17

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO EXPERIMENTAL DO DIAGRAMA DE FASE DO MnP
NA REGIÃO DOS PONTOS DE ENCONTRO ENTRE AS
FASES MODULADAS E A FASE FERROMAGNÉTICA

Antonio Carlos da Cunha Migliano

Orientador: Prof.Dr. Carlos Castilla Becerra

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Física da Universidade
de São Paulo

SÃO PAULO

1989

Data da defesa 3/4/89

530.41

M639e

M

e. 1

Valdir Bordinatti

Carla H. de B. B. B.

Manoel José de Oliveira

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Migliano, Antonio Carlos da Cunha

Estudo experimental do diagrama de fase do MnP na
região dos pontos de encontro entre as fases modula-
das e a fase ferromagnética. São Paulo, 1989.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Pau-
lo. Instituto de Física. Departamento de Física dos
Materiais e Mecânica.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Orientador: Prof. Dr. Carlos Castilla Becerra

Unitermos: 1. Diagrama de fase do MnP; 2. MnP, fos-
feto de manganês; 3. Suscetibilidade magnética; 4. Pon-
to triplo.

USP/IF/SBI - 12/89

À Yas, Flávia e Guilherme

Aos meus Pais e irmão

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof.Dr. Carlos Castilla Becerra pela orientação dessa tese.

- Ao Prof.Dr. Nei F. de Oliveira Jr., Chefe do Departamento de Física do Materiais e Mecânica do IFUSP, por facilitar o uso dos equipamentos e instalações do Laboratório e no auxílio prestado durante a tomada de dados.

- Aos Técnicos do Laboratório de Estado Sólido pela assistência durante a realização das experiências.

- Ao Instituto de Estudos Avançados pelo apoio necessário para o término deste trabalho.

- Aos meus amigos Angelo Passaro e Francisco Sircilli Neto pela colaboração na fase final do trabalho.

- Ao Renato Matheus pela ajuda prestada na impressão desta tese.

- Ao Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq).

- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

- À Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

RESUMO

O fosfeto de manganês, MnP , é um composto rico em fases magnéticas, exibindo uma variedade de transições de fase. Essas transições e a estrutura das fases magnéticas têm sido objetos de muitas investigações experimentais nas últimas duas décadas.

Com o campo externo aplicado ao longo dos eixos intermediário e duro (eixos b e a , respectivamente) foram estudadas as geometrias das fronteiras nos pontos onde as fases moduladas se encontram com a fase ferromagnética no diagrama de fase Temperatura vs. Campo Magnético.

Este estudo, realizado por meio de medidas de suscetibilidade magnética, visa esclarecer se as fronteiras das fases encontram-se formando um ângulo ou não, pois isto pode ser um indicativo da natureza desses pontos "triplos". Na situação em que o campo é aplicado ao longo do eixo intermediário, mostramos que a forma com que as três fronteiras se encontram é consistente com a atribuição feita anteriormente a esse ponto, isto é, trata-se de um ponto triplo ordinário no qual as três fronteiras de fase são de primeira ordem. Para a configuração em que o campo é aplicado ao longo do eixo duro, os resultados obtidos para o diagrama de fase, na região onde as duas fases moduladas e a fase ferromagnética se encontram, são consistentes com a existência de um ponto crítico terminal de uma linha de transições de segunda ordem separando as fases moduladas.

ABSTRACT

Manganese phosphide is a rich compound in magnetic phases and exhibits a variety of phase transitions which have been the subject of many experimental investigations for more than a decade. With the external magnetic field H applied along the b and a axes (intermediate and hard axis, respectively) the geometry of the boundaries in the points where the modulated phases meet with ferromagnetic phase in the phase diagram $T \times H$ were studied. Measurements of magnetic susceptibility were realized to elucidate if the phase boundaries meet at an angle or not thus indicating the nature of these triple points. For the case of H applied along the intermediate axis it is shown that the shape in which the phase boundaries meet is consistent with the geometry of an ordinary triple point. With H parallel to the a axis the results are consistent with the existence of critical end point in which the modulated phases boundary close.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO.....	1
II. FRONTEIRAS DE FASE NO MnP PRÓXIMAS	
DOS PONTOS TRIPLOS INFERIORES.....	9
II.1 - FRONTEIRAS DE FASE PRÓXIMAS	
DE UM PONTO TRIPLO ORDINÁRIO.....	9
II.2 - GEOMETRIA DAS FRONTEIRAS PRÓXIMAS	
DO PONTO TRIPLO NO MnP.....	12
III. MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	16
III.1 - MEDIDAS DE SUSCETIBILIDADE AC.....	16
III.2 - SUSCETIBILIDADES TERMODINÂMICAS.....	18
III.3 - O SISTEMA CRIOGÊNICO.....	20
III.4 - ORIENTAÇÃO DA AMOSTRA.....	22
III.5 - MEDIDAS DE TEMPERATURA E CAMPO MAGNÉTICO...24	
III.5.1 - MEDIDAS DE TEMPERATURA.....	24
III.5.2 - CAMPO MAGNÉTICO.....	26
IV. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	28
IV.1 - ALINHAMENTO DO CAMPO MAGNÉTICO	
COM OS EIXOS DO CRISTAL DE MnP.....	28
IV.2 - CURVAS DE SUSCETIBILIDADE PARA H//B.....	33
IV.3 - CURVAS DE SUSCETIBILIDADE PARA H//A.....	37
IV.4 - CORREÇÕES DE DESMAGNETIZAÇÃO.....	41
V. DISCUSSÃO.....	45
V.1 - CURVAS DE SUSCETIBILIDADE AC PARA H//B.....	45

V.2 - DIAGRAMA DE FASE PARA H//B.....	48
V.3 - CURVAS DE SUSCETIBILIDADE AC PARA H//A.....	51
V.4 - DIAGRAMA DE FASE PARA H//A.....	53
VI. CONCLUSÃO.....	56
APÊNDICE.....	57
BIBLIOGRAFIA.....	60

ÍNDICE DE FIGURAS

	CAPÍTULO I	página
Figura 1.	Estrutura ortorrômbica do MnP.....	1
Figura 2.	Estrutura helicoidal da fase screw em 4,2K observada por difração de nêutrons. Os spins em cada plano bc são paralelos e o vetor de propagação q está ao longo do eixo cristalográfico a.....	2
Figura 3.	Diagrama de fase do MnP com o campo magnético aplicado ao longo do eixo b, obtido da referência /1/.....	3
Figura 4.	Diagrama de fase do MnP mostrando com maior detalhe a região do ponto triplo inferior, obtido da referência /10/.....	4
Figura 5.	Diagrama de fase do MnP com o campo aplicado ao longo do eixo a, obtido da referência /12/.....	5
Figura 6.	Esquema da evolução das estruturas magnéticas do MnP com o acréscimo do campo, para $T < T_{\infty}$ e $H//a$, descrito na referência /12/.....	6
	CAPÍTULO II	página
Figura 7.	Geometria esperada para as fronteiras de fase próximas do ponto triplo ferro-screw-fan no plano $H_b \times T$, para o MnP.....	13
Figura 8.	Geometria esperada para as fronteiras de fase próximas do ponto triplo ferro-"cone"-fan no plano $H_a \times T$, para o caso da transição "cone"-fan ser de primeira ordem.....	14
Figura 9.	Diagrama de fase obtido da referência /9/ detalhando a região do ponto "triplo" inferior com $H//a$	15
Figura 10.	Diagrama de fase esperado para a região de cruzamento das três fronteiras de fase no caso da transição "cone"-fan ser de segunda ordem.....	15

- Figura 11. Esquema da ponte de indutância utilizada nas medidas de suscetibilidade AC, obtido da referência /16/...17
- Figura 12. Estação Criogênica:- (A) Dewar de inox externo; (B) Dewar de inox que acomoda a bobina supercondutora; (C) "Anti-dewar" de aço inox que acomoda o sistema de controle de temperatura; (D) Haste de inox com o sistema de controle de temperatura; (E) Haste de inox com um dewar de vidro Pirex em sua parte inferior; (F) Haste com o secundário; (G) Haste com a amostra e os sensores de temperatura; (1) Aquecedores; (2) Sensores resistivos de temperatura para controle; (3) Bobina supercondutora; (4) Primário; (5) Secundário; (6) Parafusos niveladores da bobina supercondutora que permitem o ajuste do alinhamento do campo aplicado com o eixo do cristal.....21
- Figura 13. Arranjo dos equipamentos utilizados para a orientação de cristais no método de Laue: 1.Feixe de raio-X; 2.Colimador; 3.Cristal; 4.Filme; 5.Suporte goniométrico.....23
- Figura 14. Posicionamento utilizado na orientação do MnP: Método de Reflexão. 1.Suporte do colimador; 2.Colimador; 3.Suporte para o filme; 4.Porta-filmes; 5.Suporte da cabeça goniométrica; 6.Cabeça goniométrica; 7.Cristal; 8.Câmara Universal.....23
- Figura 15. Curva T x R obtida para o sensor CGR 1959.....25
- Figura 16. Arranjo experimental utilizado nas medidas de resistência do CGR1959. Este circuito constitui-se de uma fonte (fc) de 1/.1/.01mA, resistência padrão (rp) e dois multímetros para a leitura das tensões no sensor CGR e na resistência padrão rp.....26
- Figura 17. Montagem para a medida do campo magnético aplicado na amostra. A bobina supercondutora (BSC) é alimentada por uma fonte de corrente (IGC). A leitura do campo produzido pela bobina é feita com um milivoltímetro (DVM), conectado em paralelo com o resistor (R)....27

- Figura 18. Posições de orientação do campo aplicado onde foram obtidas as curvas de suscetibilidade. As posições de (A) até (E) têm o ângulo na direção do eixo b fixo em $0,84^\circ$ e variações na direção do eixo c: (A) $-0,32^\circ$; (B) $-0,08^\circ$; (C) $0,16^\circ$; (D) $2,50^\circ$; (E) $4,43^\circ$. Para as posições de (F) até (H) têm-se variações na direção de b com o ângulo fixo de $0,16^\circ$ na direção de c: (F) $0,56^\circ$; (G) $0,28^\circ$; (H) $-0,28^\circ$. Todos esses pontos são ao redor da posição (I), considerada a de melhor alinhamento do campo com o eixo a do cristal.....30
- Figura 19. Curvas de X' obtidas no alinhamento do campo aplicado com o eixo a do cristal. A direção do campo aplicado em cada curva é apresentada na figura 18. Estes traços foram obtidos a 53,1K, com a velocidade de varredura do campo igual a 660 Oe/min.....31
- Figura 20. Curvas de X' obtidas para os desvios indicados na figura 18. Esses traços foram obtidos com a velocidade de varredura do campo igual a 660 Oe/min....32
- Figura 21. Curvas de suscetibilidade X' e X'' para a temperatura de 39,6K e campo de modulação a 20Hz. A velocidade de varredura do campo para essas curvas é de 1650 Oe/min.....34
- Figura 22. Curvas de X' e X'' exibindo as transições screw-ferro e ferro-fan para a temperatura de 44K em 20Hz (X' obtida com 1650 Oe/min e X'' com 3300 Oe/min).....34
- Figura 23. Traços de X' obtidos para H//b em 1625Hz e 6600 Oe/min. As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor evidenciar as transições.....36
- Figura 24. Curvas de suscetibilidade magnética para H//a na região de ponto triplo inferior com um campo de modulação de 17Hz. A velocidade de varredura do campo é de 660 Oe/min. Nessas curvas são observadas as transições ferro-"cone", "cone"-fan e ferro-fan. As curvas de (a) a (f) foram deslocadas ao longo do eixo vertical para evidenciar melhor as transições. Nas curvas de (g) a (i) a escala foi reduzida por um fator 2.....38
- Figura 25. Curvas de X'' para H//a seccionando a região de interesse em várias temperaturas. A frequência de modulação é a mesma das curvas de X' da figura 24. A velocidade de varredura para esses traços é de 660 Oe/min. As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor evidenciar as transições.....40
- Figura 26. Curva de X' obtida a 32,9K ilustrando a transição screw-fan e o critério adotado para a escolha dos campos aplicados inicial h_1 e final h_2 . Os valores encontrados para esses campos são 3,97kOe e 4,49 kOe, respectivamente, fornecendo um intervalo de campo na transição de 0,52kOe.....43

Figura 27. Curva de X' da figura 26 após a correção de desmagnetização. Os valores de campo interno da amostra foram $h_1' = 3,81$ kOe e $h_2' = 3,91$ kOe. Considerando a precisão na leitura do campo (igual a 50 Oe) esses resultados são consistentes com o esperado. O intervalo de campo se reduz consideravelmente e o campo onde ocorre a transição define-se com maior precisão. O campo interno da amostra na transição, para esta temperatura, é adotado como a média entre os campos corrigidos (h_m).....44

CAPÍTULO V

página

Figura 28.	Diagrama de fase do MnP obtido com o campo paralelo ao eixo b.....	49
Figura 29.	Diagrama de fase do MnP obtido com o campo paralelo ao eixo a.....	54

I. INTRODUÇÃO

O fosfeto de manganês (MnP) é um composto rico em fases magnéticas que exhibe diversos tipos de transições de fase. Essas transições e a estrutura das fases magnéticas têm sido objeto de muitas investigações experimentais nas últimas duas décadas/^{1/}.

A rede cristalina do MnP é ortorrômbica ($a > b > c$) e está representada na figura 1. A rede constituída apenas pelos átomos de manganês é formada por duas subredes ortorrômbicas de corpo centrado interpenetrantes/^{2/}.

Figura 1. Estrutura ortorrômbica do MnP.

Huber e Ridgley/^{2/} realizaram as primeiras medidas com um cristal de MnP e observaram uma acentuada anisotropia na magnetização. Essas medidas estabeleceram o eixo c como sendo o eixo de fácil magnetização e os eixos b e a como os eixos intermediário e duro, respectivamente.

Na ausência de campo magnético aplicado (H_0), o MnP se ordena ferromagneticamente numa temperatura de Curie (T_C) de 291K. Nesta fase, os momentos magnéticos estão alinhados ao longo do eixo de fácil magnetização (eixo c). A campo zero, a fase ferromagnética persiste até uma temperatura T_{∞} ($\cong 47K^{2,3/}$), abaixo da qual uma segunda fase magneticamente ordenada, chamada de fase "screw", é observada.

A estrutura magnética da fase "screw" foi determinada a partir de medidas de espalhamento de nêutrons realizadas por Forsyth et al./4/, Felcher /5/ e, recentemente, por Obara et al./6/ e Moon/7/. A estrutura magnética está esquematizada na figura 2. Os átomos de manganês se localizam em planos que são perpendiculares ao eixo a . Esses planos são separados de $0,1a$ e $0,4a$ de forma alternada. Dentro de cada plano os momentos magnéticos se ordenam ferromagneticamente e as direções dos spins em planos separados por $0,4a$ são paralelos. Entre os planos separados de $0,1a$ os momentos magnéticos estão desviados de um ângulo ϕ que a 4,2K é de aproximadamente 20° . Esta estrutura magnética tem, portanto, a forma de uma espiral cujo vetor de propagação q é paralelo ao eixo a e os momentos magnéticos estão confinados no plano bc . A periodicidade dessa estrutura a 4,2K é da ordem de nove parâmetros de rede, isto é, a magnitude do vetor de propagação q é de $2\pi/9a$.

Figura 2. Estrutura helicoidal da fase screw em 4,2K observada por difração de nêutrons. Os spins em cada plano bc são paralelos e o vetor de propagação q está ao longo do eixo cristalográfico a .

A transição entre as fases paramagnética e ferromagnética (transição para-ferro), em T_C , é de segunda ordem e a transição entre as fases ferro e "screw" (transição ferro-"screw"), em T_α , é de primeira ordem.

Quando um campo magnético é aplicado ao longo do eixo de anisotropia intermediária, eixo b , uma segunda fase modulada é observada no diagrama $H_b \times T$ (Komatsubara et al./^{8/} e Shapira et al./^{1/}). No diagrama apresentado na figura 3 observa-se essa fase, além das fases ferromagnética, "screw" e paramagnética.

Figura 3. Diagrama de fase do MnP com o campo magnético aplicado ao longo do eixo b , obtido da referência /1/.

Estudos de difração de nêutrons/^{6,9/} dessa segunda fase modulada revelaram que os momentos magnéticos não efetuam uma rotação completa no plano bc quando se percorre ao longo do eixo a . A estrutura é do tipo leque, com os momentos magnéticos oscilando em torno de um eixo no plano bc e com um vetor de propagação paralelo ao eixo a . Para campos maiores que 12kOe este eixo coincide com o eixo cristalográfico b . Esta fase é chamada

de fase "fan". Também foi observado por difração de nêutrons que o período desta estrutura varia linearmente com a intensidade do campo aplicado, diminuindo com o acréscimo do campo numa temperatura fixa. A amplitude de oscilação do leque decresce com o aumento do campo, indo a zero na transição para a fase paramagnética. Esta transição é de segunda ordem.

As transições entre as duas fases moduladas e entre as fases moduladas e a fase ferromagnética são todas de primeira ordem^{/6,9/}.

No diagrama de fase global da figura 3, notamos a presença de dois pontos onde pelo menos três fases se encontram. A partir de medidas de magnetostrição, Ishizaki et al.^{/10/} detalharam o diagrama $H_b \times T$ na região do ponto triplo inferior, ponto este localizado em campo e temperatura mais baixos. Seus resultados são apresentados na figura 4. Sendo as transições "screw"- "fan", "screw"-ferro e ferro-"fan" de primeira ordem este ponto triplo tem características de um ponto triplo ordinário.

Figura 4. Diagrama de fase do MnP mostrando com maior detalhe a região do ponto triplo inferior, obtido da referência /10/.

O outro ponto triplo, onde as fases "fan" e ferromagnética encontram-se com a fase paramagnética, foi identificada por Becerra et al./11/, como sendo um ponto multicrítico de LIFSHITZ (PL).

Quando o campo magnético é aplicado ao longo do eixo duro, $H//a$, temos o diagrama de fase apresentado na figura 5 (Shapira et al./12/). Nota-se a sua semelhança com o diagrama $H_b \times T$, porém, as transições ocorrem em campos bem mais elevados. Este fato é esperado em vista desta direção corresponder ao eixo de maior anisotropia magnética. Neste diagrama de fase também são observados dois pontos em que três fases se encontram. O ponto superior, localizado em campo e temperatura mais elevados, foi identificado como sendo outro PL.

Figura 5. Diagrama de fase do MnP com o campo aplicado ao longo do eixo a, obtido da referência /12/.

A natureza do ponto triplo inferior não está definitivamente estabelecida. Neste ponto três fases ordenadas se encontram, sendo que a fase de mais alta temperatura deve corresponder a uma fase ferromagnética. Devido à inexistência de dados de difração de nêutrons para esta configuração de campo,

não foi possível estabelecer o tipo de ordenamento existente para as outras duas fases. As características do diagrama da figura 5 e o seu paralelismo com o obtido para $H//b$ levam a supor que essas duas fases sejam moduladas. Baseados em cálculos teóricos efetuados por Kitano e Nagamiya (KN)^{/13/}, Shapira et al.^{/12/} conjecturaram que estas fases seriam uma "cônica" e uma "fan". A figura 6, retirada da referência /12/, ilustra a evolução dessas estruturas magnéticas com o aumento do campo magnético, para $T < T_c$.

Figura 6. Esquema da evolução das estruturas magnéticas do MnP com o acréscimo do campo, para $T < T_c$ e $H//a$, descrito na referência /12/.

A fase "cone" seria o resultado da inclinação dos spins na direção do eixo a , causada pelo campo aplicado, partindo do arranjo helicoidal a campo nulo (fase "screw"). Devido ao eixo com amplitude de magnetização oscilante $M_c > M_b \neq 0$ o cone seria elíptico. Com o aumento do campo, M_b e M_c decrescem e a amplitude M_b colapsaria antes que M_c , uma vez que a diferença entre as anisotropias dos eixos b e a é menor do que entre os eixos a e c , ao longo da fronteira entre as fases "cone" e "fan". Na fase magnética "fan" teria-se, portanto, $M_b = 0$ e $M_c \neq 0$. À medida que

o campo aumenta, M_c deve decrescer até anular-se na transição para a fase paramagnética, onde $M_c = M_b = 0$.

A transição da fase magnética "cone" para a fase magnética "fan" ocorre quando M_b torna-se igual a zero. Nesta linha de transições de fase três situações podem ocorrer:

- i. A transição é de primeira ordem ao longo de toda a linha, significando que M_b varia descontinuamente de um valor finito na fase "cone" para o valor zero na fase "fan";
- ii. A transição é de segunda ordem ao longo de toda a linha e M_b vai continuamente a zero;
- iii. Com base em seus dados experimentais para esta fronteira de fase, **Shapira et al.** /12/ sugeriram que as transições "cone"- "fan" são fracamente de primeira ordem acima de 15K, aproximadamente. As transições, nesta fronteira, para temperaturas inferiores a 15K podem ser de segunda ordem (neste caso existiria um ponto tricrítico na fronteira "cone"- "fan") ou fracamente de primeira ordem.

Os dados obtidos pelos autores da ref./12/ não são conclusivos sobre a ordem desta transição. Os dados experimentais disponíveis são consistentes com uma transição de segunda ordem ou fracamente de primeira ordem. A possibilidade de uma transição deste tipo ser de segunda ordem foi considerada por **Kitano e Nagamiya**/13/.

As transições "cone"-ferro e "fan"-ferro são de primeira ordem devido a estas fronteiras separarem a fase homogênea (ferromagnética) das fases moduladas, no interior das quais $q \neq 0$.

Um ponto que merece ser destacado é a diferença existente entre as geometrias das fronteiras próximas aos pontos "triplos" inferiores quando $H//a$ e $H//b$ (ver figuras 4 e 5).

Para o campo aplicado na direção do eixo b , os dados experimentais existentes (ver figura 4) sugerem que a curvatura da fronteira que delimita a fase "screw" é contínua, o que, posteriormente veremos, é incompatível com o comportamento esperado para as fronteiras de fase próximas de um ponto triplo ordinário. Já os dados disponíveis para $H//a$ sugerem que a curvatura da fronteira que separa a fase ferromagnética das fases moduladas é contínua e, como veremos no próximo capítulo, tem implicações na natureza das transições envolvidas.

A proposta deste trabalho é um estudo visando um detalhamento das fronteiras de fase nas regiões dos pontos triplos inferiores para $H//a$ e $H//b$, a fim de esclarecer se estas fronteiras encontram-se formando um ângulo ou não, pois isto é um indicativo da natureza desses pontos triplos.

Este estudo experimental será feito por meio de medidas de suscetibilidade AC, realizadas ao longo do eixo a (X_a) e do eixo b (X_b), em função do campo aplicado nessas direções. Os dados experimentais serão obtidos a temperaturas fixas nas faixas de temperaturas onde esses pontos "triplos" ocorrem.

II. FRONTEIRAS DE FASE NO MNP PRÓXIMAS DOS PONTOS TRIPLOS INFERIORES

II.1- FRONTEIRAS DE FASE PRÓXIMAS DE UM PONTO TRIPLO ORDINÁRIO

Consideremos o sistema magnético de uma única componente em que duas fases coexistem. Cada fase tem sua função de energia livre de Gibbs: $G_1(H,T)$ e $G_2(H,T)$. Se uma fração X do composto encontra-se na fase 2, a energia livre do sistema será:

$$G(H,T) = (1-X)G_1(H,T) + XG_2(H,T) \quad (1)$$

No equilíbrio de fase, a energia $G(H,T)$ é mínima e o valor de equilíbrio de X será 0 se $G_2 > G_1$ e 1 se $G_2 < G_1$. A fração X assumirá valores intermediários, entre 0 e 1, somente se $G_2 = G_1$ e, neste caso, ambas as fases coexistirão em equilíbrio para uma série de valores H e T inter-relacionados funcionalmente.

Uma consequência importante da existência de relações entre várias quantidades termodinâmicas é a regra das fases de Gibbs/¹⁴/:

$$C+2=F+P, \quad (2)$$

onde C é o número de componentes independentes, F é o número de graus de liberdade, e P é o número de fases. O conjunto de pontos

H e T, para o equilíbrio das fases num espaço bidimensional, descreve a linha de coexistência, sendo a condição fundamental

$$G_1(H,T)=G_2(H,T) \quad (3)$$

imposta ao longo de toda a sua extensão. Neste caso, para um sistema de uma única componente($C = 1$), o equilíbrio das duas fases tem apenas um grau de liberdade, e uma curva no espaço bidimensional descrita pela função $H(T)$ as separa.

Existindo uma terceira fase, poderão coexistir as fases 1 e 3 ao longo da linha onde

$$G_1(H,T)=G_3(H,T) \quad , \quad (4)$$

enquanto as fases 2 e 3 podem coexistir ao longo da curva em que

$$G_2(H,T)=G_3(H,T) \quad . \quad (5)$$

Para as três fases coexistirem em equilíbrio, simultaneamente, todas as condições acima devem ser satisfeitas. Isto ocorrerá somente com um único par de valores H_t, T_t onde as três curvas de equilíbrio entre pares de fases cruzam-se, isto é, num ponto chamado de ponto triplo. Este ponto corresponde ao grau de liberdade zero($F=0$) pela regra das fases.

Outra equação que relaciona pontos sobre a curva de equilíbrio de duas fases $H(T)$ é a equação de Clausius-Clapeyron. Na curva de equilíbrio das fases 1 e 2 temos as condições

$$G_1(H,T)=G_2(H,T) \quad \text{e} \quad (6)$$

$$G_1(H+dH,T+dT)=G_2(H+dH,T+dT) \quad , \quad (7)$$

tal que $d(G_2-G_1)=0$. Portanto,

$$-(S_2-S_1)dT-(M_2-M_1)dH=0 \quad , \quad (8)$$

utilizando-se o fato que $dG = SdT + MdH$.

Arranjando os termos da equação (8) chega-se à equação de Clausius-Clapeyron:

$$dH/dT = L_{21} / ((M_1 - M_2)T), \quad (9)$$

onde L_{21} , igual a $(S_2 - S_1)T$, é o calor latente envolvido na transição entre as fases 1 e 2. Logicamente, a equação (9) é somente definida para transições de primeira ordem, devendo ocorrer uma descontinuidade na magnetização e entropia do sistema na transição das fases.

Assim, se tivermos três curvas de coexistência entre pares de fases, as equações correspondentes serão:

$$(dH/dT)_{21} = (S_2 - S_1) / (M_1 - M_2), \quad (10)$$

$$(dH/dT)_{13} = (S_1 - S_3) / (M_3 - M_1) \text{ e} \quad (11)$$

$$(dH/dT)_{32} = (S_3 - S_2) / (M_2 - M_3). \quad (12)$$

Estas expressões, na vizinhança do ponto triplo, podem dar informações sobre a forma com que as três linhas se encontram.

A geometria das fronteiras de fase próximas do ponto triplo depende da ordem das transições de fase que ali ocorrem. Para um ponto triplo ordinário, no qual as três linhas de transição de fase são de primeira ordem, tem-se ao longo de cada uma das linhas uma descontinuidade finita numa derivada primeira do potencial de Gibbs, $G(H, T)$. Portanto, temos uma descontinuidade entre as entropias e as magnetizações das fases.

Por meio das relações (10), (11) e (12) pode-se concluir que neste caso os coeficientes angulares $(dH/dT)_{21}$, $(dH/dT)_{13}$ e $(dH/dT)_{32}$ são diferentes entre si. Esta desigualdade equivale geometricamente, no diagrama de fase $H_p \times T$, a construir um ponto triplo a partir do cruzamento de três fronteiras num ponto, de modo que os três ângulos adjacentes formados sejam menores que 180° cada um.

II.2- GEOMETRIA DAS FRONTEIRAS DE FASE PRÓXIMAS DO PONTO TRIPLO ORDINÁRIO NO MnP

O diagrama de fase do MnP no plano $H_p \times T$, determinado por Ishizaki, Komatsubara e Hirahara/^{10/} próximo da região do ponto triplo inferior (figura 4), mostra as fronteiras de coexistência das fases "screw"- "fan", "screw"-ferro e ferro- "fan". O ponto de cruzamento dessas fronteiras ocorre num campo de 2,48 kOe e temperatura de 45,4K. Os dados de difração de nêutrons/^{5,6,7/} confirmaram que todas essas transições são de primeira ordem, assim, o ponto de cruzamento dessas fronteiras é um ponto triplo ordinário. Na figura 4 os autores traçaram uma curva sobre os pontos experimentais que delimitam a fase screw, sugerindo uma derivada contínua no ponto triplo, isto é, as fronteiras "screw"- "fan" e "screw"-ferro encontram-se com uma tangente comum, isto é,

$$(dH/dT)_{\text{screw-ferro}} = (dH/dT)_{\text{screw-fan}} \quad (13)$$

Como essas transições de fase são todas de primeira ordem, é fácil concluir a partir da equação de Clausius-Clapeyron que a relação acima somente será satisfeita se a fronteira ferro-"fan" tivesse características de uma linha de transições de fase de segunda ordem. Esse fato apresenta um aspecto conflitante com a geometria esperada para um ponto triplo ordinário. O traçado sugerido na figura 4 para estas fronteiras, na região do ponto triplo, contraria os resultados experimentais para a fronteira ferro-"fan" que é inequivocamente uma linha de transições de primeira ordem.

O diagrama $H_b \times T$ esperado próximo do ponto triplo deve apresentar a geometria mostrada na figura 7, onde salientamos a diferença entre os coeficientes angulares de cada linha de coexistência das fases próxima ao ponto triplo.

Figura 7. Geometria esperada para as fronteiras de fase próximas do ponto triplo ferro-screw-fan no plano $H_b \times T$, para o MnP.

Na configuração em que o campo é aplicado ao longo do eixo a , discutimos no Capítulo I as diversas alternativas possíveis para a ordem das transições entre as fases "cone", "fan" e ferromagnética, próximas do ponto "triplo" inferior. Shapira et al./¹²/ observaram que as transições entre as fases moduladas e a fase ferromagnética são de primeira ordem. No caso da transição entre as duas fases moduladas ser de primeira ordem, teríamos uma situação análoga a discutida anteriormente para $H//b$

e o comportamento esperado para as fronteiras próximas ao ponto triplo está esquematizado na figura 8. O diagrama de fase $H_a \times T$, obtido em /12/, detalhando a região do ponto triplo inferior (figura 9), sugere, no entanto, que o ângulo delimitado pela fase ferro é muito próximo de 180^0 no ponto triplo. Se a linha de coexistência das fases "cone"- "fan" for caracterizada por transições de segunda ordem, as fronteiras que separam as fases moduladas da fase ferromagnética encontram-se de modo tal que a derivada é contínua no ponto triplo. Isso pode ser facilmente verificado uma vez que, neste caso, $M_{\text{cone}} = M_{\text{fan}}$ e $S_{\text{cone}} = S_{\text{fan}}$ sobre a fronteira e, da equação de Clausius-Clapeyron para as fronteiras "cone"-ferro e "fan"-ferro, temos:

$$(dH/dT)_{\text{ferro-cone}} = (dH/dT)_{\text{ferro-fan}} \quad (14)$$

Figura 8. Geometria esperada para as fronteiras de fase próximas do ponto triplo ferro-"cone"- "fan" no plano $H_a \times T$, para o caso da transição "cone"- "fan" ser de primeira ordem.

Figura 9. Diagrama de fase obtido da referência /9/ detalhando a região do ponto "triplo" inferior com $H//a$.

Figura 10. Diagrama de fase esperado para a região de cruzamento das três fronteiras de fase no caso da transição "cone"- "fan" ser de segunda ordem.

Assim, teríamos a configuração entre as fronteiras conforme esquematizada na figura 10. Neste caso, o ponto de cruzamento das linhas seria um Ponto Crítico Terminal, caracterizado pelo término de uma linha de transição de fase de segunda ordem numa linha contínua de transições de primeira ordem.

Esta última hipótese é consistente, portanto, com os dados obtidos em /12/ (figura 9) para esta região do diagrama de fase.

III. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

III.1- MEDIDAS DE SUSCETIBILIDADE AC

A suscetibilidade magnética foi medida pelo método de mútua indutância, utilizando-se uma ponte de corrente alternada do tipo de Hartshorn/^{15/}. O procedimento para realizar as medidas de suscetibilidade AC e a instrumentação utilizada são os mesmos que os descritos por Paduan/^{16/} e Bindilatti/^{17/}.

A figura 11 apresenta um esquema da ponte de indutância utilizada em nossas medidas. A amostra (S) fica posicionada no centro dos enrolamentos do primário e secundário (bobinas de prova) com mútua indutância M_1 . O secundário constitui-se de duas bobinas enroladas em oposição, de tal forma que a indutância mútua do conjunto de bobinas do secundário seja nula. Nesta ponte, o secundário encontra-se ligado em série com uma indutância mútua variável (M_2) e um potenciômetro variável (R). Um gerador de sinal, ligado ao primário, excita a amostra com uma tensão de amplitude e frequência bem definidas. O sinal de referência é fornecido por um Lock-in, modelo 5204 da Princeton Applied Research. Nas medidas de suscetibilidade utilizamos um campo de modulação no primário com amplitude de aproximadamente 1 Oe e frequência na faixa entre 10 e 2000 Hz.

Quando ocorre uma variação do campo aplicado ou uma variação na temperatura da amostra, a mútua indutância M_1 varia produzindo uma força eletromotriz no secundário. Esta tensão

induzida é proporcional à suscetibilidade da amostra. O Lock-in, funcionando também como um detetor síncrono da tensão induzida nas bobinas do secundário, recebe este sinal e possibilita a leitura das componentes em fase (0^0 de defasagem em relação ao sinal de referência) e quadratura (90^0 de defasagem) da suscetibilidade AC. Desta forma, podemos obter sua parte real, X' (proporcional à indutância mútua), e sua parte imaginária, X'' (proporcional às perdas), respectivamente.

Neste trabalho apresentaremos medidas de X' e X'' em função do campo aplicado e a temperatura fixas nas regiões em que ocorrem os pontos triplos. As medidas serão apresentadas em unidades arbitrárias, uma vez que estamos apenas interessados nos valores relativos da suscetibilidade em cada fase e nas singularidades que estas curvas apresentam.

Figura 11. Esquema da ponte de indutância utilizada nas medidas de suscetibilidade AC, obtido da referência /16/.

III.2 SUSCETIBILIDADES TERMODINÂMICAS

Uma vez entendida a técnica de medida da suscetibilidade AC, resta-nos relacioná-la com as suscetibilidades termodinâmicas isotérmica e adiabática do sistema de spins.

Uma teoria que relaciona estas grandezas é devida a Casimir e Du Pré/^{18/}, onde considera-se que ambos os sistemas de spins e rede estão separados termodinamicamente, isto é, cada um encontra-se em equilíbrio térmico, possivelmente em temperaturas diferentes, T_S e T_R . O equilíbrio térmico de todo o sistema é estabelecido pela interação spin-rede e, por simplicidade, adota-se que a temperatura da rede é igual à temperatura do banho em que se encontra a amostra.

Outra suposição é que a interação spin-rede causa um fluxo de calor do sistema de spins para a rede, proporcional à diferença entre a temperatura de ambos sistemas:

$$Q = - K (T_S - T_R), \quad (15)$$

onde K é uma constante.

Considerando que o sistema de spins encontra-se na presença de um campo magnético total da forma:

$$H = H_0 + h \exp(j\omega t), \quad (16)$$

podemos supor que numa aproximação, a magnetização e a temperatura do sistema de spins são escritas como:

$$M = M_0 + m \exp(j\omega t) \quad e \quad (17)$$

$$T = T_0 + t \exp(j\omega t). \quad (18)$$

Desta forma, escrevendo a suscetibilidade AC na notação complexa: $X_{AC} = X' - jX''$ chega-se às componentes real e imaginária iguais a:

$$X' = X_S + (X_T - X_S) / (1 + \omega^2 \tau_L^2) \quad (19)$$

$$X'' = (X_T - X_S) (\omega \tau_L) / (1 + \omega^2 \tau_L^2), \quad (20)$$

onde $\omega = 2\pi f$ é a frequência de excitação, τ_L é o tempo de relaxação spin-rede (igual a C_H/K , C_H é o calor específico a campo constante) e, X_S e X_T as suscetibilidades adiabática e isotérmica, respectivamente.

A componente X'' da suscetibilidade está relacionada com a absorção de energia pelo sistema de spins. Esta absorção de energia por segundo, por unidade de volume da amostra é igual a

$$P = -\langle M dH/dT \rangle = 1/2 \omega X''(\omega) h^2. \quad (21)$$

III.3 O SISTEMA CRIOGÊNICO.

As medidas de suscetibilidade na faixa de temperatura pretendida (30 a 75K) foram obtidas com a amostra e o conjunto de bobinas de prova (primário + secundário) mergulhados numa atmosfera de gás He. Para tanto, essas medidas foram realizadas no criostato esquematizado na figura 12. Uma descrição detalhada do sistema criogênico, instalada no Laboratório de Baixas Temperaturas do IFUSP, pode ser encontrada na literatura^{/19/}. No esquema apresentado na figura 12 fazemos uma breve descrição de suas principais características. O dewar mais externo (A) acomoda três ambientes termicamente distintos, isolados por três dewars concêntricos. O espaço reservado entre o dewar A e o dewar B é preenchido com N₂ líquido. O dewar B acomoda a bobina supercondutora imersa em hélio líquido. O "anti-dewar" C, em aço inox, separa a bobina supercondutora do espaço que acomoda o sistema de controle de temperatura. Este sistema de controle, suspenso pela haste de inox D, objetiva homogeneizar a temperatura no ambiente mais interno do sistema criogênico. Um dewar de vidro "Pirex", suspenso pela haste de inox E, acomoda o secundário (localizado na parte inferior da haste F), a amostra e os sensores de temperatura. A haste G conduz a amostra e dois sensores de temperatura (em contato térmico com a amostra) ao fundo do sistema.

Figura 12. Estação Criogênica:

- (A) Dewar de inox externo;
- (B) Dewar de inox que acomoda a bobina supercondutora;
- (C) "Anti-dewar" de aço inox que acomoda o sistema de controle de temperatura;
- (D) Haste de inox com o sistema de controle de temperatura;
- (E) Haste de inox com um dewar de vidro Pyrex em sua parte inferior;
- (F) Haste com o secundário;
- (G) Haste com a amostra e os sensores de temperatura;
- (1) Aquecedores;
- (2) Sensores resistivos de temperatura para controle;
- (3) Bobina supercondutora;
- (4) Primário;
- (5) Secundário;
- (6) Parafusos niveladores da bobina supercondutora que permitem o ajuste do alinhamento do campo aplicado com o eixo do cristal.

III.4- ORIENTAÇÃO DA AMOSTRA

A amostra de MnP utilizada em nosso experimento tem a forma de uma esfera com diâmetro de 5,2mm. Um estudo cristalográfico desta amostra por meio de difração de nêutrons/²⁰/ revelou que ela é composta de dois cristais, cujos eixos *a* estão deslocados de $0,06^\circ$. Os dados obtidos nesse estudo não permitem definir a direção de tal deslocamento em relação aos outros eixos cristalográficos.

Para obtermos o diagrama de fase com *H//b* e *H//a*, a amostra foi inicialmente orientada utilizando-se a técnica de raio-X. O método de Laue/²¹/ é a técnica mais simples, com a amostra permanecendo numa posição fixa durante toda a exposição. O aspecto essencial do aparato é ilustrado na figura 13. Um feixe colimado de raio-X é difratado pelo cristal, produzindo uma coleção de pontos, registrados num filme fotográfico colocado num plano normal ao feixe primário de raio-X. A partir de uma análise desses pontos a amostra é orientada por meio de ajustes com o suporte goniométrico.

Quando um cristal está orientado, isto é, o feixe encontra-se direcionado ao longo de um dos eixos cristalográficos, a fotografia de Laue exhibe a simetria correspondente a essa orientação.

Figura 13. Arranjo dos equipamentos utilizados para a orientação de cristais no método de Laue: 1.Feixe de raio-X; 2.Colimador; 3.Cristal; 4.Filme; 5.Suporte goniométrico.

O arranjo empregado em nosso experimento é apresentado na figura 14, onde a fotografia foi obtida com o método da reflexão. Esta etapa de orientação da amostra foi realizada no Laboratório de Cristalografia do IFUSP.

Figura 14. Posicionamento utilizado na orientação do MnP: Método de Reflexão. 1.Suporte do colimador; 2.Colimador; 3.Suporte para o filme; 4.Porta-filmes; 5.Suporte da cabeça goniométrica; 6.Cabeça goniométrica; 7.Cristal; 8.Câmara Universal.

O tempo de exposição de cada filme foi de 2 horas aplicando uma corrente de 20mA e tensão de 40kV num tubo de raio-X de molibdênio.

Após a orientação, a amostra é transferida do suporte goniométrico para o seu porta-amostra. Este porta-amostra é fixado numa haste, equipada com os sensores de temperatura (figura 12), que é introduzida no sistema criogênico.

III.5- MEDIDAS DE TEMPERATURA E CAMPO MAGNÉTICO

III.5.1- MEDIDAS DE TEMPERATURA

Foram instalados dois sensores de temperatura na haste onde é fixada a amostra de MnP, são eles:

- i. Sensor resistivo "Carbon - Glass" (CGR 1959), que opera na faixa de 10K a 100K;
- ii. Sensor resistivo de Platina (PTR), que opera na faixa de 40K a 200K.

A temperatura da amostra foi determinada utilizando-se o sensor CGR1959, colocado em contato térmico com a mesma. Este sensor foi calibrado contra um resistor de Platina "Padrão" numa experiência independente. Com as temperaturas fornecidas pelo sensor padrão e os valores correspondentes de resistência do sensor CGR1959, determinamos T em função de R, a partir da expressão semi-empírica^{/22/}:

$$B / T = \text{Log } R + (K / \text{Log } R) - A . \quad (22)$$

Os parâmetros A,B e K da expressão (22) foram obtidos resolvendo-se um sistema de equações para uma série de pequenos intervalos (variando de 1 a 7⁰K) cobrindo a região de interesse, entre 35 e 75K.

O resultado final da calibração é apresentado na figura 15 e a precisão obtida para os dados de temperatura foi de $\pm 0,2K$.

Figura 15. Curva T x R obtida para o sensor CGR 1959.

No aparato experimental, o circuito utilizado para as medidas de resistências com CGR 1959 está esquematizado na figura 16. Este circuito permite medir a resistência pelo método de quatro fios com corrente contínua. A corrente do circuito foi fixada em 1 mA e controlada com uma precisão de $1 : 10^4$, por meio da medida de tensão numa resistência padrão de $1k\Omega$. A medida de tensão no sensor CGR nos dá, portanto, o valor direto de sua resistência.

O sensor resistivo PTR foi calibrado em função do sensor CGR, do qual foram obtidos todos os dados de temperatura apresentados neste trabalho.

Figura 16. Arranjo experimental utilizado nas medidas de resistência do CGR1959. Este circuito constitui-se de uma fonte (fc) de 1/.1/.01mA, resistência padrão (rp) e dois multímetros para a leitura das tensões no sensor CGR e na resistência padrão rp.

III.5.2- CAMPO MAGNÉTICO

O campo magnético foi produzido por uma bobina supercondutora com as seguintes características :

- Campo máximo de 75 kGauss com 56A;
- Máxima varredura: 250 Gauss/s com 3V;
- Indutância de 16,7 H;
- Homogeneidade do campo: superior a $10^{-2}\%$ numa esfera com diâmetro de 1 polegada;
- Razão campo corrente: 1,338 kGauss/A na região central;
- Diâmetro útil da bobina: 2 polegadas.

A montagem dos equipamentos para a medida do campo magnético aplicado na amostra está esquematizada na figura 17. A bobina supercondutora (BSC) é alimentada por uma fonte de corrente (IGC) que permite uma varredura uniforme do campo

magnético, com velocidade ajustável. O campo magnético é determinado pela medida de tensão num resistor (R) de $1,3333\text{m}\Omega$, em série com a BSC. Com o milivoltímetro (DVM), conectado em paralelo com R, a leitura do campo pode ser feita com precisão superior a $10^{-3}\%$.

Figura 17. Montagem para a medida do campo magnético aplicado na amostra. A bobina supercondutora (BSC) é alimentada por uma fonte de corrente (IGC). A leitura do campo produzido pela bobina é feita com um milivoltímetro (DVM), conectado em paralelo com o resistor (R).

IV. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

IV.1- ALINHAMENTO DO CAMPO MAGNÉTICO COM OS EIXOS DO CRISTAL

As curvas de suscetibilidade em função do campo magnético aplicado são muito sensíveis a desvios de alinhamento desse campo em relação aos eixos **b** e **a** do MnP, principalmente quando esses desvios são na direção do eixo fácil (**c**). Assim, a determinação correta do diagrama de fase/¹²/ deve passar por um cuidadoso alinhamento do campo com os eixos **a** e **b** do cristal. De fato, na referência /1/ foi realizado um estudo da fronteira que delimita a fase "fan" e a fase paramagnética, abaixo de 120K, em função do desvio do campo no plano **bc**. Os resultados mostraram que o valor do campo de transição decresce com o ângulo de desvio do eixo **b** e, para ângulos maiores do que 4°, a transição "fan"-para deixa de ocorrer.

A orientação da amostra foi realizada em duas etapas. Inicialmente o cristal foi orientado usando a técnica de raio-X (descrita no capítulo III.4), o que possibilitou um alinhamento melhor que 1°. No entanto, ao se ajustar o porta-amostra na haste e a haste no sistema criogênico pode ocorrer um aumento da incerteza na orientação da amostra com o campo. Desta forma, numa segunda etapa foi feito um ajuste fino no alinhamento do campo aplicado após a fixação da amostra no sistema criogênico. Este ajuste foi realizado por intermédio dos parafusos niveladores do ímã supercondutor, identificados na figura 12. Por meio desses

parafusos foram efetuados pequenos desvios controlados e, para cada um desses desvios, foi obtida uma curva de suscetibilidade em função do campo e a temperatura fixa. Este foi o procedimento adotado para o alinhamento com os eixos **b** e **a**. Apresentamos nesta seção apenas as curvas para **H//a** pois, neste caso, para um determinado ângulo de desalinhamento no plano **ac** o efeito sobre as curvas de suscetibilidade é bem mais pronunciado. Também foram feitas pequenas variações de orientação no plano **bc**. As curvas de suscetibilidade, para cada desvio indicado na figura 18, são apresentadas nas figuras 19 e 20. Estes traços de **X'** foram obtidos à temperatura de 53,1K e frequência de modulação de 17Hz. Nestas curvas são observadas duas transições de fase, sendo que a primeira transição, em torno de 38kOe, corresponde à transição ferro-"cone" e a segunda, por volta de 45 kOe, corresponde à transição "cone"- "fan" . As curvas de A a E ilustram os perfis de **X'** com pequenas variações de orientação na direção do eixo **c**, para um desvio fixo na direção do eixo **b** de $0,84^\circ$. Nesta série de traços de **X'** o maior desvio corresponde a posição E com $4,43^\circ$ na direção do eixo **c**. Para esta posição a primeira transição se desloca para campos mais baixos, havendo simultaneamente uma diminuição na altura do pico. Nesta curva, a anomalia associada à segunda transição não é observada e deu lugar a um decréscimo gradual da suscetibilidade com o campo. A suscetibilidade magnética é menos sensível a desvios na direção do eixo **b** , conforme é observado nas curvas de F a H da figura 20. A curva I apresenta um traço mais "limpo". Também é aquela que maximiza o campo de transição para a fase "fan", o que é esperado quando o campo esta alinhado na direção de maior anisotropia. Esta curva corresponde, portanto, ao melhor alinhamento entre o campo e o eixo **a**.

Figura 18. Posições de orientação do campo aplicado onde foram obtidas as curvas de suscetibilidade. As posições de (A) até (E) têm o ângulo na direção do eixo b fixo em $0,84^\circ$ e variações na direção do eixo c: (A) $-0,32^\circ$; (B) $-0,08^\circ$; (C) $0,16^\circ$; (D) $2,50^\circ$; (E) $4,43^\circ$. Para as posições de (F) até (H) têm-se variações na direção de b com o ângulo fixo de $0,16^\circ$ na direção de c: (F) $0,56^\circ$; (G) $0,28^\circ$; (H) $-0,28^\circ$. Todos esses pontos são ao redor da posição (I), considerada a de melhor alinhamento do campo com o eixo a do cristal.

Figura 19. Curvas de X' obtidas no alinhamento do campo aplicado com o eixo a do cristal. A direção do campo aplicado em cada curva é apresentada na figura 18. Estes traços foram obtidos a 53,1K, com a velocidade de varredura do campo igual a 660 Oe/min.

Figura 20. Curvas de χ' obtidas para os desvios indicados na figura 18. Esses traços foram obtidos com a velocidade de varredura do campo igual a 660 Oe/min.

IV.2- CURVAS DE SUSCETIBILIDADE PARA H//B

A suscetibilidade magnética, χ' , do MnP foi medida em função do campo magnético aplicado para diferentes temperaturas na região do ponto triplo inferior (entre 35 e 55K). Nas curvas de χ' e χ'' o campo externo e de modulação estão orientados paralelamente ao eixo intermediário (b).

A figura 21 mostra as componentes em fase, χ' , e em quadratura, χ'' , para a temperatura de 39,6K. Essas medidas foram efetuadas com um campo de modulação de 20Hz. Observa-se a transição "screw"- "fan" com $\chi'_{\text{screw}} < \chi'_{\text{fan}}$. Nota-se também, um pico na suscetibilidade associado com esta transição. A curva de χ'' exibe um pico, característico de transições de primeira ordem, indicativo da absorção de energia devido ao movimento de paredes de domínios. O valor de χ'' em ambas as fases é muito pequeno comparado com χ' .

A figura 22 apresenta as curvas de χ' e χ'' , numa temperatura de 44K. Nesta temperatura podem ser observadas as transições entre as fases "screw"-ferro e ferro-"fan". A suscetibilidade maior ocorre para a fase ferromagnética. Para as duas transições a curva de perdas (χ'') apresenta um pico característico de transição de primeira ordem, sendo que o pico de absorção é maior na transição ferro-"fan". O valor da suscetibilidade χ'' é comparável nas três fases e também pequeno quando comparado a χ' .

Figura 21. Curvas de suscetibilidade X' e X'' para a temperatura de 39,6K e campo de modulação a 20Hz. A velocidade de varredura do campo para essas curvas é de 1650 Oe/min.

Figura 22. Curvas de X' e X'' exibindo as transições screw-ferro e ferro-fan para a temperatura de 44K em 20Hz (X' obtida com 1650 Oe/min e X'' com 3300 Oe/min).

Figura 23. Traços de X' obtidos para $H \parallel b$ em 1625 Hz e 6600 Oe/min. As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor evidenciar as transições.

IV.3- CURVAS DE SUSCETIBILIDADE PARA H//A

A figura 24 apresenta as curvas de suscetibilidade magnética obtidas para a frequência de 17Hz, em várias temperaturas na região do ponto triplo inferior, na configuração em que H//a. Aqui as transições de fase surgem em campos mais elevados. Na curva (a), obtida a 52,7K, a transição ferro-"cone" ocorre em 37kOe e a transição "cone"-"fan" a 46kOe. Nas regiões de descontinuidade da curva surgem os picos de suscetibilidade, sendo o pico observado na primeira transição mais acentuado. Nesta direção observa-se que $X'_{\text{cone}} > X'_{\text{ferro}} > X'_{\text{fan}}$. Com o acréscimo da temperatura, a região de campo onde a fase "cone" é observada vai diminuindo, conforme pode ser visto nas curvas de (a) a (f). Nota-se ainda a intensificação do pico correspondente à transição ferro-"cone". As curvas (f) e (g), com as temperaturas de 58,7K e 61,6K, respectivamente, mostram o desaparecimento da transição "cone"-"fan", dando lugar apenas para a transição ferro-"fan". O pico observado para esta última transição intensifica-se com o aumento da temperatura, conforme é apresentado pelas curvas (g) a (i). Com o aumento da frequência do campo de modulação para 26Hz e 200Hz, a altura do pico

observado nas curvas de χ' para a transição ferro-"cone" diminui. A anomalia observada na transição entre as duas fases moduladas não se altera com a frequência.

Figura 24. Curvas de suscetibilidade magnética para H//a na região de ponto triplo inferior com um campo de modulação de 17Hz. A velocidade de varredura do campo é de 660 Oe/min. Nessas curvas são observadas as transições ferro-"cone", "cone"-fan e ferro-fan. As curvas de (a) a (f) foram deslocadas ao longo do eixo vertical para evidenciar melhor as transições. Nas curvas de (g) a (i) a escala foi reduzida por um fator 2.

A figura 25 mostra as curvas de χ'' obtidas na região do ponto triplo. Comparando as perdas entre as transições ferro-"cone" e "cone"- "fan", nota-se que a absorção é maior na primeira e que aumenta com o acréscimo de temperatura. A absorção na transição da fase "cone" para a fase "fan" não apresenta essa dependência com a temperatura. O valor de χ'' é comparável nas três fases e é muito menor comparado com os valores de χ' . A partir de 59,0K não se observa a anomalia relativa à transição "cone"- "fan", apenas um intenso pico correspondente à transição entre as fases ferro e "fan" é evidente. As curvas de χ'' confirmam a ordem das transições ferro-"cone" e ferro-"fan" como sendo de primeira ordem.

Foi observado que a intensidade do pico em χ' e χ'' nas transições para a fase "fan" ("cone"- "fan" e ferro-"fan") dependem da velocidade de varredura do campo e da frequência em que é medida a suscetibilidade. Este fato pode estar relacionado com as observações realizadas, recentemente, por Becerra et al./23/ com o campo aplicado ao longo da direção b.

Todos os dados de suscetibilidade AC para H//a apresentados foram obtidos com uma velocidade de varredura de campo de 660 Oe/min.

Figura 25. Curvas de χ'' para H//a seccionando a região de interesse em várias temperaturas. A frequência de modulação é a mesma das curvas de χ' da figura 24. A velocidade de varredura para esses traços é de 660 Oe/min. As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor evidenciar as transições.

IV.4- CORREÇÕES DE DESMAGNETIZAÇÃO

Nos experimentos envolvendo medidas de campos magnéticos deve-se sempre distinguir entre o campo magnético aplicado (campo externo), H_0 (H_b ou H_a), e o campo magnético interno no material H . Para se converter o campo aplicado no campo interno deve-se aplicar a correção de desmagnetização a partir da relação

$$H = H_0 - N M, \quad (23)$$

onde M é a magnetização do material na direção de aplicação do campo e N o fator desmagnetizante. Para uma amostra esférica este fator é igual a $4\pi/3 \simeq 4,2$. Portanto, as correções de desmagnetização, para os campos aplicados na amostra estudada, seguem a equação

$$H = H_0 - 4,2 M. \quad (24)$$

Considerando-se uma transição de fase de primeira ordem, iniciando-se na fase A num campo aplicado H_{0A} onde a magnetização é M_A e terminando-se numa fase B num campo H_{0B} e magnetização M_B , podemos escrever para o campo interno:

$$H = H_{0A} - N M_A \text{ e} \quad (25)$$

$$H = H_{0B} - N M_B. \quad (26)$$

A transição ocorrerá, portanto, num intervalo de campo aplicado igual ao fator desmagnetizante, multiplicado pela diferença de magnetização entre as fases, isto é,

$$H_{0B} - H_{0A} = \Delta H_0 = N \Delta M. \quad (27)$$

Neste intervalo de campo aplicado a amostra encontra-se num estado onde coexistem as fases A e B, simultaneamente.

Com o campo externo aplicado paralelo ao eixo b os dados encontrados foram corrigidos usando as curvas de magnetização medidas por Komatsubara et al.^{/8/}. A figura 26 mostra uma curva de suscetibilidade, χ' , para a temperatura de 32,9K onde o critério adotado para obter os campos externos inicial e final da transição são apresentados. Esta curva de suscetibilidade está esquematizada na figura 27 em função do campo interno, após as correções de desmagnetização nos campos aplicados h_1 e h_2 , utilizando-se a expressão (24). A rigor os campos corrigidos deveriam coincidir, entretanto, devido as incertezas envolvidas na determinação de h_1 e h_2 pelo critério citado e a incerteza que envolve as medidas de magnetização utilizadas, ocorre uma ligeira diferença nesses campos da ordem de 10^2 gauss. Como critério para a escolha do campo interno da amostra na transição adotamos a média entre os campos corrigidos. Este critério foi usado para todas as curvas de suscetibilidade obtidas com $H//b$.

Para a configuração em que o campo é aplicado ao longo do eixo duro, os dados de magnetização existentes não permitem efetuar a correção em toda a faixa de temperatura de interesse, no entanto, fizemos uma estimativa dessa correção utilizando-se as curvas de magnetização existentes. Analisando-se a expressão (23) pode-se concluir que a correção de desmagnetização é uma fração NM/H_0 do campo aplicado. As curvas de magnetização, obtidas por Huber e Ridgley^{/2/} e Komatsubara et al.^{/8/}, em 4,2K, 47,5K e 77,0K para $H//a$ levam a correções de 2,8 , 3,3 e 2,8% de H_0 , respectivamente, portanto, estima-se que as correções envolvidas são menores que 3,5% para todos os campos críticos, obtidos para esta configuração de campo aplicado.

Figura 26. Curva de X' obtida a 32,9K ilustrando a transição screw-fan e o critério adotado para a escolha dos campos aplicados inicial h_1 e final h_2 . Os valores encontrados para esses campos são 3,97kOe e 4,49 kOe, respectivamente, fornecendo um intervalo de campo na transição de 0,52kOe.

Figura 27. Curva de X' da figura 26 após a correção de desmagnetização. Os valores de campo interno da amostra foram $h_1' = 3,81 \text{ kOe}$ e $h_2' = 3,91 \text{ kOe}$. Considerando a precisão na leitura do campo (igual a 50 Oe) esses resultados são consistentes com o esperado. O intervalo de campo se reduz consideravelmente e o campo onde ocorre a transição define-se com maior precisão. O campo interno da amostra na transição, para esta temperatura, é adotado como a média entre os campos corrigidos (h_M).

V. D I S C U S S Ã O

V.1- CURVAS DE SUSCETIBILIDADE AC PARA H//B

A partir das curvas de X' , obtidas em função de H_b e T , podemos evidenciar os seguintes comportamentos na vizinhança do ponto triplo inferior:

1. A suscetibilidade X' na fase "screw" é independente de H_b e T na região estudada;
2. Na fase ferromagnética X' é constante, sendo $X'_{\text{ferro}} > X'_{\text{screw}}$;
3. Na fase "fan", X' decresce com o aumento do campo aplicado;
4. Em toda região de temperatura estuda observamos que $X'_{\text{screw}} < X'_{\text{fan}} < X'_{\text{ferro}}$;
5. Os valores encontrados para os intervalos de campo ΔH_b (equação 27), nos quais a amostra encontra-se num estado onde coexistem duas fases simultaneamente, são da ordem de 0,50kOe na transição "screw"- "fan" e de 0,30kOe nas transições "screw"-ferro e ferro-"fan".

Todos esses resultados são consistentes com os dados de magnetização, em função de H_b e T , existentes na literatura para esta configuração de campo. As curvas de magnetização apresentadas por Komatsubara et al./8/ mostram uma variação

linear de M com o aumento do campo aplicado nas fases "screw" e ferro, implicando numa razão M/H ($= X'$) constante para cada fase. Na fase "fan" os traços de magnetização mostram a diminuição desta razão com o acréscimo do campo aplicado. De uma forma geral, as curvas de magnetização, obtidas em /8/, mostram que a relação M/H , obtida para cada uma das fases, é consistente com as suscetibilidades por nós medidas nessas mesmas fases. Neste trabalho também é utilizada uma amostra esférica e as larguras de campo ΔH_p para as transições "screw"- "fan" e ferro- "fan", obtidas a partir dos dados de magnetização, são da ordem de 0,5kOe e 0,3kOe, respectivamente. Para a transição "screw"-ferro estimamos, a partir do único dado disponível, uma largura de 0,2kOe. As nossas larguras são, portanto, consistentes com as obtidas por Komatsubara et al./8/.

A suscetibilidade X' para $H//b$ foi medida a 20, 200 e 1625 Hz. A 20 Hz também foram efetuadas medidas de X'' . As observações feitas para o comportamento destas curvas nas transições podem ser assim resumidas:

- a. Na frequência mais baixa observou-se nas curvas de X' picos associados às transições entre as fases "screw"- "fan" e ferro- "fan";
- b. Na frequência mais baixa, o pico em X' não é observado na transição da fase "screw" para a fase ferro, conforme pode ser visto na figura 22;
- c. Na frequência mais alta os picos observados nas transições para a fase "fan" são suprimidos;
- d. Nas curvas de X'' notamos picos agudos nas transições para a fase "fan". Uma pequena absorção é observada na transição "screw"-ferro, conforme pode ser visto na figura 22.

As transições da fase ferromagnética para as fases moduladas são necessariamente de primeira ordem, pois existe uma descontinuidade no vetor de propagação entre a fase ferromagnética ($q = 0$) e as fases moduladas ($q \neq 0$)/^{25/}. Desta forma, os picos encontrados em X'' podem ser entendidos como oriundos do mecanismo de absorção, devido aos movimentos de paredes de domínios na região de coexistência das fases. O mesmo comentário se aplica à transição "screw"- "fan". Com o aumento da frequência esses domínios não conseguem acompanhar as variações do campo, o que acarreta uma menor absorção. Os picos em X'' persistem, porém, são fortemente atenuados/^{23/}. Recentemente, **Becerra et al.**/^{23/} mostraram que o comportamento das curvas de suscetibilidade em fase, X' , nas transições para a fase "fan" e dentro desta fase, são fortemente dependentes da velocidade de varredura do campo, dH/dt , e da frequência w . Especificamente, a altura do pico em X' nas transições "screw"- "fan" e ferro- "fan" é mais intenso quanto maior a velocidade de varredura do campo aplicado na amostra. Esse comportamento está associado a existência de uma histerese no campo de transição para a fase "fan". Quando $dH/dt \gg hw$, onde h é a amplitude do campo de modulação, os picos são observados nas transições em X' . Quando a frequência é alta essa relação não é satisfeita e os picos não são observados. O desaparecimento dos picos nas curvas de X' com maior frequência (1625Hz) decorre, portanto, desses fatos.

As transições da fase ferromagnética para as fases moduladas são necessariamente de primeira ordem, pois existe uma descontinuidade no vetor de propagação entre a fase ferromagnética ($q = 0$) e as fases moduladas ($q \neq 0$)/^{25/}. Desta forma, os picos encontrados em X'' podem ser entendidos como oriundos do mecanismo de absorção, devido aos movimentos de paredes de domínios na região de coexistência das fases. O mesmo comentário se aplica à transição "screw"- "fan". Com o aumento da frequência esses domínios não conseguem acompanhar as variações do campo, o que acarreta uma menor absorção. Os picos em X'' persistem, porém, são fortemente atenuados/^{23/}. Recentemente, **Becerra et al.**/^{23/} mostraram que o comportamento das curvas de suscetibilidade em fase, X' , nas transições para a fase "fan" e dentro desta fase, são fortemente dependentes da velocidade de varredura do campo, dH/dt , e da frequência w . Especificamente, a altura do pico em X' nas transições "screw"- "fan" e ferro- "fan" é mais intenso quanto maior a velocidade de varredura do campo aplicado na amostra. Esse comportamento está associado a existência de uma histerese no campo de transição para a fase "fan". Quando $dH/dt \gg hw$, onde h é a amplitude do campo de modulação, os picos são observados nas transições em X' . Quando a frequência é alta essa relação não é satisfeita e os picos não são observados. O desaparecimento dos picos nas curvas de X' com maior frequência (1625Hz) decorre, portanto, desses fatos.

V.2- DIAGRAMA DE FASE PARA H//B

O diagrama de fase, obtido a partir dos campos de transição nas curvas de suscetibilidade χ' , é apresentado na figura 28. No levantamento deste diagrama utilizamos o conjunto de dados obtidos a 1625Hz que foi aquele que abrangeu a maior faixa de temperatura e em que houve um maior cuidado na estabilização de temperatura. Neste diagrama, $H_p \times T$, estão incluídas as correções de desmagnetização aplicadas ao campo externo, conforme foi descrito no capítulo IV.4.

As seguintes características são evidenciadas para esse diagrama:

- As linhas de coexistência de fases formam entre si três ângulos adjacentes menores que 180° no ponto triplo;
- Os coeficientes angulares encontrados no ponto triplo inferior para as linhas "screw"-fan, "screw"-ferro e ferro-"fan" são iguais a -1930Oe/K , -8030Oe/K e 1820Oe/K , respectivamente;
- Extrapolando-se a fronteira das fases "screw"-ferro para $H \rightarrow 0$, chegou-se a um valor de $T_\alpha = (45,1 \pm 0,2)\text{K}$;
- Para a temperatura e campo interno da amostra no ponto triplo inferior, T_t e H_t , encontramos os valores $(43,3 \pm 0,2)\text{K}$ e $(2,45 \pm 0,02)\text{kOe}$, respectivamente.

Figura 28. Diagrama de fase do MnP obtido com o campo paralelo ao eixo b.

O resultado encontrado para H_t está em bom acordo com o valor obtido por Ishizaki et al./10/, igual a 2,48kOe. Os valores de T_∞ e T_t , encontrados a partir do diagrama de fase, encontram-se abaixo dos valores citados na referência /10/ que são de 47K e 45,4K, respectivamente.

Um parâmetro importante que caracteriza tanto a pureza da amostra como o seu grau de defeitos é a Razão de Resistividade Residual (R.R.R.), definida como a razão entre as resistividades elétricas a 273K e 4,2K ($R.R.R. = \rho(273K)/\rho(4,2K)$). Quanto maior o valor da R.R.R. maior será o grau de pureza e/ou menor o nível de defeitos. Em (3) é mostrado que no MnP T_∞ aumenta com a R.R.R. chegando a um valor máximo de 53K. Posteriormente, estudaram/26/ a dependência das fronteiras de fase "screw"-ferro, "screw"-fan e ferro-fan com a variação da R.R.R. e mostraram que estas fronteiras deslocam-se para temperaturas mais altas, quanto maior o valor da R.R.R. da amostra. Portanto, as discrepâncias entre os valores de T_∞ e T_t obtidos do diagrama da figura 28 e da literatura são decorrentes de experiência realizadas com amostras diferentes. Os valores para T_∞ encontrados na literatura estão entre 45 e 53K.

O diagrama de fase apresentado em /10/, e mostrado na figura 4, sugere que as curvas de coexistência das fases "screw"-fan e "screw"-ferro têm derivadas contínuas no ponto triplo, isto é, a relação $dH/dT_{\text{screw-fan}} = dH/dT_{\text{screw-ferro}}$ é válida. A geometria do ponto triplo por nós obtida, ao contrário do sugerido em /10/, é consistente com a geometria esperada para as fronteiras de fase próximas a um ponto triplo ordinário, onde três linhas de primeira ordem se encontram.

V.3- CURVAS DE SUSCETIBILIDADE AC PARA H//A

A suscetibilidade com o campo aplicado ao longo do eixo **a** foi medida a uma frequência de 17Hz e 200Hz e em temperaturas maiores que T_{α} . Na região próxima do ponto triplo inferior podemos estabelecer as seguintes características:

1. Na fase ferromagnética X' é independente de H_a e T;
2. Na fase "cone" X' independe de T e cresce ligeiramente com H. Se a amostra estiver desorientada da direção do eixo **a** esse crescimento pode se tornar mais acentuado (ver curvas B e C na figura 19);
3. X'_{cone} é ligeiramente superior a suscetibilidade na fase ferromagnética;
4. Na transição da fase "cone" para a fase "fan", X' cai rapidamente e estabiliza-se na fase "fan" com a $X'_{\text{fan}} < X'_{\text{ferro}}$. A desigualdade entre as suscetibilidades se mantém independente da temperatura;
5. Os valores encontrados para os intervalos de campo ΔH_a em que coexistem as fases ferro-"cone" e ferro-"fan" são 0,33kOe e 0,30kOe, respectivamente;
6. A anomalia associada à transição "cone"-"fan" tem características da singularidade que ocorre em transições de segunda ordem (anomalia do tipo λ), como por exemplo a observada na transição "fan"-para em campos bem mais elevados (ver Apêndice).

V.3- CURVAS DE SUSCETIBILIDADE AC PARA H//A

A suscetibilidade com o campo aplicado ao longo do eixo **a** foi medida a uma frequência de 17Hz e 200Hz e em temperaturas maiores que T_{α} . Na região próxima do ponto triplo inferior podemos estabelecer as seguintes características:

1. Na fase ferromagnética X' é independente de H_a e T;
2. Na fase "cone" X' independe de T e cresce ligeiramente com H. Se a amostra estiver desorientada da direção do eixo **a** esse crescimento pode se tornar mais acentuado (ver curvas B e C na figura 19);
3. X'_{cone} é ligeiramente superior a suscetibilidade na fase ferromagnética;
4. Na transição da fase "cone" para a fase "fan", X' cai rapidamente e estabiliza-se na fase "fan" com a $X'_{\text{fan}} < X'_{\text{ferro}}$. A desigualdade entre as suscetibilidades se mantém independente da temperatura;
5. Os valores encontrados para os intervalos de campo ΔH_a em que coexistem as fases ferro-"cone" e ferro-"fan" são 0,33kOe e 0,30kOe, respectivamente;
6. A anomalia associada à transição "cone"-"fan" tem características da singularidade que ocorre em transições de segunda ordem (anomalia do tipo λ), como por exemplo a observada na transição "fan"-para em campos bem mais elevados (ver Apêndice).

Também observamos que a suscetibilidade da fase "fan" decresce com o aumento do campo aplicado.

Os dados disponíveis na literatura^{/2,10/} para a magnetização com $H//a$ se restringem às temperaturas de 4,2K , 47K e 77K e a campos inferiores a 20kOe. Os resultados indicam que X'_{ferro} é constante e X'_{cone} varia muito pouco e que são consistentes com as relações M/H obtidas dos dados de magnetização abaixo de 20kOe.

O comportamento por nós observado nas curvas de suscetibilidade concordam qualitativamente com os traços de suscetibilidade apresentados por Shapira et al.^{/12/} para esta mesma configuração de campo aplicado. Neste trabalho, entretanto, é mostrado que a suscetibilidade na fase ferromagnética e na fase "cone" decresce ligeiramente com o aumento do campo. Atribuimos esse fato a pequenas diferenças de alinhamento no caso do trabalho citado.

Nas transições para as fases moduladas observam-se picos nas curvas de X' e X'' , conforme podem ser vistos nas figuras 24 e 25. Este mesmo comportamento foi observado para as curvas obtidas em 200Hz. Observa-se um aumento na altura dos picos de X' e X'' com o aumento da temperatura. Na transição "cone"- "fan" observamos em X' uma anomalia do tipo λ cuja forma não se altera com a temperatura. Em X'' foi observada uma pequena absorção. Foi observado também que a intensidade da absorção diminui com o aumento da velocidade de varredura do campo^{/27/}.

Os picos encontrados nas curvas de suscetibilidade em quadratura para as transições ferro-"cone" e ferro-"fan" são característicos de transições de primeira ordem. Num trabalho recente de Becerra et al.^{/24/} (APÊNDICE) concluíram, a partir do comportamento de X' e X'' , que a transição "cone"- "fan" é de segunda ordem por toda a extensão da fronteira que separa essas

fases. A fronteira constitui-se então por uma linha de pontos críticos que termina num Ponto Crítico Terminal na fronteira para a fase ferromagnética.

V.4- DIAGRAMA DE FASE PARA H//A

O diagrama de fase, obtido a partir das curvas de suscetibilidade AC em 17Hz e 200Hz, é apresentado na figura 29. Neste diagrama não foram feitas as correções devido ao campo de desmagnetização pelo fato de não existirem dados de magnetização disponíveis com a precisão desejada. Estimamos que as correções nos campos sejam da ordem de 2 a 3,5% (vide seção IV.4) e que elas não afetam a geometria das fronteiras de fase apresentadas na figura. Neste diagrama podemos evidenciar as seguintes características:

- a. As linhas de coexistência das fases ferro-"cone" e ferro-"fan" encontram-se no ponto triplo formando uma fronteira entre a fase ferro e as fases moduladas, cuja derivada é contínua na sua extensão;
- b. A fronteira "cone"-"fan" encontra a fronteira ferro-"fan" formando um ângulo. Os coeficientes angulares das fronteiras "cone"-"fan" e ferro-"fan" são iguais a -4100e/K e 2480e/K , respectivamente, no ponto triplo;
- c. Para a temperatura T_t e campo H_t do ponto triplo encontramos os valores $(59,1 \pm 0,3)\text{K}$ e $(43,0 \pm 0,2)\text{kOe}$, respectivamente.

Figura 29. Diagrama de fase do MnP obtido com o campo paralelo ao eixo a.

A transição ferro-"cone" foi observada em curvas até uma temperatura de 45,3K, o que indica que a temperatura T_{α} é inferior a este valor. O limite superior obtido para T_{α} , corresponde à menor temperatura em que foram obtidas as curvas para $H//a$, e é consistente com o valor de T_{α} encontrado para $H//b$. Os valores T_t e H_t por nós obtidos estão em acordo com os dados fornecidos pela referência /12/ (60K e 41kOe, respectivamente).

O comportamento por nós observado para as fronteiras de fase próximas ao ponto triplo, com $H//a$, é consistente com o anteriormente observado por Shapira et al./12/. Entretanto os nossos resultados envolveram um número maior de pontos experimentais, o que permitiu um melhor detalhamento da região. O fato da fase ferromagnética estar separada das fases moduladas por uma fronteira cuja derivada é contínua (dentro da precisão de nossos dados) no ponto triplo, indica, de acordo com a equação de Clausius-Clapeyron, que $S_{\text{cone}} = S_{\text{fan}}$ e $M_{\text{cone}} = M_{\text{fan}}$, ou seja, que a transição entre as fases moduladas é de segunda ordem. Esse resultado foi corroborado num trabalho recente (ver Apêndice) com o estudo do comportamento de X' e X'' ao longo das fronteiras de fase.

VI. C O N C L U S Ã O

Por meio de medidas de X'_{ac} x T a temperatura constante foram detalhadas as regiões dos pontos triplos inferiores de um cristal de MnP. Os resultados obtidos permitiram esclarecer a forma com que as fronteiras de fase encontram-se nesses pontos.

Para a configuração em que o campo é paralelo ao eixo cristalográfico b (eixo intermediário) o diagrama determinado é consistente com o esperado. Este ponto tem características de um ponto triplo ordinário, onde três linhas de transição de fase de primeira ordem se encontram formando três ângulos adjacentes menores que 180° .

Com o campo aplicado ao longo do eixo a , o diagrama obtido corrobora o diagrama encontrado na literatura (apresentado na figura 12). O ponto onde as duas fases moduladas e a fase ferromagnética se encontram possui características distintas do ponto triplo observado para $H//b$. Os dados obtidos indicam que a linha de transição "cone"- "fan" é de segunda ordem terminando na fronteira com a fase ferromagnética em um ponto crítico terminal.

APPENDICE

On the ferro-cone-fan magnetic transitions in MnP

C. C. Becerra, N. F. Oliveira, Jr., and A. C. Migliano

Instituto de Física da Universidade de São Paulo, C. P. 20516, São Paulo, S.P., Brazil

By measurements of ac susceptibility we have studied the phase boundaries on MnP in the vicinity of the point where the ferromagnetic, the cone, and the fan phases meet. The present data are consistent with the assignment of second order to the cone-fan transition line. This line, then, ends at a critical end point on the ferromagnetic boundary.

I. INTRODUCTION

MnP is a compound of orthorhombic structure ($a > b > c$) which has drawn a considerable amount of attention in the past years, because of the variety of ordered phases and phase transitions it shows, and because it is the only magnetic system known to exhibit a Lifshitz point.¹⁻³ At zero magnetic field ($H = 0$), MnP orders ferromagnetically at 291 K, and the ferromagnetic phase turns into a screw phase at 46 K. Reference 3 is a study of the magnetic phase transitions for H applied along the hard magnetic axis (the a axis). Figure 1 is a sketch of this phase diagram. Similar to the well-studied case of H parallel to b (the intermediate axis),² the phase diagram for $H \parallel a$ shows three ordered phases: a ferromagnetic phase (labeled F in the figure) and two other phases which in Ref. 3 were tentatively identified as a cone and fan phases (in the figure labeled as C and f, respectively). The cone phase is the result of the tipping of the spins from the $H = 0$ screw arrangement toward the a axis, caused by the applied field. The fan phase occurs because of the anisotropy in the b - c plane. That is, because b is a harder magnetic axis than c , the cone is elliptical, and the amplitude of the oscillating b component of the magnetization, m_b , collapses before m_c . The cone phase, thus, has $m_c \neq m_b \neq 0$, the fan phase has only $m_c \neq 0$, and the cone-fan transition occurs at the field where m_b goes to zero. Although this description is tentative in the sense that it has not yet been confirmed by neutron diffraction, it follows the predictions of calculations performed by Kitano and Nagamiya⁴ for a similar situation.

The order of the cone-fan boundary as well as the nature

FIG. 1. Magnetic phase diagram of MnP for $H \parallel a$. The symbols F, C, f, and P stand for ferromagnetic, cone, fan, and paramagnetic, respectively.

of the triple point where the three ordered phases coexist could not be determined from the work described in Ref. 3. There, the data indicated a second-order transition below 15 K. As the temperature increased toward the triple point, however, a small peak developed in the quadrature component of the ac susceptibility, indicating a loss mechanism that could be attributed to a weakly first-order transition (meaning a small but abrupt discontinuity of m_b). In this paper we report on a new experimental study of the in-phase (χ') and the out-of-phase (χ'') components of the ac susceptibility along the boundaries near this triple point. We find the present data to be consistent with the assignment of second order to the cone-fan line. The triple point is, then, a critical end point.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The ac susceptibility was measured with a mutual inductance bridge⁵ operating at 17 Hz, and with a modulation field of about 1 Oe. The imbalance of the bridge was detected with a two-phase lock-in amplifier and both the in-phase and out-of-phase channels were recorded simultaneously. With the lock-in properly tuned, these components of the signal are proportional to χ' and χ'' , respectively. In the present measurements we exercised special care in adjusting the phase and in maintaining the proper adjustment throughout the data taking process.

The data were always taken at constant temperature, and by sweeping the field at a rate of 100 Oe/min. The field was generated by a high-homogeneity Nb-Ti superconducting solenoid and could be measured with a resolution of 10 Oe. The temperature could be stabilized to within 0.01 K and was measured with a carbon glass thermometer, corrected for the field effect, and calibrated with a precision of 0.1 K. Details of the cryostat used are described in Sec. III B 1 of Ref. 2.

The sample used was a spherical single crystal of 5 mm diameter. As will be further commented in the text, alignment between field and sample axis was very important. Our cryostat had provisions to adjust the field directions with a resolution better than 0.05°. No correction was made for the demagnetizing field.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 2 shows a trace of χ' and χ'' going through the cone-fan transition at a temperature near the triple point. A λ peak is observed in χ' and a small peak is seen in χ'' . This

FIG. 2. Susceptibility traces for a cone-fan transition. The inset shows the location of the transition in the phase diagram.

result was found to be very sensitive to the alignment between $\mathbf{H}$ and the sample axis. The λ peak occurred only for good alignment. A misalignment of 1° was enough to make it disappear completely, with the transition being marked by a drop in χ' . In fact this effect was used to monitor the alignment procedure, and we believe that, for all the data taken, the deviations were below 0.1° . For the small peak in χ'' , first we made sure it was not due to an influence of the inphase signal on the out-of-phase channel. For this purpose we produced an inductive imbalance of the bridge larger than the total drop of χ' and verified that χ'' did not change. In addition, we verified that this small peak was not very sensitive to small misalignments.

The general shape of χ' is typical of a second-order transition. In this case, the anomaly in χ'' should not be attributed to a discontinuity in the order parameter, but to some other causes. To further investigate this point, we compare these traces to similar measurements for two other transitions, one surely of first order and another surely of second order, obtained exactly under the same conditions. We chose the ferro-fan and the fan-para transitions for which the assignment of the order could be unambiguously made from magnetization, magnetostriction, and susceptibility measurements.³ Figure 3 shows traces of χ' and χ'' for the ferro-fan transition, which is of first order. Two very large and

FIG. 3. Susceptibility traces for the first-order ferro-fan transition. The inset shows the position in the phase diagram.

FIG. 4. Susceptibility traces for the second-order fan-para transition. The inset shows the position in the phase diagram.

similar peaks were observed. Figure 4 shows χ' and χ'' for the fan-para transition, which is of second order. A λ peak is observed in χ' and again a small anomaly is seen in χ'' , very similar to the one observed in Figure 2. Note that, although in Figs. 2–4 χ' and χ'' are presented in arbitrary units, the gain of the amplifiers were carefully adjusted so that the units are the same in all three figures (note also that in Fig. 3 the scale is about ten times those of Figs. 2 and 4). A direct comparison of the three figures shows that the data for the cone-fan transition is consistent with second order. The anomalies of χ' in Figs. 2 and 4 are similar and typical of second order. The small and quite similar anomalies in χ'' , observed also in both figures, must be due to some effect other than the discontinuity of the order parameter, because in Fig. 4 this is certainly not the case. On the other hand, Fig. 3 shows the dramatic effect that a magnetization jump has on χ'' .

The assignment of second order to the cone-fan line has a direct consequence. Because the boundary to the ferromagnetic phase is always of first order³ the cone-fan line has to end in a critical end point, and the derivative of the ferromagnetic line has to be continuous at this point. This follows from the Clausius–Clapeyron equation. If M and S are the magnetization and entropy of the C, f and F phases we can write

FIG. 5. Magnetic phase boundaries near the lower triple point. The inset shows the area of the phase diagram that corresponds to the figure.

$$\left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{F,f} = (S_f - S_F)/(M_F - M_f)$$

and

$$\left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{F,C} = (S_C - S_F)/(M_F - M_C).$$

Since $S_C = S_f$ and $M_C = M_f$ at the transition (second order), then $(dH_c/dT)_{F,f} = (dH_c/dT)_{F,C}$. To check on this point we plotted the boundaries in the vicinity of the triple point as obtained from the peaks in χ' . The result is seen in Fig. 5. In that figure, the F-C boundary curves downwards as the temperature increases towards the triple point, and

goes into the F-f line without any apparent slope discontinuity.

In conclusion, the present data support an assignment of second order to the cone-fan transition. We found also that the characteristics described in Fig. 2 are valid throughout the entire boundary (we have traces down to 4.2 K), which is then a line of critical points ending at a critical end point.

¹C. C. Becerra, Y. Shapira, N. F. Oliveira, Jr., and T. S. Chang, Phys. Rev. Lett. **44**, 1962 (1980).

²Y. Shapira, C. C. Becerra, N. F. Oliveira, Jr., and T. S. Chang, Phys. Rev. B **24**, 2780 (1981).

³Y. Shapira, N. F. Oliveira, Jr., C. C. Becerra, and S. Foner, Phys. Rev. B **29**, 361 (1984).

⁴Y. Kitano and T. Nagamiya, Prog. Theor. Phys. **31**, 1 (1964).

⁵E. Maxwell, Rev. Sci. Instrum. **36**, 553 (1965).

BIBLIOGRAFIA

1. Y. Shapira, C.C. Becerra, N.F. Oliveira, Jr., and T.S. Chang,
Phys. Rev. B 24, 2780 (1981).
2. E.E. Huber, Jr., D.H. Ridgley,
Phys. Rev. 135, A1033 (1964).
3. Akio Takase and Tadao Kasuya,
J. Phys. Soc. Jpn. 48, 430 (1980).
4. J.B. Forsyth, S.J. Pickart, and P.J. Brown,
Proc. Phys. Soc. 88, 333 (1966).
5. G.P. Felcher,
J. Appl. Phys. 37, 1056 (1966).
6. H. Obara, Y. Endoh, Y. Yshikawa e T. Komatsubara,
J. Phys. Soc. Jpn. 49, 928 (1980).
7. R.M. Moon,
J. Appl. Phys. 53, 1956 (1982).
8. T. Komatsubara, T. Suzuki, and E. Hirahara,
J. Phys. Soc. Jpn. 28, 317 (1970).
9. Y. Ishikawa, T. Komatsubara and E. Hirahara,
Phys. Rev. Letter 23, 532 (1969).
10. A. Ishizaki, T. Komatsubara, and E. Hirahara,
Progr. Theoret. Phys. Suppl. 46, 256 (1970).

- 11.C.C.Becerra, Y.Shapira, N.F.Oliveira,Jr., and T.S.Chang,
Phys.Rev.Lett.44,1692 (1980)
- 12.Y.Shapira, N.F.Oliveira,Jr., C.C.Becerra and S.Foner.
Physical Review B29,361 (1984).
- 13.Y.Kitano and T.Nagamiya,
Prog.Theor.Phys.31,1 (1964).
- 14.H.B.Callen,
Thermodynamics,
John Wiley Sons, Inc.
- 15.D.Klerk and R.P.Hudson,
J.Research Nat.Bureau Standards 53,173 (1954).
- 16.A.Paduan Filho,
Tese de Doutorado, F.F.C.L. de Rio Claro (1973).
- 17.Valdir Bindilatti,
Tese de Doutorado, IFUSP (1988).
- 18.H.B.G.Casimir e F.K.Du Pré,
Physica 5,507 (1938).
- 19.N.F.Oliveira Jr.,
Cryogenics15,293 (1975).
N.F.Oliveira Jr. and C.J.Quadros,
J.Physics E 2,967 (1969).
- 20.R.M.Moom,
Comunicação particular.

21. B.D. Cullity,
Elements of X-Ray Diffraction,
Addison-Wesley Pub.Co. - 3⁰ Ed. (1967).
22. Guy K. White,
Experimental Techniques in Low-Temperature Physics,
Clarendon Press, Oxford - 3^a Ed. (1979).
23. C.C. Becerra, N.F. Oliveira, Jr. e Y. Shapira,
Journal de Physique, a ser publicado.
24. C.C. Becerra, N.F. Oliveira, Jr., and A.C. Cunha Migliano,
J. Applied Phys. 63, 3092 (1988).
25. K. Tajima, Y. Ishikawa and H. Obara,
J. Magnetism and Magnetic Materials 15-18, 373 (1980).
26. Akio Takase and Tadao Kasuya,
J. Phys. Soc. Jpn. 48, 484 (1980).
27. C.C. Becerra et al., a ser publicado.