a  $AuCu_3$ . A primeira é um composto que apresenta valência intermediária na região de temperatura considerada<sup>(11)</sup>. A segunda tem mesma estrutura cristalina (isomorfo) e não apresenta flutuação de valência.

As amostras foram fundidas em forno a arco, com absorvedor de Zr, atmosfera inerte de Ar, a partir dos elementos constituintes, colocados em forma de grãos na estequiometria desejada.

O elemento Pd apresenta pureza de 99,8%, foi produzida pela Johnson Matthey, La e Ce tem pureza 99,9% e foram produzidos pela Research Chemicals.

As amostras passaram por tratamento térmico. A amostra de  $CePd_3$  foi envolvida em folha Ta e selada em tubos de quartzo com 150 mmHg de Ar e tratados durante 5 dias a 800°C. A amostra  $LaPd_3$  foi tratada termicamente durante 3 dias a 800°C.

Analizamos as amostras através de técnica de R-X (difratômetro e Câmara Debye Scherrer). A amostra de  $CePd_3$  apresenta mais de 98% de sua fase. A amostra  $LaPd_3$  apresentou algumas fases que mesmo pelo método do pó não são identificadas.

Fizemos a análise metalográfica das amostras, que confirmou a boa qualidade da amostra de  $CePd_3$ . A amostra de  $LaPd_3$  apresentou problemas no ataque químico não permitindo a identificação das possíveis fases. O tamanho médio dos grãos é de aproximadamente 10  $\mu m$ .

A manipulação da amostra é difícil, pois reage facilmente com a atmosfera. A amostra  $LaPd_3$  é extremamente quebradiça.

As amostras foram cortadas e polidas com faces paralelas por processo de eletroerosão (Servomet) que permite eliminar da superfície partículas da ordem de 5  $\mu m$  e evita tensões mecânicas na amostra.

As espessuras das amostras, após o polimento, foram 4,15 mm para  $CePd_3$  e 5,70 mm para  $LaPd_3$ .

Com o uso do picnômetro medimos as densidades, encontrando 10,81  $g/cm^3$  para o  $CePd_3$  e 10,75  $g/cm^3$  para  $LaPd_3$ , que concordam com a bibliografia<sup>(11)</sup>.

Nas faces paralelas das amostras colocamos transdutores de quartzo de Valpey Fischer Corp. Os cristais são cortados em direções cristalográficas que permitem excitar ondas longitudinais e transversais com frequência de 10 MHz.

A colagem do transdutor é bastante crítica, pois variações na camada de cola alteram o padrão de ecos. Os transdutores devem ser bem menores que a superfície onde serão fixados e a espessura da amostra não deve ser muito grande para evitarmos

os efeitos de parede na propagação da onda na amostra. Colamos o transdutor com araldite colagem rápida, pois permitiu os melhores padrões na variação de temperatura desejada, além de permitir uma fácil remoção com uma solução de xilol.

### III.6 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Fixamos a amostra no suporte e o introduzimos na câmara de amostra. Fazemos vácuo primário ( $10^{-3}$  torr) em todo o sistema. A câmara de isolamento é evacuada até a pressão de  $10^{-6}$  torr. O nitrogênio líquido é colocado na sua câmara e o sistema fica esfriando durante aproximadamente 24 horas. A câmara de amostra, no período de resfriamento, recebe gás He permitindo que a amostra seja também esfriada lentamente.

Depois de frio, transferimos ao sistema aproximadamente 3 litros de hélio líquido. O gás evaporado da transferência exerce uma sobrepressão no líquido que permite, depois de aberta a válvula-agulha, o escoamento do líquido pelo capilar. Na saída do capilar, o aquecedor evapora o líquido, deixando entrar na câmara de amostra apenas o gás frio responsável pela variação da temperatura da amostra.

Quando a amostra atinge a temperatura do LHe, escolhemos os dois melhores ecos e efetuamos a superposição. Com a frequência de superposição determinamos a velocidade de propagação da onda e conseqüentemente a constante elástica.

Variamos a temperatura em intervalos de aproximadamente 5 K com o auxílio dos aquecedores e o fluxo de gás frio. Esperamos aproximadamente 5 a 10 minutos a estabilização da temperatura para medirmos a frequência de superposição dos ecos.

Medimos a velocidade de propagação longitudinal e transversal da onda nas amostras policristalinas de  $\text{CePd}_3$  e  $\text{LaPd}_3$  com variação de temperatura entre 4,2 e 300 K.

Verificamos que as perdas nos  $\text{LaPd}_3$  são maiores que  $\text{CePd}_3$  observando que o trem de ecos de  $\text{CePd}_3$  apresenta maior número de ecos que para  $\text{LaPd}_3$ .

## C A P Í T U L O I V

### APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### (a) Apresentação dos Dados

Medimos as constantes elásticas longitudinal e transversal do  $\text{CePd}_3$  entre 4,2 e 300 K. Os dados são mostrados na Fig.IV.1. Observa-se que a constante elástica longitudinal ( $C_L$ ) varia de 18,28 a  $17,06 \cdot 10^{10} \text{ J/m}^3$ , enquanto a constante elástica transversal ( $C_T$ ) varia de 5,71 a  $5,25 \cdot 10^{10} \text{ J/m}^3$  entre 4,2 e 300K. Aparentemente a variação de  $C_L$  parece maior que  $C_T$ , mas, em termos relativos, a variação de  $C_L$  é de 6,7% e a variação de  $C_T$  é de 8,1%.

Na Fig.IV.2 apresentamos as constantes elásticas longitudinal e transversal do  $\text{LaPd}_3$ .  $C_L$  varia de 18,88 a  $18,24 \cdot 10^{10} \text{ J/m}^3$  entre 4,2 e 300 K, correspondendo a uma variação de 3,4%.  $C_T$ , na mesma faixa de temperatura, varia de 5,425 a  $5,07 \cdot 10^{10} \text{ J/m}^3$ , correspondendo a 6,5%.

Notamos que os valores absolutos de  $C_L$  e  $C_T$  de  $\text{CePd}_3$  e  $\text{LaPd}_3$  são muito próximos. Para  $\text{LaPd}_3$ ,  $C_L$  é maior em valor absoluto e  $C_T$  é menor em valor absoluto comparados a  $\text{CePd}_3$ .

Comparando com os dados experimentais de Luthi e outros<sup>(12)</sup>, em monocristais que apresentamos na Fig.IV.3, verificamos que os valores de  $C_L$ , para  $\text{CePd}_3$ , diferem de 3,2%. Nessa referência, não aparece explicitamente  $C_T$ , mas verificamos que, para os cálculos do módulo de elasticidade, Takke<sup>(12)</sup> toma como constante transversal  $\frac{C_{11} - C_{12}}{2}$ .

Da literatura<sup>(16)</sup>, sabemos que a expressão

$$C = \frac{C_{12} + 2C_{44} - C_{11}}{C_{44}}$$

determina a anisotropia de um cristal cúbico. Quando  $C = 0$ , ou melhor,

$$\frac{C_{11} - C_{12}}{2} = C_{44},$$

o meio é elasticamente isotrópico. Sendo assim, da Fig.IV.3, concluímos que o material  $CePd_3$  usado por Takke<sup>(12)</sup> não era perfeitamente isotrópico.

Nossos resultados para  $C_T$  diferem de 7% da constante

$$\frac{C_{11} - C_{12}}{2}$$

observada<sup>(12)</sup>.

Essa diferença é razoável, pois o próprio Takke comenta uma diferença de 14% obtida para a constante elástica  $C_{44}$ , medida por ele e por Krill<sup>(34)</sup>.

Usando a expressão (II.1.17) pudemos obter o módulo de elasticidade ( $C_B$ ) tanto do  $LaPd_3$  como do  $CePd_3$ . Apresentamos os comportamentos em função da temperatura na Fig.IV.4. Observamos que o módulo de elasticidade do composto  $LaPd_3$  é 9% maior que o de  $CePd_3$ , o que nos permite encontrar a variação do módulo de elasticidade ( $\Delta C_B = C_{B_{Ce}} - C_{B_{La}}$ ) negativa, o que concorda com a expressão teórica (II.3.25).

Comparados com os dados de Takke<sup>(12)</sup> apresentados na Fig.IV.5, observamos que a nossa medida do módulo de elasticidade de  $CePd_3$  concorda muito bem (diferem de 0,9%). No caso do

$\text{LaPd}_3$  a diferença entre os nossos valores e os de Luthi são de 8,5%.

Essa diferença para o  $\text{LaPd}_3$  acarreta uma diferença acentuada (94%) na variação do módulo de elasticidade ( $\Delta C_B$ ) conforme mostramos na Fig.IV.6.

A faixa de temperatura percorrida por Luthi vai desde 0,5 K até 200 K. Verificamos uma diferença de comportamento elástico exatamente para temperaturas superiores a 200 K.

### (b) Análise dos Resultados

Para análise dos resultados, segundo o modelo de CEC, usamos para a variação do módulo de elasticidade a expressão (II.2.4).

Utilizando dados de Takke<sup>(12)</sup>, fizemos um ajuste de mínimos quadrados e determinamos os parâmetros (parâmetro de Grüneisen) e  $\Delta E$  correspondentes ao melhor ajuste. Assim, como Wohlleben<sup>(14)</sup>, usamos a temperatura efetiva  $T + T_S$ , onde  $T_S$  tornou-se também um parâmetro a ser ajustado. Mostramos na Fig.IV.7 o resultado do ajuste. O melhor ajuste obtivemos com  $\Delta E = 886$  K, que, como energia de separação por efeito de campo elétrico cristalino, é um valor muito grande em relação ao esperado, 150 K.

Baseados nessa discrepância, nem aplicamos o modelo aos nossos dados experimentais.

Partimos para o uso do modelo de dois níveis para valência intermediária, sem hibridização, cuja expressão (II.3.5) indica a variação do módulo de elasticidade em função da temperatura. No lugar de  $T$  estamos usando  $T + T_S$ , onde  $T_S$  também será um parâmetro a ser determinado.

A análise numérica é feita através do programa de Métodos de Mínimos Quadrados, descrito no Apêndice A deste trabalho. Os dados experimentais são comparados a valores teóricos provenientes da expressão (II.3.25) onde temos os melhores valores ajustados para os parâmetros  $T_S$ ,  $\gamma$ ,  $\Delta E$  e  $\frac{d^2\Delta E}{d\epsilon^2}$ .

Para teste do modelo teórico usamos os dados de  $\Delta C_B$  da ref.(12). A seguir, faremos uma tabela onde colocaremos os ajustes feitos, as figuras correspondentes aos ajustes e os melhores parâmetros ajustados, e, através dela, discutiremos os valores e ajustes encontrados.

TABELA I

FIGURA	$\Delta E(K)$	$\gamma$	$T_S(K)$	$\frac{d^2\Delta E}{d\epsilon^2}$
IV 8	-199,09	37,25	0	0
IV 9	1191	5,2	186,3	0
IV 10	-269,5	29,26	0	-4067
IV 11	1187	5,2	186	-564

O primeiro ajuste corresponde ao da Fig.IV.8. Podemos notar que é o pior dos ajustes. O valor para  $\Delta E$  encontrado é negativo; isso indica que a distribuição energética dos íons adotados no modelo teórico está invertido. Por outro lado, o valor em módulo é muito pequeno e corresponde praticamente ao "splitting" do campo cristalino, que foi desprezado no modelo. Quanto ao va

lor do parâmetro de Grüneisen ( $\gamma$ ) ele é quatro vezes maior que o esperado, já que na referência (12) foi usado  $\gamma = 10$  e constante.

Introduzindo a hibridização através do parâmetro  $T_S$  verificamos um ótimo ajuste em toda a região de temperatura como mostra a Fig.IV.9. O valor para  $T_S$  obtido através do ajuste é de 186,3 K, o que difere em 7% comparados aos 220 K encontrados<sup>(12)</sup>. Para o valor de  $\Delta E$  encontramos valor positivo, o que vem confirmar o nosso esquema de energia para os íons  $Ce^{3+}$  e  $Ce^{4+} + e^-$ . A ordem de grandeza desse valor parece bem mais razoável, confrontados com os valores da ref.(35), onde a variação de energia está entre 1.154 K e 877 K. Para o parâmetro de Grüneisen ( $\gamma$ ) encontramos 5,2 que é a metade do previsto<sup>(12)</sup>.

Outra tentativa de ajuste foi fazer  $T_S = 0$  e introduzir as segundas derivadas da energia em função da deformação. O ajuste é razoável entre 60 e 180 K. A contribuição da segunda derivada varia entre 10 e 20%. Mais uma vez obtivemos valor de  $\Delta E$  negativo e muito pequeno em módulo. O parâmetro de Grüneisen ( $\gamma$ ) volta a aumentar ficando 3 vezes maior que o previsto (Fig.IV.10).

Finalmente incluímos  $T_S$  e a derivada segunda. O ajuste é excelente em toda a faixa de temperatura. Interessante notar que a diferença entre os valores de  $\Delta E$ ,  $T_S$  para esse ajuste, Fig.IV.11, são muito próximos ao do ajuste da Fig.IV.9, inclusive o mesmo valor para  $\gamma$ . Verificamos que a contribuição da derivada segunda é muito pequena, não chegando a 1%, permitindo aceitar com segurança na ref.(12) que as derivadas segundas sejam desprezadas.

Aplicamos, então, para o ajuste dos nossos dados o critério de incluir  $T_S$ ,  $\frac{d^2 \Delta E}{d\epsilon^2}$ . Como podemos verificar na Fig. IV.12, o ajuste não foi bom. Primeiramente o modelo não explica

o máximo que aparece em torno de 260 K e o mínimo em 210 K para  $\Delta C_B$ , embora Luthi só chega até 200 K; talvez ele também tenha usado o "scaling" para a região onde funciona. Convém lembrar também que os nossos valores absolutos de  $\Delta C_B$  em módulo são bem maiores do que os da ref. (12). Os valores para os parâmetros foram

$$\Delta E = 4758 \text{ K}$$

$$T_S = 1214 \text{ K}$$

$$\gamma = 5,63$$

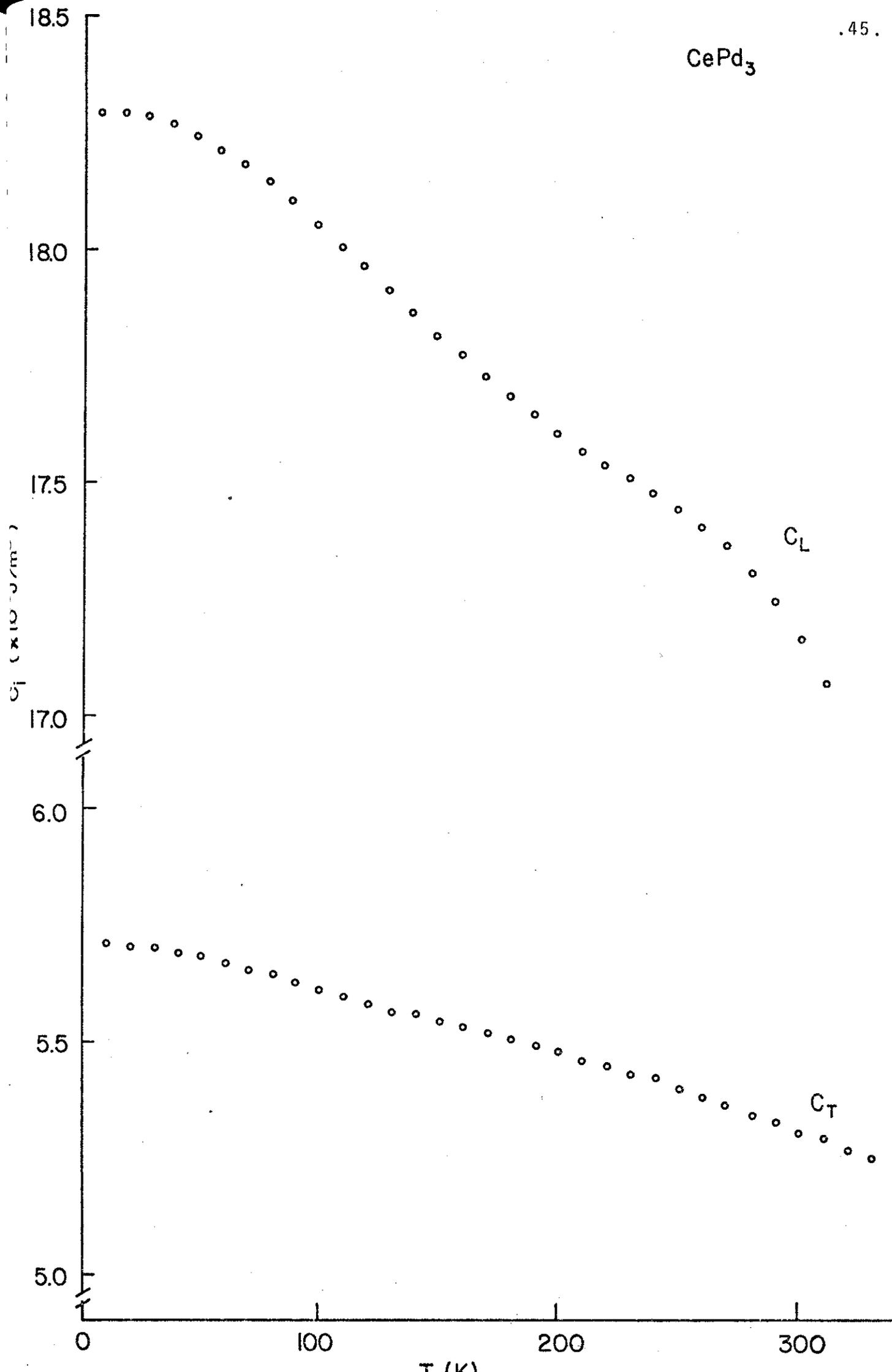
$$\frac{d^2 \Delta E}{d\varepsilon^2} = 0,4252 \cdot 10^5$$

Outro comportamento estranho para  $\Delta C_B$  é o patamar encontrado na região até 60 K.

Podemos afirmar com segurança que a técnica de medida está sendo usada corretamente, já que em termos do composto  $CePd_3$  houve uma concordância muito grande entre os valores da literatura e os valores encontrados, o que nos leva a suspeitar que  $LaPd_3$  não é a melhor referência a ser usada para comparações em compostos de V.I.

Talvez para um próximo trabalho fosse conveniente usarmos  $YPd_3$  como referência, embora sobre esse material não se tenha também dados na literatura para  $C_L$ ,  $C_T$  e  $C_B$ .

CePd<sub>3</sub>



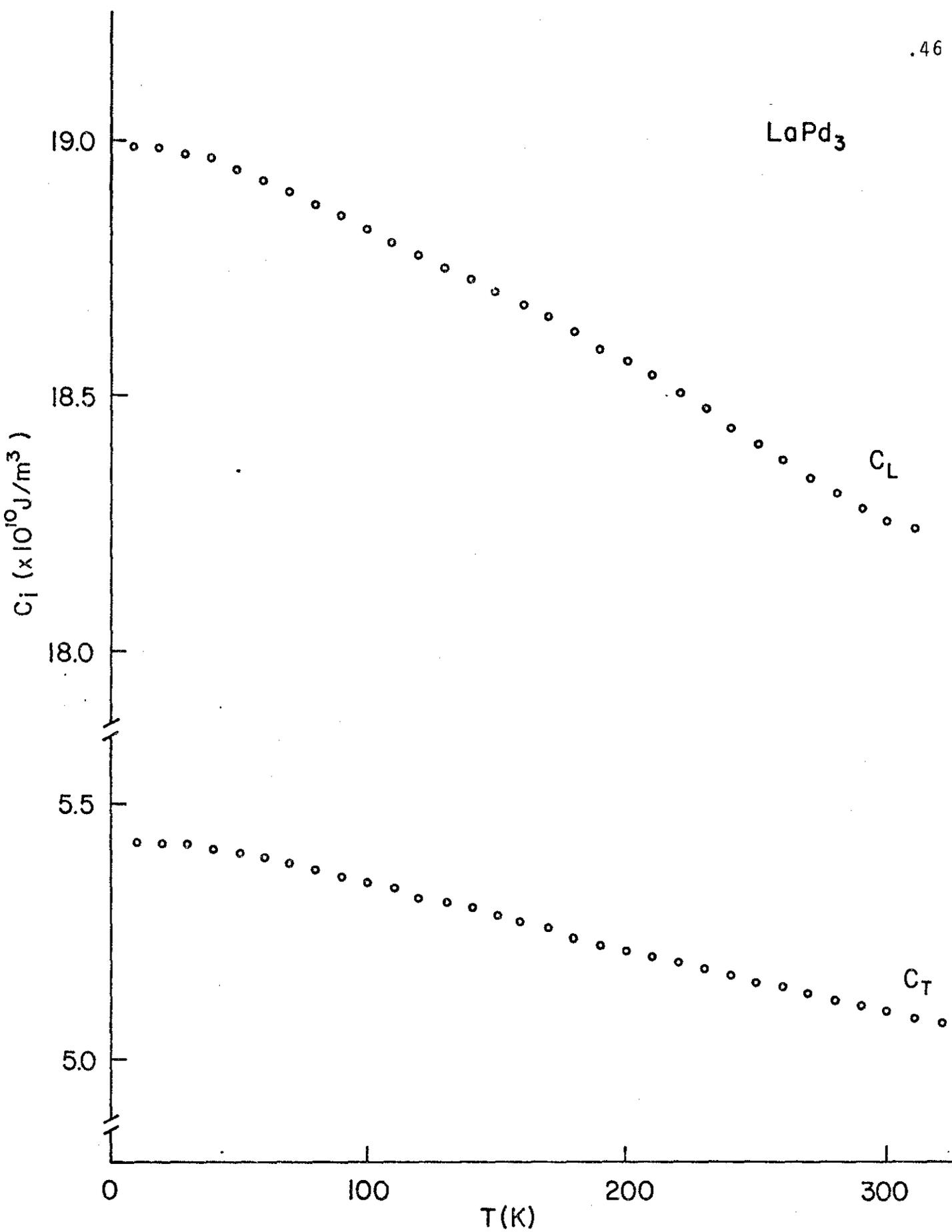


Fig. (IV.2) - Constante elástica longitudinal ( $C_L$ ) e transversal ( $C_T$ ) do LaPd<sub>3</sub> policristalino.

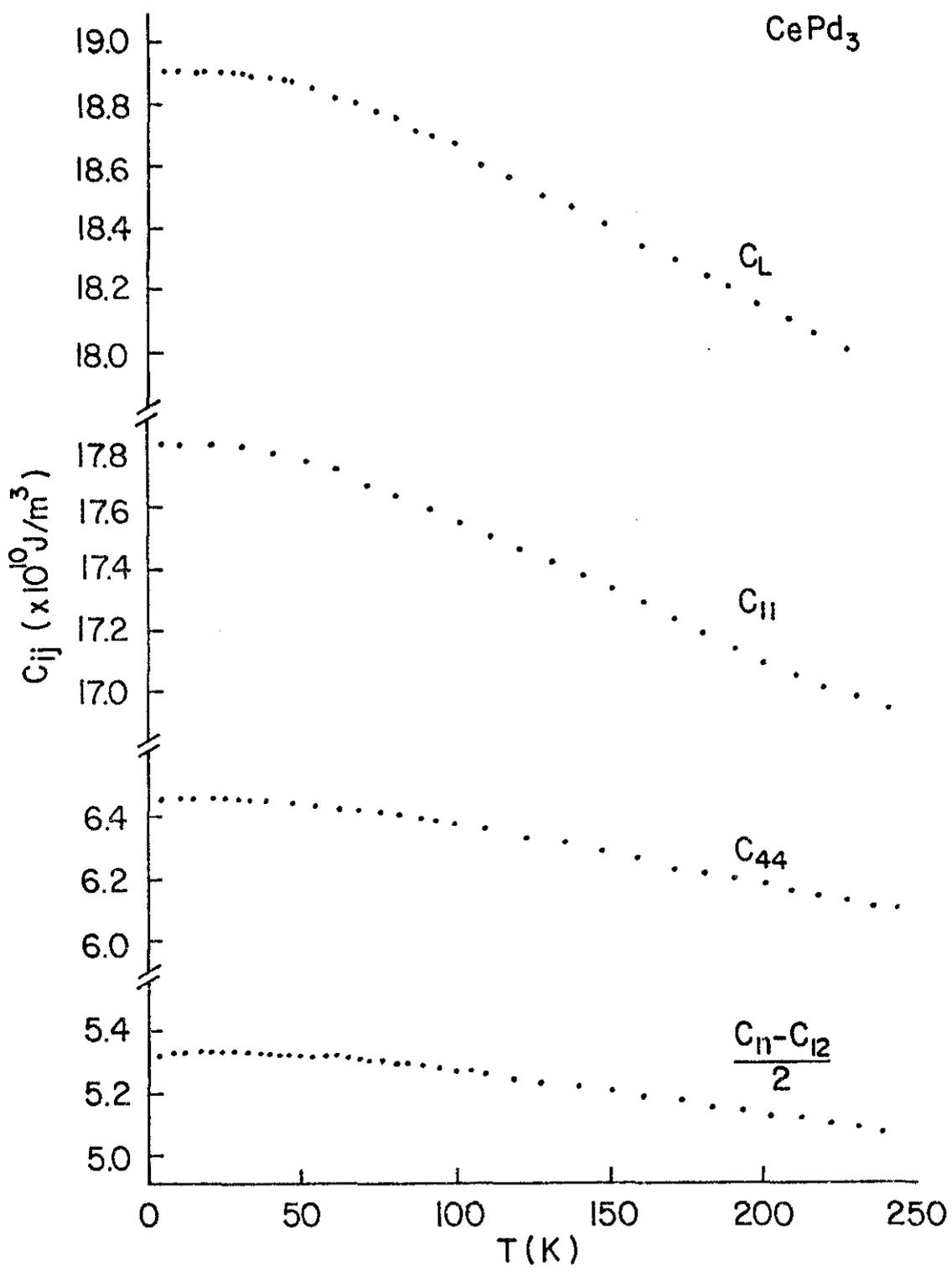


Fig. (IV.3) - Constantes elásticas do CePd<sub>3</sub> monocristalino, Ref. 12.

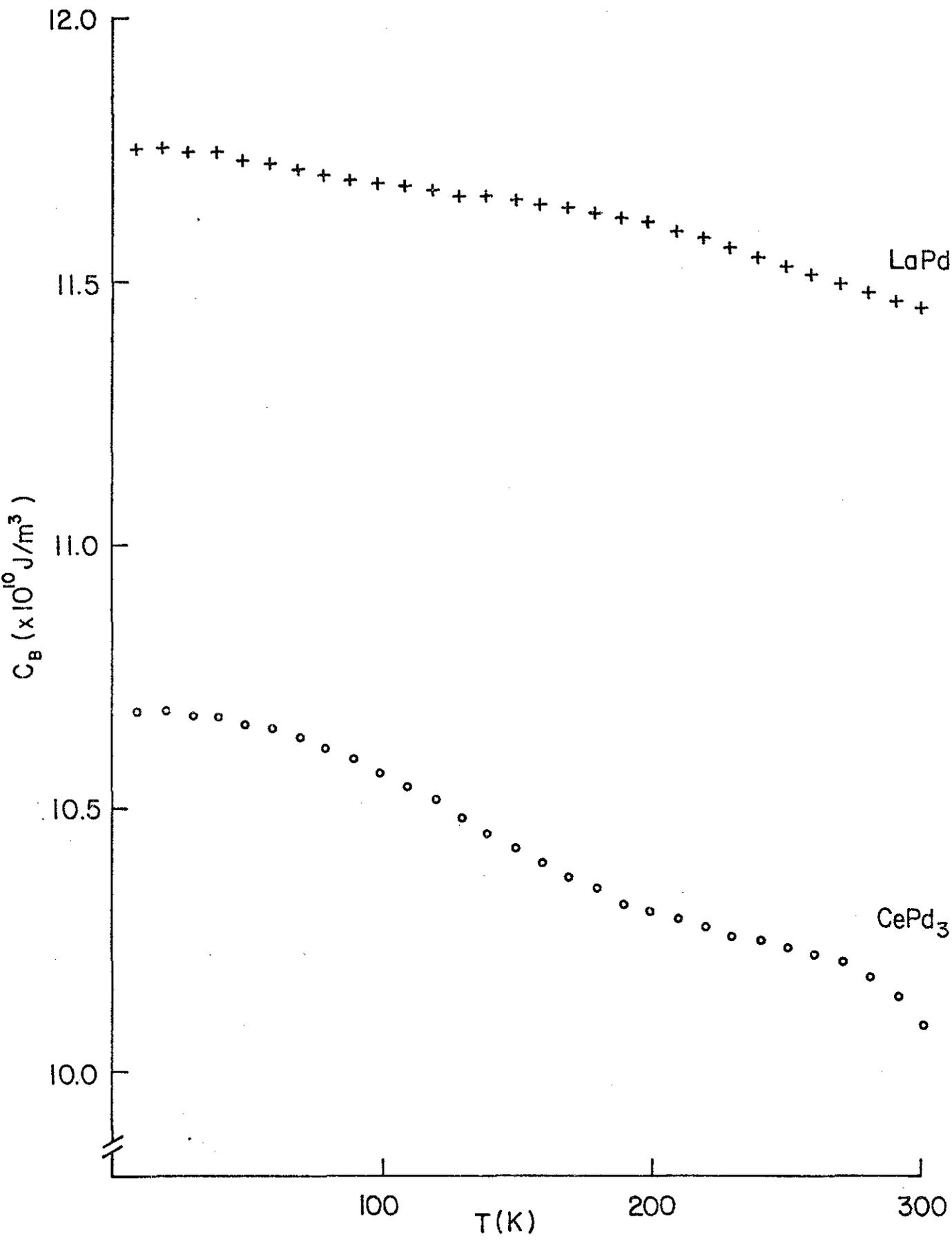


Fig. (IV.4) - Mōdulo de elasticidade ( $C_B$ ) do  $\text{CePd}_3$  e  $\text{LaPd}_3$  policristalinos.

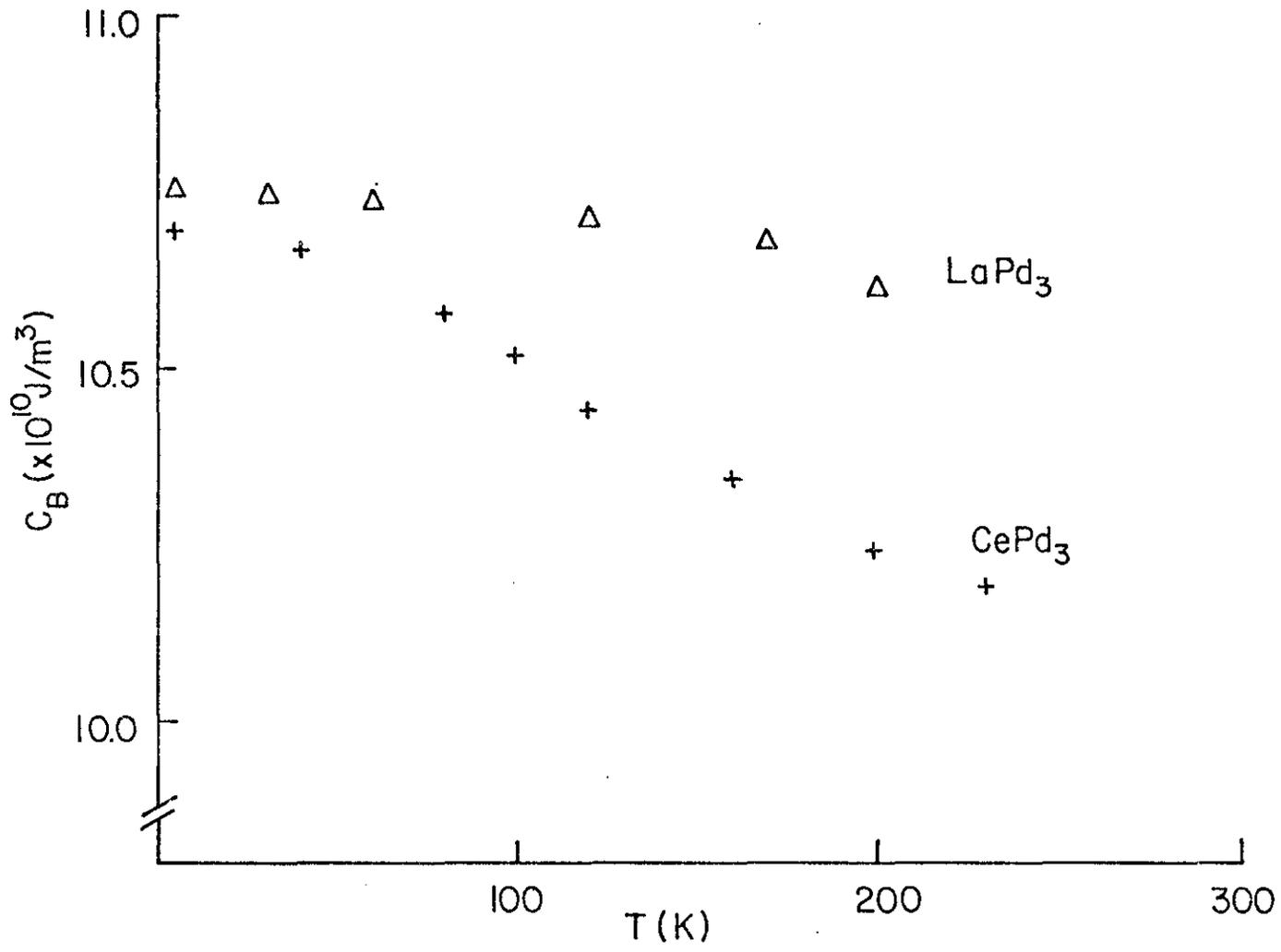


Fig. (IV.5) - M\u00f3dulo de elasticidade do  $\text{LaPd}_3$  e  $\text{CePd}_3$  monocristalinos, Ref. 12.

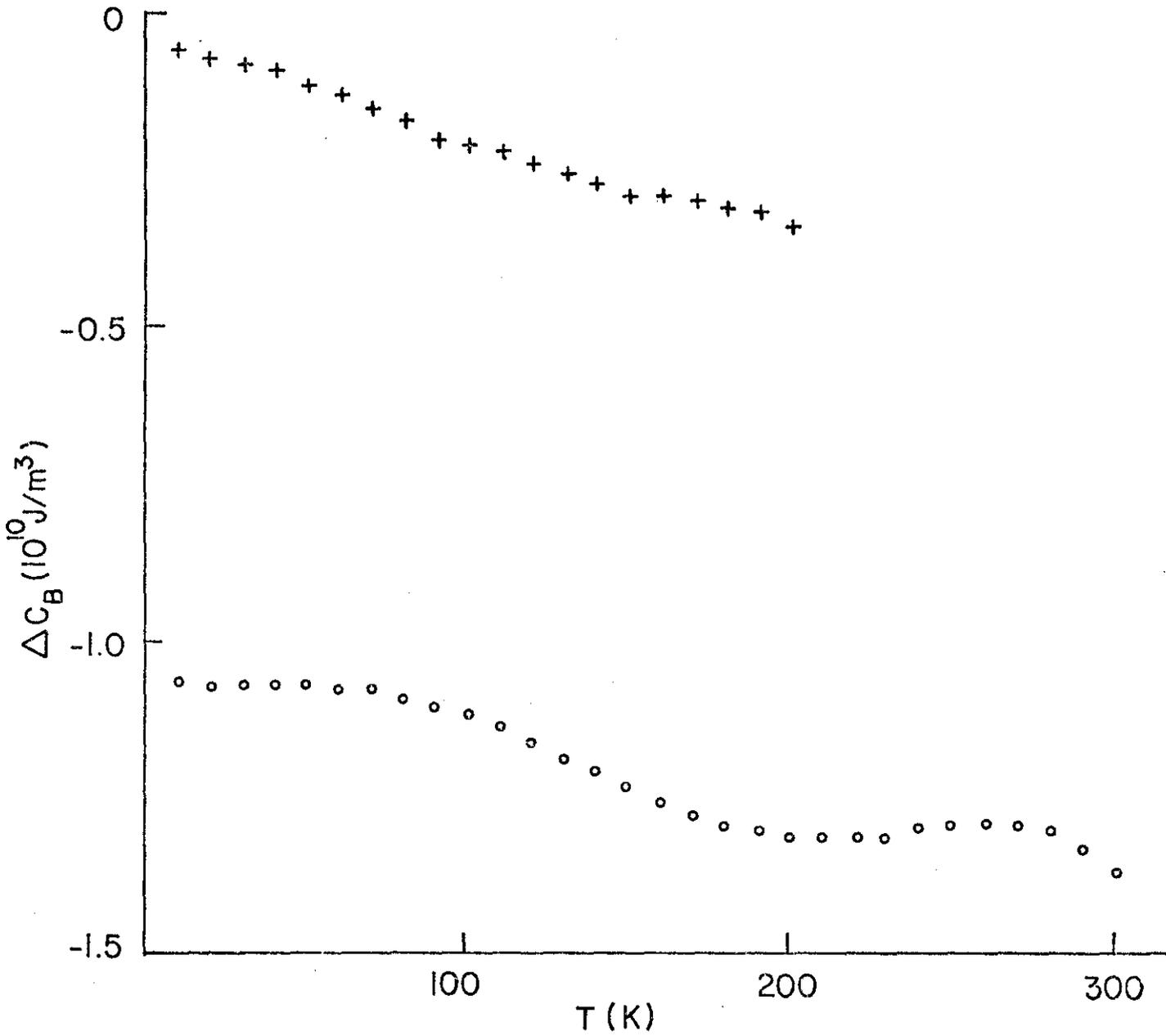


Fig. (IV.6) - Variação do módulo de elasticidade  $\Delta C_B$  em policristais (o) e monocristais (+).

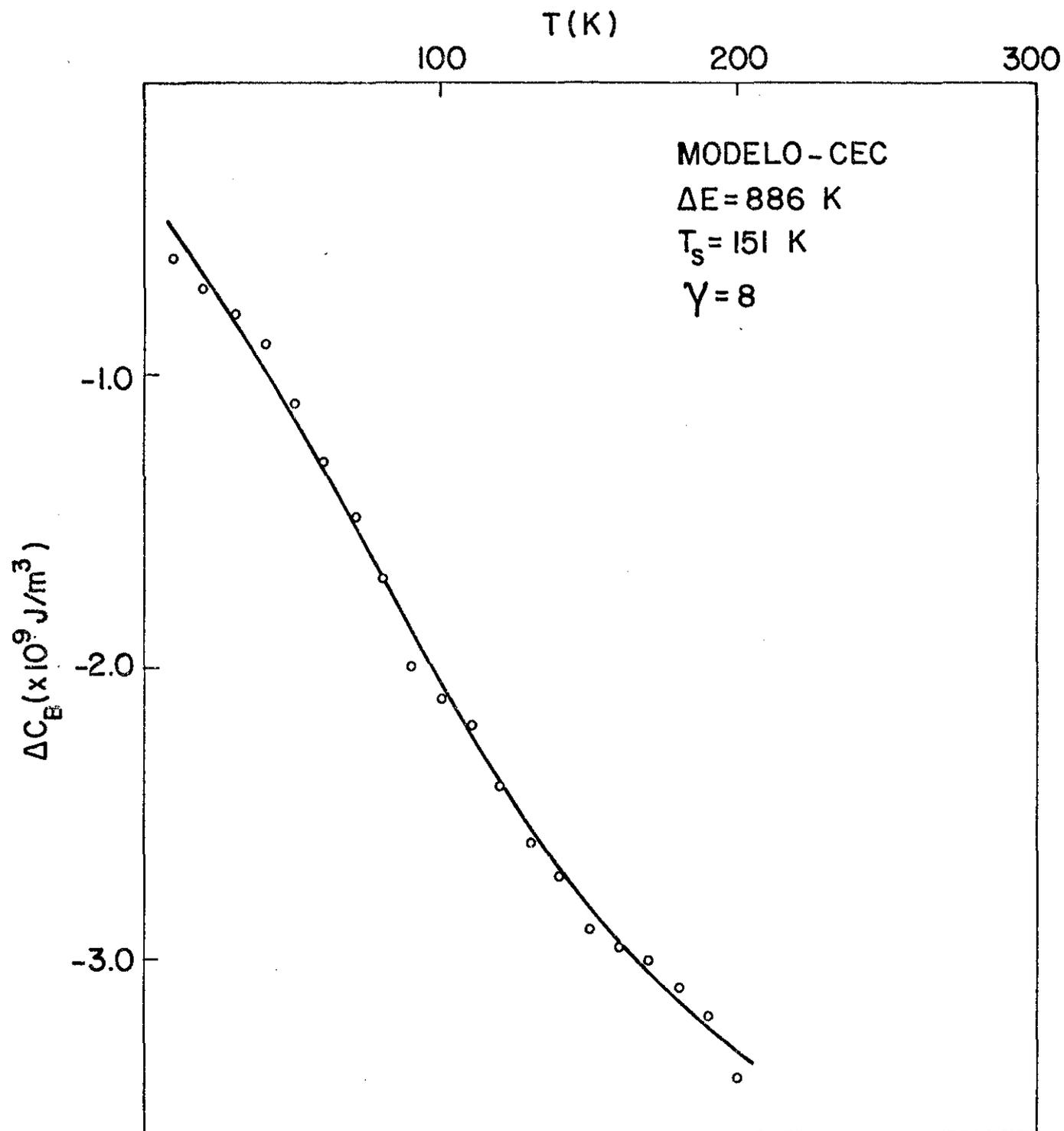


Fig. (IV.7) - Ajuste usando modelo de Campo Elétrico Cristalino (CEC). A linha contínua representa o ajuste teórico e os pontos são dados experimentais da Ref. 12.

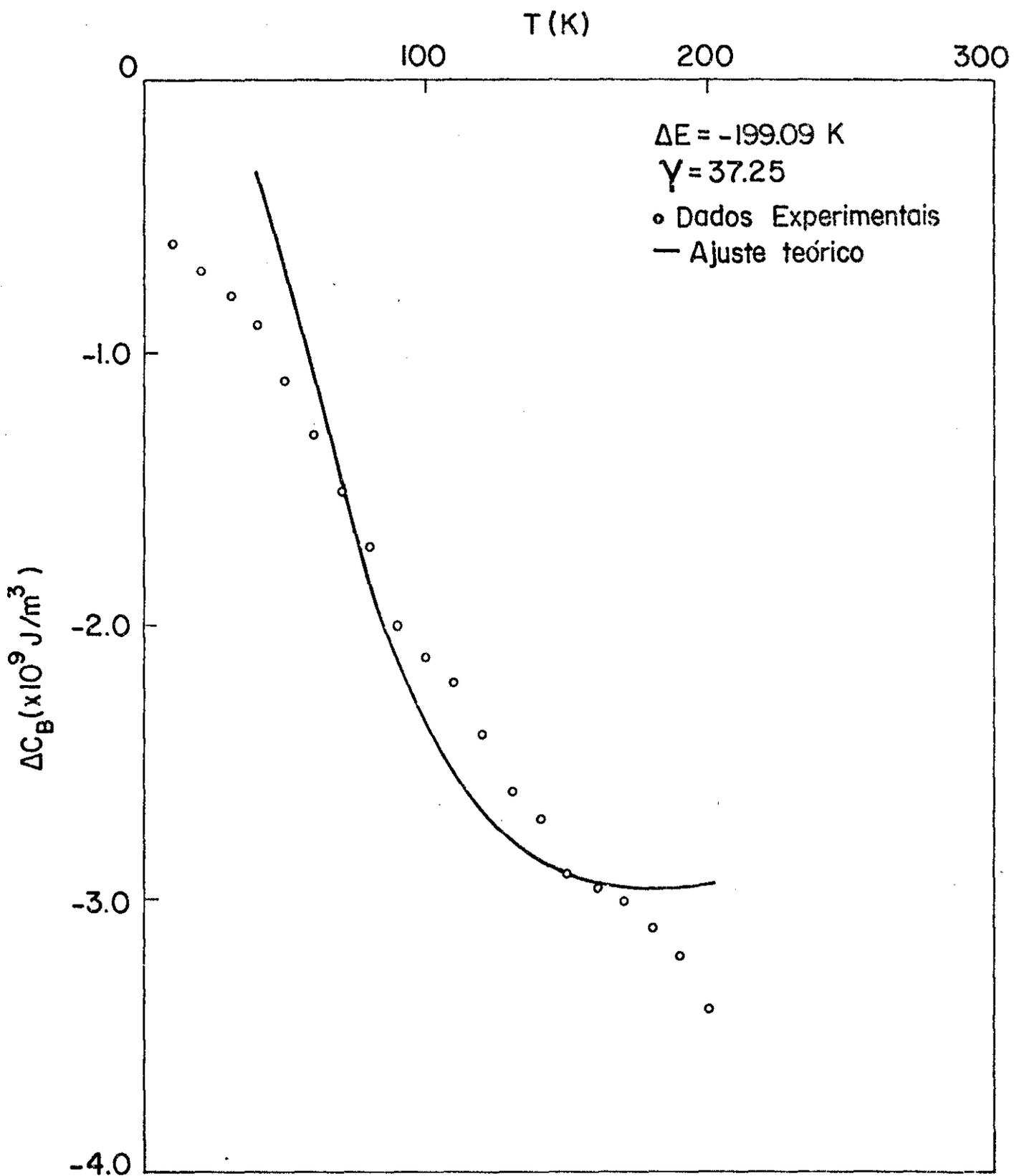


Fig. (IV.8) - Ajuste usando modelo de valência intermediária (V.I.) e dados experimentais da Ref.12

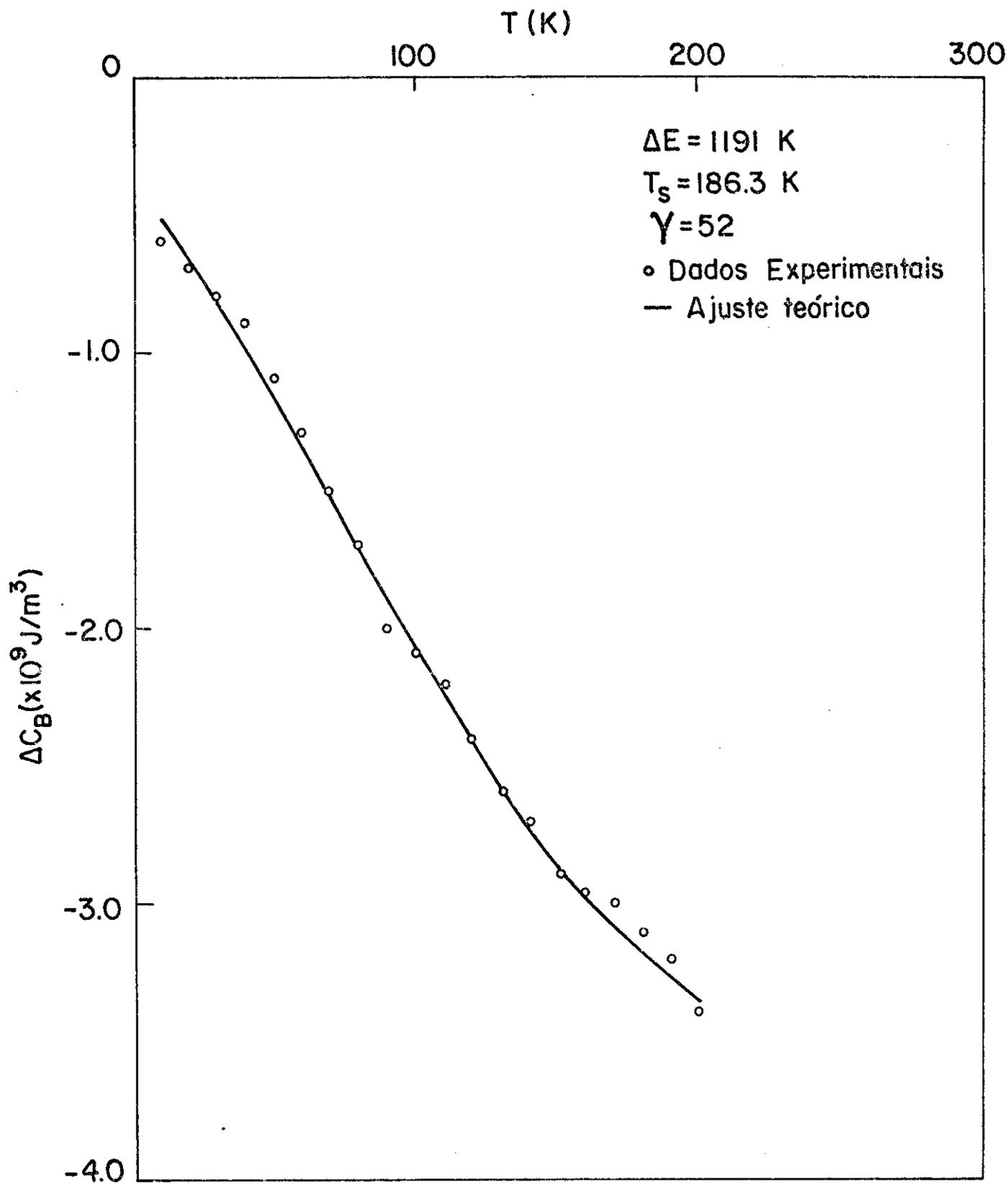


Fig. (IV.9) - Ajuste usando modelo de V.I. e dados da Ref. 12

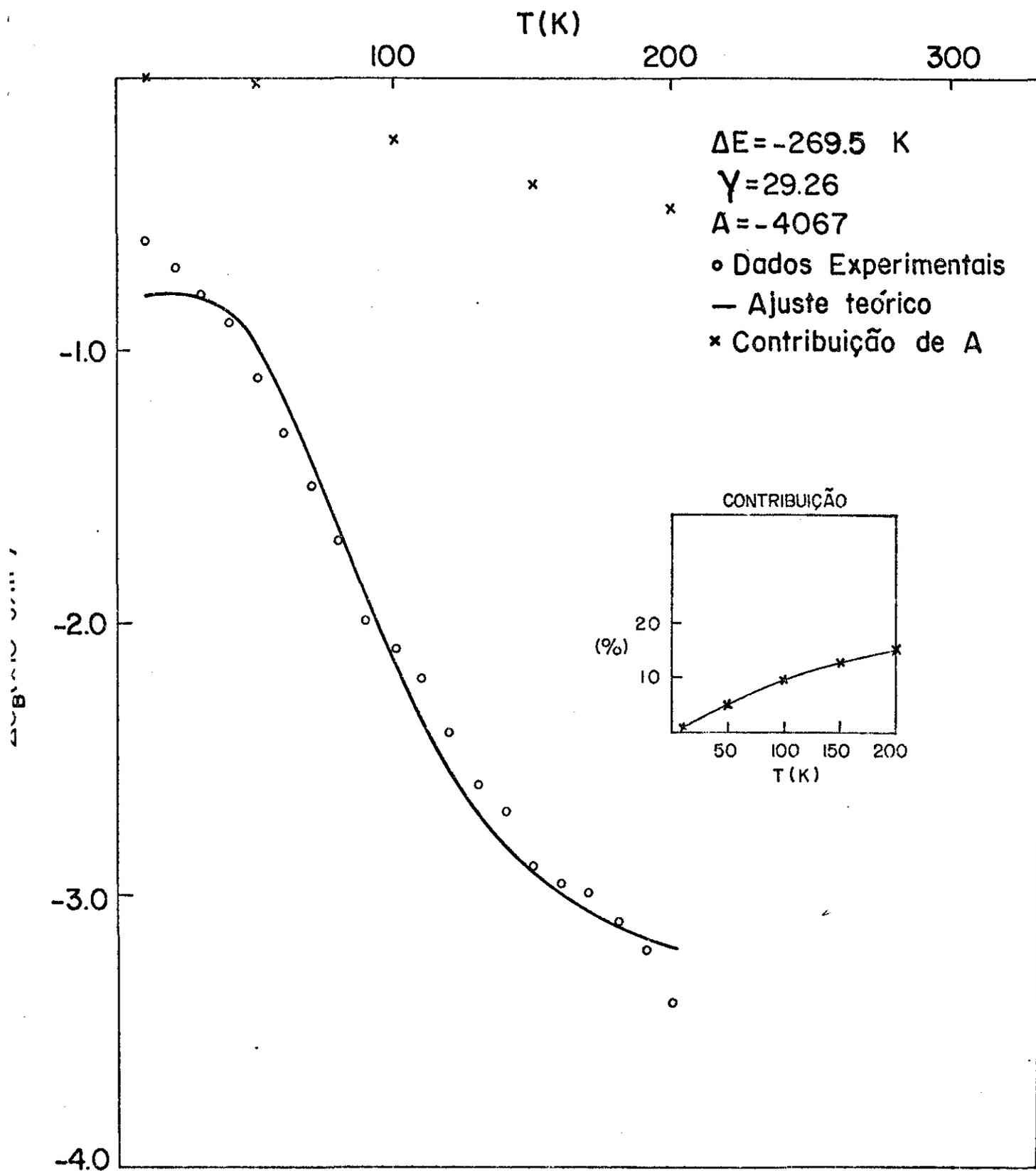


Fig. (IV.10) - Ajuste usando modelo de V.I. e dados da Ref. 12.

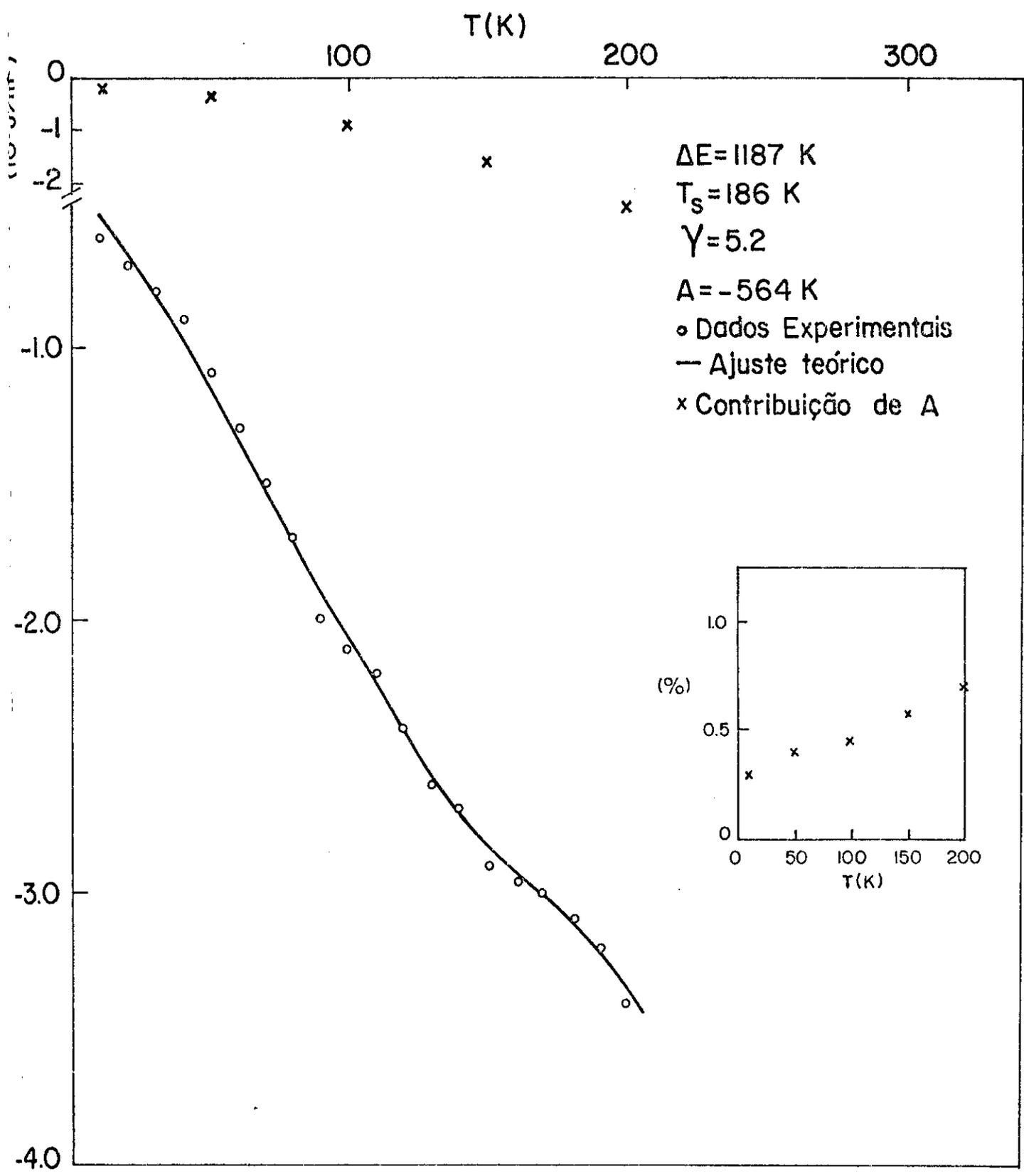


Fig. (IV. 11) - Ajuste usando modelo de V.I. e dados da Ref. 12.

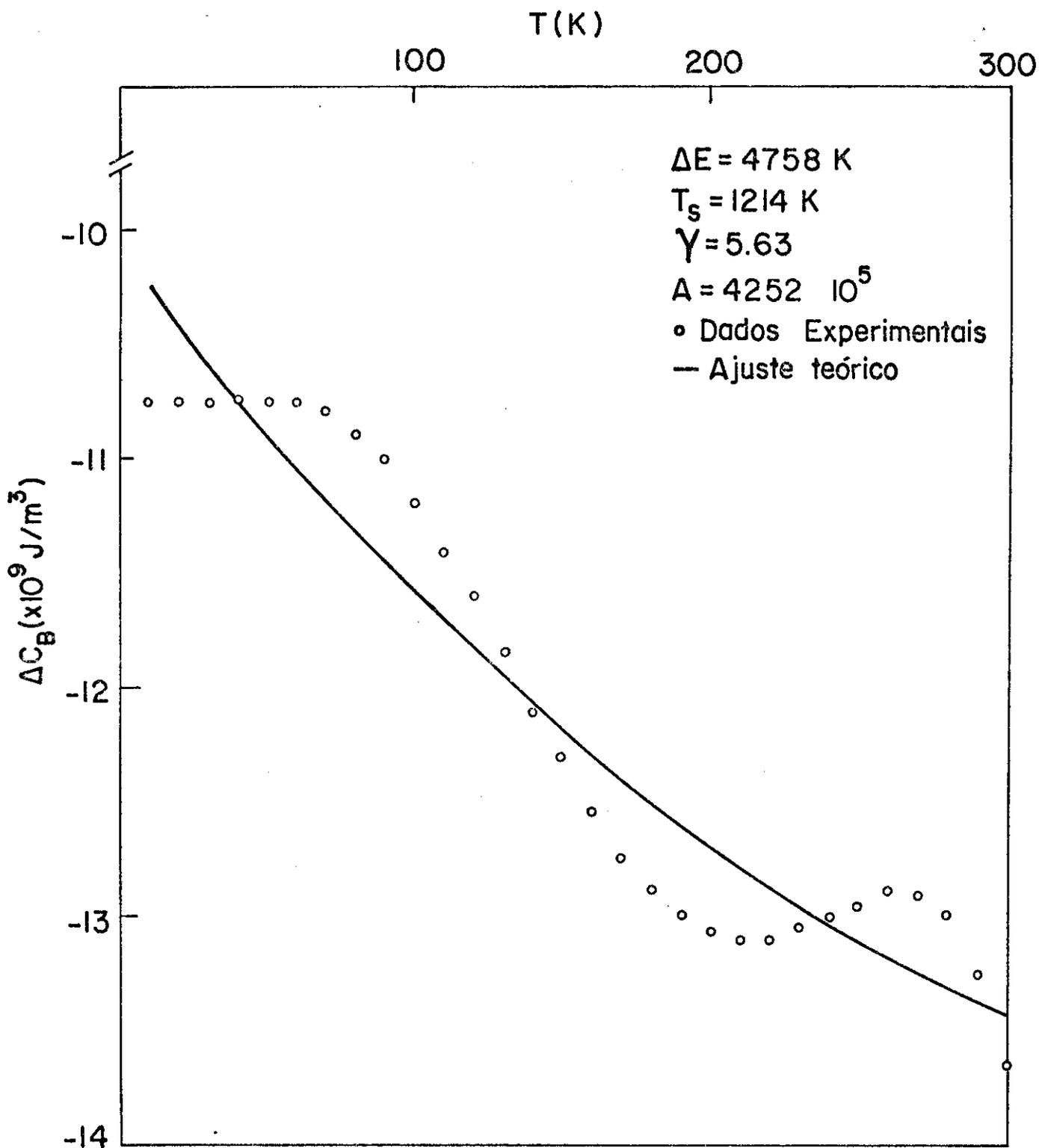


Fig. (IV. 12) - Ajuste numérico usando modelo de V.I. para compostos policristalinos.

C A P Í T U L O      V

CONCLUSÕES

A maior parte das informações e conclusões obtidas, estão baseadas nos resultados experimentais de Takke<sup>(12)</sup>.

Observamos que o nosso modelo teórico funciona bem, explicando o comportamento da variação do módulo de elasticidade ( $\Delta C_B$ ) em função da temperatura desde que incluído o valor de  $T_S$ . Isso nos dá a indicação de que a hibridização é um fator importante que não pode ficar fora do modelo.

Verificamos ainda que o comportamento de  $\Delta C_B$  não se explica através de CEC, mas de probabilidade de ocupação eletrônica comparada entre  $Ce^{4+}$  e  $Ce^{3+}$  (isto é,  $Ce^{4+} + e^-$  e  $Ce^{3+}$  coexistem).

Desprezadas as segundas derivadas (agora confirmadas pelo modelo) encontramos também a mesma proporcionalidade entre  $\Delta C_B$  e  $\Delta\beta$  conforme ref. 12.

Importante lembrar que para o modelo fizemos a hipótese de banda estreita. Um trabalho posterior pode perfeitamente estudar a influência de outros tipos de bandas.

Pudemos observar também que o  $LaPd_3$  é um material extremamente difícil para ser usado como referência, ou melhor como elemento de mesma estrutura cristalina que não apresenta V.I.

Durante o nosso trabalho realizamos também medidas de atenuação ultrassônica em  $CePd_3$  e  $LaPd_3$  que poderão ser utilizadas num trabalho posterior.

Pretendemos também realizar medidas de resistividade e calor específico em ambas amostras, verificando em especial alguma anomalia em  $LaPd_3$ .

A P E N D I C E APROGRAMA DE MÉTODOS DE MÍNIMOS QUADRADOS

Para análise dos resultados obtidos experimentalmente, comparamos a variação do módulo de elasticidade ( $\Delta C_B$ ) gerados pela expressão (11.3.25) com os valores experimentais em pontos cujas temperaturas variam de 10 em 10K.

O programa vai variar parâmetros a serem ajustados (no nosso caso  $\Delta E$  = variação de energia,  $T_S$  = temperatura de flutuação e  $\gamma$  = parâmetro de Grüneisen) até conseguir um melhor ajuste cuja precisão pode ser estipulada previamente (nosso caso 0,1%).

O programa principal tem por objetivo fazer um ajuste usando método dos mínimos quadrados de dados experimentais (200 pontos) de uma função arbitrária, definida pelo usuário, podendo ajustar até 40 parâmetros. O formalismo básico do ajuste está todo explicado em Bevington (36), capítulo 11.

Além do programa principal usamos 2 sub-rotinas denominadas:

(1) CURFIT: responsável pelo "fitting" dos mínimos quadrados.

(2) PLOT: responsável pelo gráfico dos dados experimentais  $X$  e  $Y(X)$  e também dos resultados obtidos pelo ajuste com os melhores parâmetros  $YFIT(X)$ .

A convergência é verificada através do parâmetro  $\chi^2$  e a variação para esse parâmetro pode ser estipulada previamente. O número de interações no caso de uma não convergência pode ser variado.

A P E N D I C E B

Apresentamos neste apêndice as imagens obtidas no osciloscópio desde o padrão de ecos da amostra até a superposição dos dois ecos escolhidos. O padrão de ecos usados nas fotos foi o da amostra  $\text{LaPd}_3$  com transdutor transversal de 10 Mhz.

Na foto 1, apresentamos a envoltória do padrão de ecos que deve ser uma exponencial no caso da amostra estar polida de forma paralela e com uma boa colagem de transdutor.

Na foto 2, apresentamos o padrão de ecos onde cada pacote representa a ida e volta de um pulso dentro da amostra.

Os dois ecos intensificados, que mostramos na foto 3, são os escolhidos para a superposição.

Na foto 4, os dois ecos já estão superpostos numa escala de tempo 5  $\mu\text{s}$ .

Para a técnica usada escolhemos o ponto mais alto das duas ondas e fazemos a superposição. Para isso nós diminuimos ainda mais a escala de tempo (0,5  $\mu\text{s}$ ) do osciloscópio, foto 5.

Finalmente, na foto 6, apresentamos a senóide com uma amplificação de 10 vezes. Com a variação da temperatura, as duas curvas se deslocam e um potenciômetro permite trazer as duas ondas para a posição inicial, mantendo a superposição. A frequência em que isso ocorre aparece no contador de frequência.

Foto 1

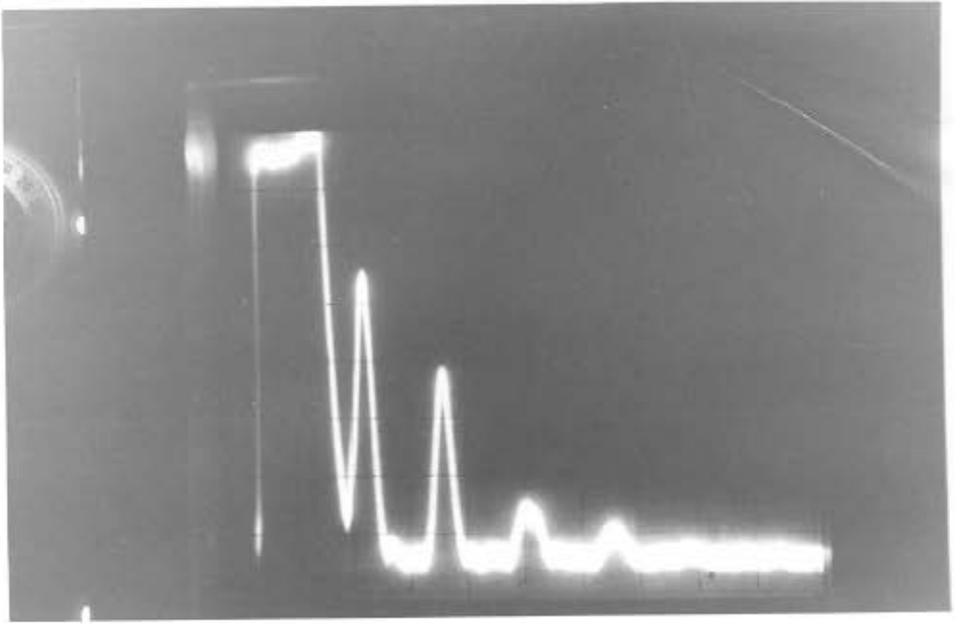


Foto 2

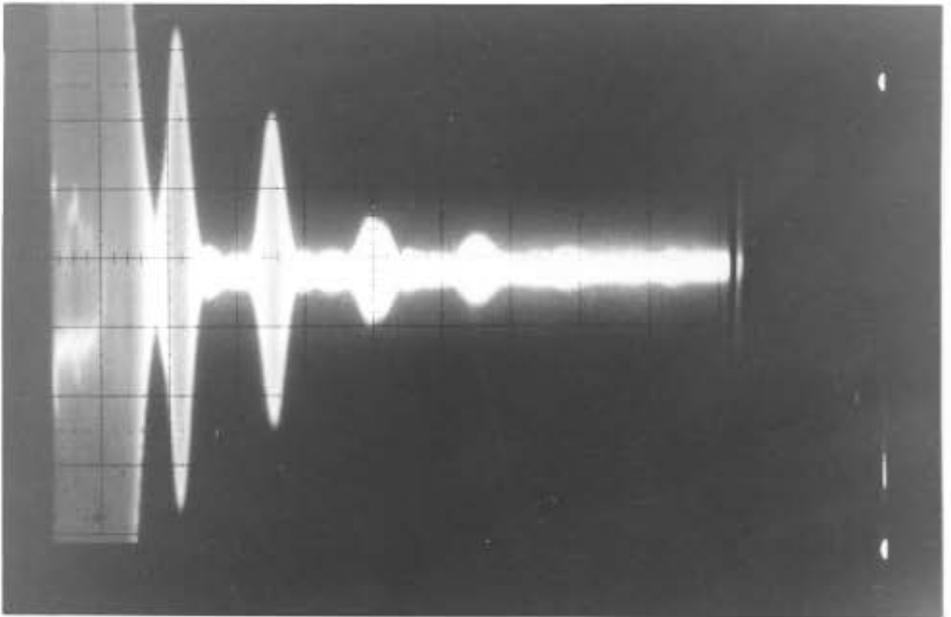


Foto 3

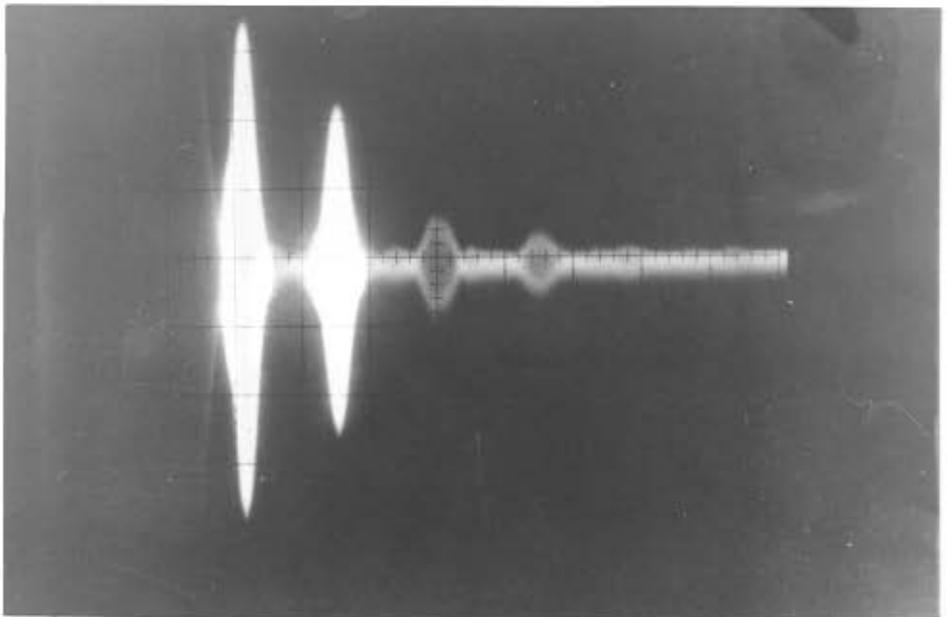


Foto 4

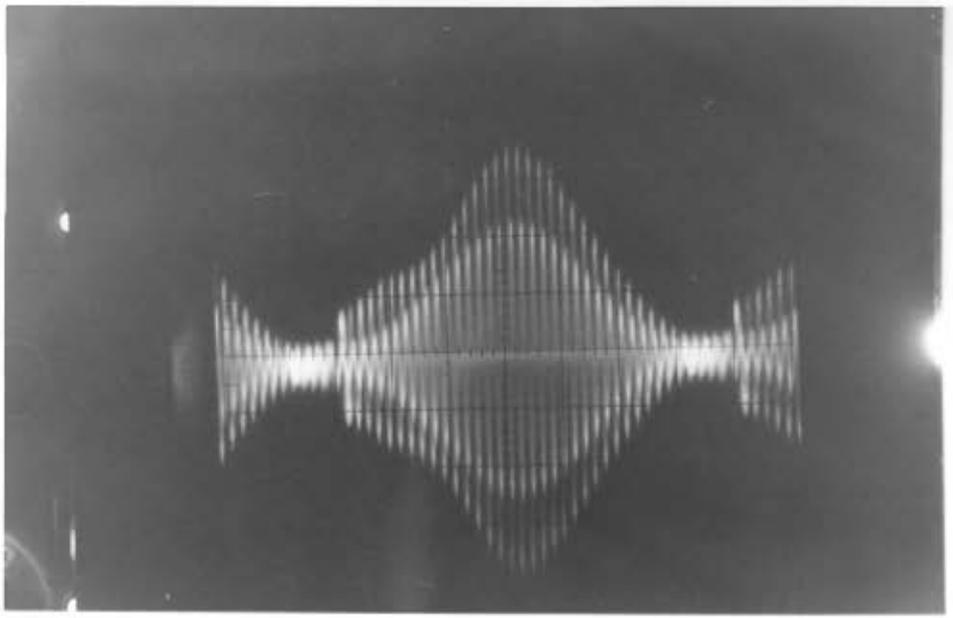


Foto 5

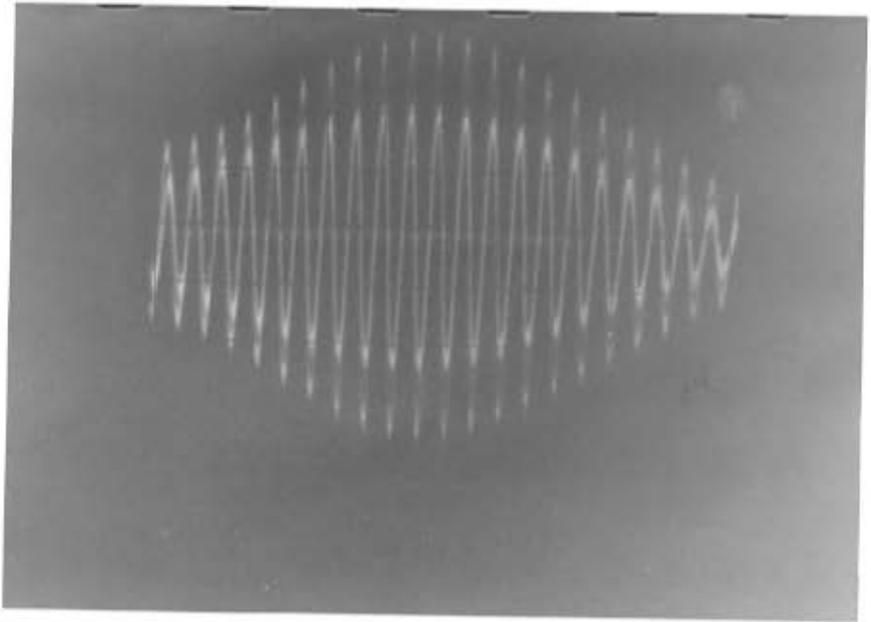
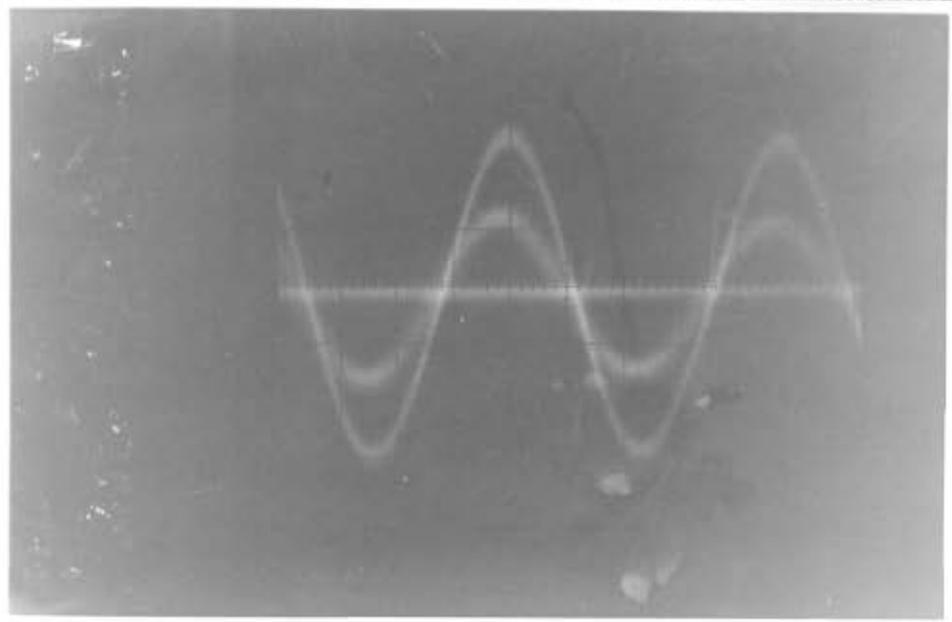


Foto 6



B I B L I O G R A F I A

- (1) NESBITT, E. A.; WERNICK, J. H. and CORENZWIT, E. J. Appl. Phys., 30: 365, 1959
- (2) HUBBARD, W. M.; ADAMS, E. and GILFRICH, J.V. J. Appl. Phys., 31: 368, 1960
- (3) HARRIS; I. R. & NORMAN, M. J. Less. Common. Metals, 15: 285, 1968
- (4) GARDNER, W. E.; PENFOLD, J. and HARRIS, I. R. J. Phys. C Suppl., 32: 1139, 1971
- (5) HUTCHENS, R. D. et al J. Appl. Phys., 42: 1293, 1971
- (6) WALLACE, W. E., Rare Earth Intermetallics, N.Y., Academic Press, pāg. 205
- (7) RAO, V. U. S.; HUTCHENS, R. D. and GREEDAN, J. E. J. Phys. Chem. Solids, 32: 2755, 1971
- (8) HUTCHENS, R. D. et al J. Phys. Soc. Japan, 32: 451, 1972
- (9) DONIACH, S. & ENGELSBERG, S. Phys. R v. Lett., 20: 102, 1968
- (10) HARRIS, I.R.; NORMAN, M. and GARDNER, W. E. J. Less. Common. Metals, 29: 299, 1972
- (11) TAKKE, R. et al Proceedings of International Conference on Crystalline Electric Field and Structural Effects in f Electrons Systems, Philadelphia - Nov. 1979
- (12) TAKKE, R. et al Z. Phys. B - Condensed Matter, 44: 33, 1981
- (13) WOHLLEBEN, D. K. in Falicov, L.M., ed., Valence Fluctuations in Solids, Amsterdam, North Holland, 1981, pāg 1

- (14) SALLES, B. C. & WOHLLEBEN, D. K. Phys. Rev. Lett., 35: 1240, 1975
- (15) LAWRENCE, J. Phys. Rev. B, 20: 3770, 1979
- (16) TRUEL, R.; ELBAUM, C. and CHICK, B. Ultrasonic Methods in Solid State Physics, New York, Academic Press, 1969
- (17) HUNTINGTON, H. B. The Elastic Constants of Crystals, New York, Academic Press, 1958
- (18) BETHE, H. Ann. Phys. Lpz., 3: 133, 1929
- (19) STEVEN, K. W. H. Proc. Phys. Soc. London, A65: 209, 1952
- (20) LEA, K. R.; LEASK, M. J. and WOLF, W. P. J. Phys. Chem. Solids, 23: 1381, 1962
- (21) BUSCHOW, K. H. I. Rep. Prog. Phys., 42: 1381, 1979
- (22) LUTHI, B. AIP Conf. Proc., 34: 7, 1976
- (23) LUTHI, B. J. Magn. Magn. Materials, 15-18: 1, 1980
- (24) TAYLOR, R. H. Advan. Phys., 24: 68, 1975
- (25) WOHLLEBEN, D. K. & COLES, B. R. Magnetism, New York, Academic Press, 1973, Vol. 5
- (26) LOEWENHAUT, M. & HOLLAND-MORITZ, E. J. Magn. Magn. Materials, 14: 227, 1979
- (27) GARDNER, W. E. et al J. Phys. F: Metal Phys., 2: 133, 1972
- (28) FOGGIO, M. E. Phys. Stat. Sol.(b), 86: 459, 1978
- (29) JEFFERSON, J. H. J. Phys. C 9: 269, 1976
- (30) ASHCROFT; N. W. Solid State Physics, New York Holt, 1976  
pāg 493
- (31) PAPADAKIS, E. P. J. Acoust. Soc. Am., 42: 1045, 1964
- (32) PAPADAKIS, E. P. J. Appl. Phys., 35: 1474, 1964

- (33) MAY, J. E. IRE Nat. Conv. Rec., 6: 134, 1958
- (34) KRILL, G. et al J. Phys. F, 10: 1031, 1980
- (35) ROBINSON, J. M. Phys. Rep., 51: 1, 1979
- (36) BEVINGTON, P. R. Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, Mac Graw Hill Book Company, New York, 1969, cap. 11