UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

COMPORTAMENTO DA SUSCEPTIBILIDADE AC $\chi_{\omega}(T,H)$

NOS ANTIFERROMAGNETOS

$\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Vagner Bernal Barbeta

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física da Universidade
de São Paulo para a obtenção do
título de Mestre em Ciências.

São Paulo

1990

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Barbosa, Vagner Bernal

Comportamento da susceptibilidade AC $\chi_u(T,H)$ nos
antiferromagnetos $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ e $Mn(Br_{0.7}Cl_{0.3})_2 \cdot 4H_2O$.
São Paulo, 1990.

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^o Dr. Carlos Castilla Becerra

Unitermos: 1. Susceptibilidade AC; 2. Relaxação
magnética; 3. Expoentes críticos; 4. Antiferromagne-
tos.

USP/IF/SBI - 36/90

Aos meus pais Raul e Maria,
que sempre souberam entender
minha escolha, e que sempre me
apoiaram para que eu pudesse
realizá-la com sucesso.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer inicialmente ao Prof. Dr. Carlos Castilla Becerra pela orientação deste trabalho e pela ajuda inestimável, tanto em laboratório quanto na fase de elaboração desta dissertação;

Ao Prof. Dr. Carlos H. Westphal pelas amostras cedidas, bem como pelas importantes informações a respeito das mesmas;

Aos Profs. Drs. Nei F. Oliveira Jr. e Armando Paduan Filho pela ajuda prestada para o entendimento da estação criogênica e equipamentos eletrônicos;

Ao bolsista Hamilton J. Brumatto pela colaboração quando da realização da parte experimental deste trabalho;

Ao pessoal técnico, em especial ao Jaime e ao Walter, pela ajuda e assessoria no laboratório;

Ao Pita pela ajuda nos desenhos, e a todos que direta ou indiretamente colaboraram para que este trabalho pudesse ser realizado. A todos o meu reconhecimento e o meu agradecimento pela importante ajuda prestada.

RESUMO

Neste trabalho efetuamos um estudo do comportamento da susceptibilidade AC nos antiferromagnetos $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Fizemos medidas de susceptibilidade AC em função do campo magnético externo, para várias frequências do campo de excitação e para temperaturas entre 1.2 e 2.5 K. Através dos dados obtidos construímos os chamados "Diagramas de Argand" para as fases antiferromagnética e paramagnética destes compostos. Os dados obtidos são comparados às previsões dadas pelo modelo de Casimir-Du Pré. Observamos que na fase paramagnética o sistema é bem descrito pelo modelo, enquanto que na fase antiferromagnética isto não ocorre. Segundo previsões devido a Fisher, a susceptibilidade em função da temperatura e a campo constante possui uma contribuição adicional da forma $\chi'_{\omega}(T,H) \propto H^{Y_1} \cdot C_M(T)$, onde $C_M(T)$ é o calor específico. O nosso estudo experimental, mostrou que o expoente $Y_1 = 2.36 \pm 0.12$, valor próximo ao previsto em modelos de Ising a 2d. Finalmente, obtivemos os expoentes críticos associados ao calor específico, $\alpha = 0.107$ e $\alpha' = 0.0538$ para a amostra de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, através das medidas de susceptibilidade AC.

ABSTRACT

In this work we have studied the behavior of the AC susceptibility in the antiferromagnetic compound $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ as well as $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. We have measured the AC susceptibility as a function of the external magnetic field for several frequencies of the modulation field and for temperatures between 1.2 and 2.5 K. Using these data we have built the so called "Argand's Diagrams" for the antiferromagnetic and paramagnetic phases. Our results are compared to the predictions of Casimir-Du Pré's model. We could observe that in the paramagnetic phase the system is well described by the model, while in the antiferromagnetic phase this is not true. According to Fisher's predictions, the temperature dependence of the susceptibility at constant magnetic field, has an additional contribution of the form $\chi'_{\omega}(T,H) \propto H^{Y1} \cdot C_M(T)$, where $C_M(T)$ is the specific heat. Our experimental study has demonstrated that the exponent $Y1 = 2.36 \pm 0.12$, which is around the value predicted for a Ising's 2d model. Finally, we have obtained the critical exponents associated with the specific heat, $\alpha = 0.107$ and $\alpha' = 0.0538$, for the sample of $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, through measurements of AC susceptibility.

ÍNDICE

	pag.
Introdução	1
 Capítulo 1 - Resumo teórico	
 1.1 Materiais antiferromagnéticos	4
1.2 Comportamento da susceptibilidade magnética em uma transição de fase	9
1.3 Relaxação Magnética	
1.3.1 O fenômeno da relaxação magnética	13
1.3.2 Relações de Casimir-Du Pré	17
1.4 Características dos antiferromagnetos do tipo $\text{Mn}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	
1.4.1 Estrutura cristalina e eixos	21
1.4.2 Diagrama de Fases	23

pag.

Capítulo 2 - Método experimental

2.1 Preparação das amostras	26
2.2 Descrição da estação criogênica	27
2.3 Medida de susceptibilidade AC	29
2.4 Arranjo experimental	32
2.5 Medidas experimentais	37

Capítulo 3 - Resultados experimentais e análise

3.1 Resultados para o $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	40
3.2 Resultados para o $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	45
3.3 Análise dos resultados experimentais	
3.3.1 Relaxação magnética	52
3.3.1.a Discussão dos resultados de relaxação magnética	62
3.3.2 Dependência de χ com o campo	65
3.3.3 Determinação dos expoentes críticos α e α' ..	69

Capítulo 4 – Conclusões	72
-------------------------------	----

	pag.
Apêndices	
Apêndice A - Susceptibilidade diferencial AC	73
Apêndice B - O <i>lock-in</i>	75
Apêndice C - Interface GPIB	78
Referências	80

INTRODUÇÃO

O objetivo principal deste trabalho foi o de introduzir no Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas (L.E.S.B.T.) de modo sistemático o uso de medidas de susceptibilidade complexa AC no estudo de fenômenos de relaxação magnética e no estudo do comportamento crítico de $\chi'_{\omega}(T,H)$ nas transições de fase na presença de campos magnéticos. Embora a técnica de susceptibilidade AC esteja entre as primeiras que foram introduzidas no L.E.S.B.T. e ao longo dos anos tenha sido a principal ferramenta utilizada no Laboratório para o estudo de transições de fase, o seu potencial no estudo de fenômenos de relaxação e na obtenção de índices críticos não havia sido ainda totalmente explorada. Essa nova possibilidade foi aberta graças à introdução de um eficiente sistema de aquisição de dados, o que permitiu o processamento rápido do grande volume de dados experimentais envolvido nesses estudos. Para a caracterização deste projeto escolhemos os compostos antiferromagnéticos $MnBr_2 \cdot 4 H_2O$ e $Mn(Br_{0.7}Cl_{0.3})_2 \cdot 4 H_2O$.

No primeiro capítulo apresentamos um resumo teórico dos principais assuntos tratados na parte experimental deste trabalho. Faremos inicialmente um breve resumo sobre materiais antiferromagnéticos e mostraremos como se comporta a susceptibilidade magnética em uma transição de fase. A seguir, descreveremos o fenômeno da relaxação magnética e as chamadas relações de Casimir-Du Pré. Finalmente apresentaremos as principais características dos materiais utilizados em nossas medidas.

No segundo capítulo iremos apresentar as técnicas experimentais utilizadas para a realização do experimento. Descreveremos a estação criogênica e os tipos de medidas que foram realizadas.

No terceiro capítulo, apresentaremos os resultados obtidos experimentalmente, e a seguir faremos um estudo dos tempos de relaxação, através da construção dos "Diagramas de Argand". Apresentaremos também um estudo da dependência da susceptibilidade χ' com o campo magnético externo e finalmente, faremos uma análise para a obtenção dos expoentes críticos α e α' a partir das medidas de susceptibilidade AC.

1. RESUMO TEÓRICO

1.1 Materiais antiferromagnéticos

1.2 Comportamento da susceptibilidade magnética em uma transição de fase

1.3 Relaxação Magnética

1.3.1 O fenômeno da relaxação magnética

1.3.2 Relações de Casimir-Du Pré

1.4 Características dos antiferromagnetos do tipo $\text{Mn}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

1.4.1 Estrutura cristalina e eixos

1.4.2 Diagrama de Fases

1.1 MATERIAIS ANTIFERROMAGNÉTICOS

Em um material antiferromagnético simples, os momentos magnéticos estão ordenados em um arranjo antiparalelo. Originalmente, Néel caracterizou uma substância antiferromagnética como composta de duas sub-redes interpenetrantes, onde os spins de uma sub-rede tendem a ficar antiparalelos aos spins da outra sub-rede. Na ausência de um campo magnético externo os momentos magnéticos de cada sub-rede são iguais, de forma que o momento total é nulo. Este ordenamento antiparalelo dos momentos magnéticos desaparece acima de uma certa temperatura, chamada de temperatura de Néel (T_N). O modelo utilizado como ponto de partida para o tratamento de materiais antiferromagnéticos é a hamiltoniana de Heisenberg.

As aproximações mais simples desenvolvidas para explicar o comportamento de um antiferromagneto a partir da hamiltoniana de Heisenberg, são as chamadas aproximações de campo efetivo. A mais simples delas é a chamada aproximação de campo molecular ou de campo médio. Nela é ignorado qualquer tipo de correlação entre os momentos magnéticos, e o efeito num dado sítio dos demais momentos do cristal é descrito por um campo efetivo. Desta aproximação resulta uma boa descrição qualitativa dos fenômenos magnéticos. Contudo, ela apresenta discrepâncias entre os valores previstos e aqueles obtidos experimentalmente, notadamente no que se refere a previsões sobre a temperatura de Néel e ao comportamento crítico das grandezas termodinâmicas nas transições de fase. Em razão disto, outras aproximações (que introduzem os efeitos das correlações em maior ou menor grau) foram desenvolvidas para tentar explicar melhor estes sistemas. Exemplos desses tratamentos são: o método de Oguchi, a aproximação de acoplamento constante e o método de Bethe-Peierls-Weiss [1]. Na região de baixas temperaturas ($T \ll T_N$), o método de

ondas de spins dá uma boa descrição das propriedades do sistema. Na região acima de T_N e nas vizinhanças do ponto crítico, as técnicas de séries em altas temperaturas se constituem ainda num dos melhores tratamentos quando uma solução exata do sistema não é possível.

Para temperaturas altas, bem acima da temperatura de Néel, a susceptibilidade de um antiferromagneto é da forma:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}$$

onde C é a constante de Curie e θ é uma temperatura característica do material, denominada de temperatura de Weiss. Para compostos antiferromagnetos simples, θ é negativo.

Em geral, o comportamento da susceptibilidade de um antiferromagneto é anisotrópico, conforme está esquematizado na figura 1.1. Existe uma direção particular no cristal ao longo da qual os spins se alinham, abaixo da temperatura de Néel. Esta direção é conhecida como eixo fácil de magnetização. A susceptibilidade medida paralelamente a este eixo é menor que a medida perpendicularmente e tende a zero com a temperatura. A susceptibilidade medida perpendicularmente a este eixo é pouco sensível à temperatura, mantendo-se aproximadamente constante. A susceptibilidade qualitativamente representada na figura 1.1 corresponde ao que designamos por susceptibilidade estática (χ_0). Nesta figura colocamos que a susceptibilidade acima de T_N é isotrópica, o que é válido aproximadamente para sistemas de baixa anisotropia. Entretanto, em sistemas altamente anisotrópicos as susceptibilidades medidas em diferentes direções podem apresentar diferenças significativas, e um estudo da susceptibilidade nessa região pode ser importante para determinar as características da anisotropia.

FIG. 1.1 - Comportamento da susceptibilidade para o campo externo aplicado (a) paralelamente e (b) perpendicularmente ao eixo fácil.

Quando um campo magnético é aplicado em um antiferromagneto, este pode destruir a fase ordenada ou induzir transições de fase entre diferentes tipos de ordenamentos. Dependendo da orientação do campo H em relação aos eixos de anisotropia do material, podemos obter diagramas de fases distintos no plano H vs. T . Na figura 1.2 está esquematizado o diagrama de fases esperado para um antiferromagneto de duas sub-redes e de baixa anisotropia, quando o campo é aplicado ao longo do eixo de fácil magnetização.

Abaixo de T_N e com $H = 0$, o sistema se encontrará na fase antiferromagnética. Para $T = 0$, ao aumentarmos o campo magnético externo, o sistema passará da fase AF para uma fase chamada de Spin-Flop (SF). Nesta fase os momentos magnéticos se orientam transversalmente ao campo aplicado. Isso pode ser facilmente entendido se notarmos que o ganho de energia na presença do campo é da ordem de $-\chi \cdot H^2$ e como $\chi_{||} < \chi_{\perp}$, a configuração perpendicular será energeticamente favorecida na presença de um campo externo. Isso ocorre a partir de um determinado valor de campo, devido à existência de uma maior anisotropia associada às direções transversais. O valor

do campo de transição entre as fases AF e SF depende, portanto, da anisotropia do material e tende a zero quando o material tende a um sistema isotrópico. Estas duas fases ordenadas estão separadas por uma linha de transição de 1ª ordem. A fase SF se transforma em uma fase desordenada (paramagnética) sob a influência do campo magnético e da temperatura, o mesmo ocorrendo com a fase AF a temperaturas mais altas. A linha que separa estas fases da paramagnética é uma linha de 2ª ordem. O ponto de encontro dessas três linhas é conhecido como ponto bicrítico [2].

FIG. 1.2 - Diagrama de fases para um antiferromagneto uniaxial com H paralelo ao eixo fácil.

Por outro lado, quando o campo é aplicado perpendicularmente ao eixo fácil temos um diagrama como o apresentado na figura 1.3. Aqui, os momentos magnéticos já estão originalmente em uma configuração de menor energia na presença de um campo e, portanto, apenas uma transição entre esta configuração transversal e a fase paramagnética é esperada.

FIG. 1.3 - Diagrama de fases para um antiferromagneto uniaxial com H perpendicular ao eixo fácil.

1.2. COMPORTAMENTO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM UMA TRANSIÇÃO DE FASE

A susceptibilidade é uma grandeza característica do material, que depende da temperatura e do campo aplicado. De modo geral, ela caracteriza a resposta do sistema de spins a uma perturbação no campo magnético. Consequentemente ela deve depender também da frequência do campo de perturbação utilizado na sua medida. Neste caso a designaremos por susceptibilidade AC. Esta é uma grandeza complexa composta de uma parte real e uma imaginária, designadas por $\chi'_{\omega}(T,H)$ e $\chi''_{\omega}(T,H)$ (ou simplesmente χ' e χ'' . Para uma descrição mais detalhada desta grandeza, ver apêndice A). Devemos também distinguir o que designaremos por susceptibilidade isotérmica (χ_T) e susceptibilidade adiabática (χ_{ad}). A susceptibilidade isotérmica e adiabática são definidas como sendo:

$$\chi_T = \left[\frac{\partial M}{\partial H} \right]_T \qquad \chi_{ad} = \left[\frac{\partial M}{\partial H} \right]_S$$

As susceptibilidade χ_T e χ_{ad} também se relacionam entre si através da relação:

$$\frac{\chi_{ad}}{\chi_T} = \frac{C_M}{C_H}$$

onde C_M e C_H correspondem ao calor específico a magnetização constante e a campo constante.

O comportamento assintótico, não só da susceptibilidade mas sim de todas as grandezas termodinâmicas nas proximidades de um ponto crítico, pode ser caracterizado pelos chamados expoentes críticos. A cada grandeza está associado um expoente crítico característico. Tem sido observado experimentalmente (e justificado teoricamente) que muitos sistemas exibem um comportamento caracterizado pelo mesmo conjunto de expoentes na vizinhança da criticalidade, mostrando a existência de uma "universalidade" no valor destes expoentes.

Os fatores básicos para descrever o comportamento crítico destes sistemas são:

- A dimensionalidade espacial do sistema (d)
- A dimensionalidade do parâmetro de ordem (n). Um ferromagneto uniaxial tem, por exemplo, $n = 1$, enquanto que um isotrópico tem $n = 3$.
- O tipo de interação a que o sistema microscópico está sujeito (interações de curto alcance ou de longo alcance).

Deste modo os diferentes sistemas podem ser classificados em classes de universalidade, dependendo das simetrias envolvidas e do alcance das suas interações.

Utilizando-se a notação normalmente adotada, podemos definir o expoente crítico γ associado à susceptibilidade a campo nulo - $\chi(H = 0)$.

$$\chi(H = 0) \sim \left[\frac{|T - T_c|}{T_c} \right]^{-\gamma} \quad T \rightarrow T_c$$

onde o símbolo $\sim$ significa um comportamento assintótico na vizinhança da criticalidade (o expoente crítico α associado ao calor específico pode ser definido de forma análoga).

Na aproximação de campo médio ou na teoria de Landau das transições de fase, obtemos os valores $\alpha = 0$ (descontinuidade no calor específico) e $\gamma = 1$ (lei de Curie-Weiss). Os valores experimentalmente obtidos são distintos. Tipicamente observa-se que para sistemas tridimensionais ($d = 3$), $\gamma = 1.25$ e $\alpha \approx 0.12$ para $n = 1$ e, $\gamma = 1.33$ e $\alpha \leq -0.01$ para $n = 3$.

A forma mais direta de se obter experimentalmente um expoente crítico é através de medidas da respectiva grandeza associada ao expoente, em torno da criticalidade. No caso de um antiferromagneto, o expoente γ não pode ser obtido a partir de medidas de susceptibilidade magnética, já que este expoente está associado à magnetização da sub-rede. Este expoente pode ser obtido, no entanto, através de experiências de espalhamento de nêutrons [3].

É possível também, obter o expoente α de um antiferromagneto através de medidas de susceptibilidade magnética. Isto pode ser feito devido à existência de relações que envolvem estas duas grandezas. A relação entre susceptibilidade e calor específico em um antiferromagneto foi discutida inicialmente por Fisher [4]. Ele demonstrou através de argumentos teóricos que a susceptibilidade a campo zero (χ_0) e o calor específico magnético (C_M) estão relacionados pela seguinte expressão:

$$C_M = A \cdot \frac{\partial}{\partial T} [T \cdot \chi_0(T)]$$

onde a constante de proporcionalidade A é uma função que varia lentamente com a temperatura. Esta expressão implica em que qualquer anomalia em C_M é associada a uma anomalia similar em $\partial(\chi_0.T)/\partial T$. Fisher previu ainda uma proporcionalidade entre o calor específico e uma contribuição extra na susceptibilidade, quando o campo é diferente de zero, isto é:

$$\chi'_\omega(T, H) = H^{Y_1} \cdot C_M(T)$$

Cálculos realizados por Fisher [4] para um modelo de Ising 2d solúvel resultou em $Y_1 = 2$.

Posteriormente, utilizando-se de argumentos termodinâmicos, Skalyo et al. [5] obtiveram uma expressão mais geral para a relação entre a susceptibilidade e o calor específico. São elas:

$$\chi_T - \chi_{ad} = \frac{C_H}{T} \left[\frac{\partial T}{\partial H} \right]_S^2 \quad (1)$$

$$\left[\frac{\partial \chi_{ad}}{\partial T} \right] = - \frac{C_H}{T} \left[\frac{\partial^2 T}{\partial H^2} \right] \quad (2)$$

Da expressão 1, temos que $\chi_T - \chi_{ad}$ irá apresentar a mesma anomalia que C_H perto da transição de fase.

1.3 RELAXAÇÃO MAGNÉTICA

1.3.1 O FENÔMENO DA RELAXAÇÃO MAGNÉTICA

A magnetização de uma substância para uma dada condição de temperatura e campo magnético, é obtida em mecânica estatística considerando-se o equilíbrio de um conjunto de dipolos magnéticos. Se o campo magnético é subitamente variado, um novo estado de equilíbrio deverá ser alcançado. Para a obtenção deste novo estado de equilíbrio, deverá existir um mecanismo de interação entre os dipolos magnéticos ou entre estes e a rede cristalina. Sem este mecanismo de interação, os dipolos apenas precessionariam, sem alterar sua energia interna e sem alterar, portanto, o seu estado de equilíbrio. Normalmente, este novo estado de equilíbrio não será obtido instantaneamente. A razão com que o sistema se aproxima do novo equilíbrio pode ser dada por [6]:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{M_0 - M}{\tau}$$

onde: M é o momento magnético em uma dada direção,
 M_0 é o valor de equilíbrio de M e
 τ é o chamado tempo de relaxação.

Este tempo de relaxação pode ser observado também através de seus efeitos na susceptibilidade magnética. Para podermos descrever melhor o tempo de relaxação é conveniente separar nosso sistema em estudo em dois: um deles é o chamado "sistema de spins" e representa as propriedades magnéticas da substância; o outro é o "sistema de rede" e contém a parte remanescente do material (a rede e suas vibrações).

Ao fazermos uma variação nas condições externas como, por exemplo, uma súbita variação no campo magnético aplicado à amostra, o sistema de spins pode não estar mais em equilíbrio com o sistema de rede. Existe, portanto, a necessidade de transferência de energia de forma a se estabelecer um novo equilíbrio. O processo que descreve um sistema de spins que entra em equilíbrio com o seu sistema de rede é chamado de relaxação spin-rede. Assim, um tempo de relaxação spin-rede (τ_{SR}) pode ser definido, o qual é uma medida do período de tempo necessário para que o sistema de spins volte a estar em equilíbrio térmico com o sistema de rede.

Cada um dos sistemas (o sistema spins e o de rede) é considerado estar em equilíbrio térmico interno com temperaturas características T_s e T_l , respectivamente. O sistema de spins pode eventualmente não se encontrar em equilíbrio térmico interno o que leva à ocorrência de um efeito de relaxação spin-spin. Porém, estes tempos de relaxação spin-spin são muito pequenos comparados com a relaxação spin-rede, sendo este último efeito, portanto, o predominante.

Assim, a aplicação de um campo oscilante à amostra leva à ocorrência de efeitos de relaxação spin-rede e uma conseqüente dependência da susceptibilidade com a frequência. O comportamento do sistema nas condições limites corresponde às susceptibilidades isotérmica (χ_T) e adiabática (χ_{ad}). Quando o período do campo oscilante é muito maior que o tempo de relaxação τ , o sistema de rede e o de spins estão em equilíbrio térmico, sendo a susceptibilidade medida desta forma a isotérmica. Por outro lado, quando o período do campo oscilante é muito menor que o tempo de relaxação, não há transferência de energia entre o sistema de spins e o sistema de rede, e a susceptibilidade medida desta forma é a adiabática.

O tempo de relaxação é um parâmetro que varia com o campo e com a temperatura. Um estudo da dependência de τ com a temperatura pode nos dar informações sobre o mecanismo envolvido no processo de relaxação. Existem basicamente 3 tipos de mecanismos e a cada um deles está associada uma dependência de τ com a temperatura [7]:

a) Processo direto

Este processo envolve a transição entre dois níveis de energia, e é caracterizado pela emissão ou absorção de um fônon. A dependência de τ com a temperatura e com o campo é do tipo $T^1 H^2$.

b) Processo Raman

Este processo, também chamado de espalhamento de fônon, é semelhante ao espalhamento de partículas e envolve a absorção e emissão de um fônon. Neste caso τ é proporcional a $T^7 H^2$ ou T^9 .

c) Processo Orbach

Da mesma forma que no processo Raman, este processo envolve a absorção e posterior emissão de um fônon, com a intermediação, no entanto, de um terceiro nível com energia Δ . Neste caso τ é proporcional a $\exp(\Delta/k_b T)$, onde k_b é a constante de Boltzmann.

Na figura 1.4 temos resumido os três possíveis mecanismos pelos quais o sistema pode relaxar.

FIG. 1.4 Mecanismos segundo os quais o sistema termodinâmico pode relaxar.

Para o estudo dos tempos de relaxação, o processo mais direto é o de fazer uma súbita variação do campo magnético externo e observar a gradual volta do sistema ao estado de equilíbrio. Porém, este método não é possível de ser aplicado quando os tempos de relaxação são muito curtos. Nestes casos, um estudo da dependência com a frequência da susceptibilidade AC é mais apropriado. Neste trabalho faremos um estudo desse tipo, utilizando-se para tanto um modelo teórico desenvolvido por Casimir e Du Pré [8] [9]. Este modelo foi criado para explicar a susceptibilidade AC em materiais paramagnéticos e pode, em princípio, ser utilizado para se obter os tempos de relaxação spin-rede.

1. 3. 2. RELAÇÕES DE CASIMIR-DU PRÉ

Para descrever o fenômeno da relaxação em um paramagneto, Casimir e Du Pré [8] desenvolveram uma teoria termodinâmica e obtiveram expressões para a dependência da susceptibilidade AC com a frequência. Para a obtenção destas expressões fizeram a seguinte consideração:

A amostra é composta de dois sistemas termodinâmicos: o sistema de spins e a rede. Cada um dos sistemas (o sistema de spins e o de rede) está em equilíbrio térmico interno, com temperaturas características T_s e T_l respectivamente. A transferência de energia de um sistema para outro é suposta ser da forma:

$$\frac{dQ}{dt} = -\alpha(T_s - T_l)$$

As expressões obtidas por Casimir e Du Pré para a susceptibilidade AC ($\chi = \chi' + i \chi''$) são:

$$\chi'(\omega) = \chi_{ad} + (\chi_T - \chi_{ad}) / (1 + \omega^2 \tau^2) \quad (1)$$

$$\chi''(\omega) = (\chi_T - \chi_{ad}) \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) \quad (2)$$

onde τ é o tempo de relaxação e $\omega = 2\pi\nu$ é a frequência do campo AC.

Através da combinação de (1) e (2), é possível mostrar que χ' e χ'' estão relacionados por:

$$\chi''^2 + (\chi' - A)^2 = B^2$$

onde:

$$A = \frac{\chi_T + \chi_{ad}}{2} \quad \text{e} \quad B = \frac{\chi_T - \chi_{ad}}{2}$$

Como podemos notar, o gráfico de χ'' por χ' para vários valores de $\omega\tau$ resulta em um semicírculo. Este semicírculo é chamado de "Diagrama de Argand" e do seu topo ($\omega\tau = 1$), podemos obter o tempo de relaxação. Também, pela extrapolação deste semicírculo para $\omega = 0$ e $\omega = \infty$ poderemos obter os valores de χ_T e χ_{ad} respectivamente. Na figura 1.5, temos um Diagrama de Argand onde temos relacionados os principais pontos que este apresenta.

FIG. 1.5 - Diagrama de Argand com as respectivas grandezas limites.

Muitas vezes, são observados desvios do modelo apresentado anteriormente quando este é aplicado a sistemas magneticamente ordenados. Um dos desvios mais simples ocorre quando o sistema

precisa ser descrito por dois tempos de relaxação. Na figura 1.6, temos o aspecto de um Diagrama de Argand que seria obtido por um sistema descrito por dois tempos de relaxação.

FIG. 1.6 – Diagrama de Argand de um sistema descrito por dois tempos de relaxação.

Existem no entanto casos em que o processo de relaxação não pode ser descrito por um número reduzido de tempos de relaxação. Isto levará à obtenção de semicírculos achatados, que são interpretados como sendo resultado de uma distribuição de tempos de relaxação [7]. Na figura 1.7, temos o aspecto típico de um sistema descrito por uma distribuição de tempos de relaxação. A frequência correspondente ao topo do diagrama é interpretada como sendo a frequência correspondente ao tempo de relaxação médio do processo.

FIG 1.7. - Diagrama de Argand. de um sistema descrito por uma distribuição de tempos de relaxação.

Em sistemas que estão à temperatura do hélio líquido, Valkering e Van der Marel [10] [11] reportaram que a condutividade calorífica finita da rede cristalina e as limitações na transferência de calor para o banho de hélio líquido podem levar a situações onde a constante de tempo determinada experimentalmente não é mais relacionada a processos de relaxação intrínsecos. O chamado "Modelo de Condução Térmica" desenvolvido por eles, é basicamente uma extensão do modelo de Casimir - Du Pré onde estão incluídas estas variáveis. Neste modelo, o líquido refrigerante (no caso o hélio líquido) é considerado como um sistema separado, sendo a troca de calor entre a rede cristalina e o hélio líquido associada a um tempo de relaxação que é dependente da chamada resistência de Kapitza (R_K). Esta resistência se torna maior, aumentando a sua influência, à medida que diminuimos a temperatura. Ela depende também da velocidade do som e da densidade, tanto do cristal como do banho de hélio. Num modelo devido a Khalatnikov ela é da forma:

$$R_K = \frac{15\hbar^3 \rho_s V_s^3 T^{-3}}{\pi^2 k_b^4 \rho V}$$

onde ρ_s e V_s são a densidade e a velocidade do som no cristal, ρ e V são os valores correspondentes para o hélio líquido e k_b é a constante de Boltzmann. Esta expressão pode, em princípio, ser utilizada para se ter uma idéia da ordem de grandeza dos tempos de relaxação rede-banho (τ_{RB}). Em sistemas onde esta resistência é apreciável, os tempos de relaxação medidos passam a ser uma combinação da relaxação spin-rede e da relaxação rede-banho, podendo esta última ser o processo dominante [12].

1.4 CARACTERÍSTICAS DOS ANTIFERROMAGNETOS DO TIPO $\text{Mn}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

1.4.1 Estrutura cristalina e eixos

O $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ são materiais antiferromagnéticos isomorfos, com temperaturas de Neél (T_N) de 1.62 e 2.13 K respectivamente. Os cristais têm simetria monoclinica e através de estudos de raios-X, mostrou-se que seu grupo espacial é o $P2_1/n$ com quatro moléculas por célula unitária [13]. A figura 1.8 ilustra a estrutura cristalina destes materiais.

FIG. 1.8 Estrutura cristalina dos compostos $\text{Mn}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

A direção preferencial para alinhamento dos spins (eixo fácil) nos compostos de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ é muito mais próxima da direção C' (perpendicular ao plano ab) do que do eixo cristalográfico C . O eixo C e o eixo C' diferem por cerca de 9° , enquanto que o eixo fácil se encontra entre estes, a cerca de 2° de C' [14]. O alinhamento por qualquer um destes eixos não traz uma mudança significativa no comportamento das curvas de susceptibilidade em função do campo e da temperatura [15]. Por esta razão, optamos por orientar o cristal ao longo do eixo C . A figura 1.9 traz a forma do cristal com as respectivas direções de seus eixos.

FIG. 1.9 Forma do cristal de $\text{Mn}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. A direção C é o eixo cristalino e C' é o eixo magnético. O eixo fácil se encontra entre estas duas direções.

Como os eixos do cristal de Cloreto coincidem com os do cristal de Brometo, é de se esperar que o eixo fácil dos sistemas mistos coincidam com os dos compostos puros.

1.4.2 DIAGRAMA DE FASES

Medidas feitas em compostos do tipo $\text{Mn}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mostraram que T_N decresce com o aumento de x [2][16], indo de 2.13 a 1.62 K (que são as temperaturas de Néel do Cloreto e do Brometo respectivamente). O composto de bromo além de possuir uma temperatura de Néel mais alta possui também uma anisotropia mais acentuada, o que é facilmente evidenciado no seu diagrama de fases, onde a região correspondente à fase spin-flop ocorre numa faixa muito estreita de campo e a temperaturas inferiores a 0.6 K [2].

FIG. 1.10 - Visão global do diagrama de fases obtido para $\text{Mn}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ com (A) $x=0.07$; (B) $x=0.16$; (C) $x=0.26$; (D) $x=0.44$; (E) $x=0.60$; (F) $x=0.72$; (G) $x=0.82$; (H) $x=0.90$ (retirado de [2]).

Desta forma, os compostos do tipo $\text{Mn}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ são um excelente sistema para se estudar os efeitos da mudança de anisotropia nas propriedades magnéticas dos materiais. Na figura 1.10 temos o diagrama de fases obtido para o $\text{Mn}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ para vários valores de x . Neste diagrama (extraído da referência [2]) podemos notar claramente como a introdução de bromo afeta a fase spin-flop.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1 Preparação das amostras

2.2 Descrição da estação criogênica

2.3 Medida de susceptibilidade AC

2.4 Arranjo experimental

2.5 Medidas experimentais

2. 1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ utilizadas para a realização deste trabalho foram cedidas por C. H. Westphal, e foram obtidas através de crescimento em solução aquosa. Foram escolhidos para as medidas os cristais que apresentavam uma boa homogeneidade (sem bolhas ou outras formações) e que possuíam sua forma bem definida. Devido ao bom tamanho apresentado pelos cristais, foi possível orientá-los visualmente a partir da sua morfologia externa. O cristal foi montado de modo a que seu eixo fácil de magnetização ficasse paralelo ao campo de modulação e ao campo externo. As amostras foram montadas em um porta amostras cilíndrico de cerca de 12 mm de diâmetro e altura de cerca de 50 mm. Como as amostras eram grandes, foi necessário cortá-las para que entrassem no porta-amostras. Elas foram cortadas de forma a entrarem relativamente justas, evitando-se desta forma que perdessem sua orientação. Outro cuidado especial que foi tomado foi o de manter as amostras o menor tempo possível expostas ao ambiente, já que estas absorvem água com uma certa facilidade e rapidamente degradam.

Com as amostras montadas no porta amostra, este foi fixado na ponta de uma vareta, que por sua vez foi introduzida na estação criogênica. Esta vareta nos permite movimentar a amostra dentro do conjunto de bobinas secundárias montadas dentro da estação, e desta forma realizar os ajustes necessários para a obtenção dos dados experimentais (estes ajustes serão explicados mais adiante).

2.2 DESCRIÇÃO DA ESTAÇÃO CRIOGÊNICA

Os dados experimentais foram obtidos na faixa de temperatura do hélio líquido. A obtenção desta faixa de temperatura torna necessária a utilização de uma estação criogênica, cujo esquema simplificado pode ser visto na figura 2.1. A estação utilizada permite a obtenção de uma ampla faixa de temperaturas e campos magnéticos. Explicaremos a seguir apenas os componentes básicos, ignorando os aspectos mais gerais deste equipamento.

FIG. 2.1 - Esquema simplificado da estação criogênica utilizada para a obtenção dos dados experimentais.

O sistema criogênico consiste de 3 *dewars* concêntricos (um *dewar* é um recipiente de parede dupla, com vácuo entre as paredes). No interior do *dewar* externo (DE) de aço inox, encontra-se uma bobina supercondutora (BS) de NbTi que permanece coberta de hélio líquido. Esta bobina supercondutora nos permite obter campos de até 65 kG quando se encontra a 4.2 K, com uma uniformidade no centro de cerca de 0.01 % em uma esfera de 1" de diâmetro.

Dentro do sistema dewar-bobina encontra-se outro *dewar*, também de aço, chamado de *dewar* intermediário (DI). Através de uma válvula comandada externamente é possível transferir hélio líquido do espaço da bobina supercondutora para este *dewar*. Um terceiro *dewar*, este com paredes de vidro (DV), é montado no interior do *dewar* intermediário. A bobina primária (P) do sistema de medida de susceptibilidade é montada sobre a parede externa deste último *dewar*. O secundário (S) é montado no seu interior, juntamente com os termômetros e aquecedores. A amostra (A) é montada em uma vareta (VA) que pode ser movida externamente e inserida dentro do secundário.

He^3 ou He^4 podem ser liqüefeitos dentro do *dewar* de vidro. O He^4 é utilizado em temperaturas entre 1.2 K e 4.1 K, e o He^3 quando precisamos de temperaturas mais baixas, até o limite de cerca de 0.3 K. Para a obtenção de hélio líquido neste espaço é feita a condensação do gás hélio apropriado. Isto é possível graças à existência de uma parede simples de cobre (PS) logo acima do *dewar* de vidro. Isso permite o contato térmico entre o gás a ser liqüefeito e o líquido mantido no espaço intermediário, cujo nível deve estar na altura de PS. Conectado a este *dewar* temos uma bomba de vácuo que nos permite diminuir a pressão sobre o líquido e, conseqüentemente, reduzir a temperatura.

2.3 MEDIDA DE SUSCEPTIBILIDADE AC

Para a medida de susceptibilidade AC utilizamos um sistema de ponte de mútua indutância. Na figura 2.2 temos uma esquematização do circuito utilizado.

FIG. 2.2 - Esquema da ponte de mutua indutância utilizada para a medida de susceptibilidade AC.

A amostra é colocada dentro de um sistema de bobinas montadas dentro do criostato, consistindo de uma bobina primária e duas secundárias. Um sinal AC excita a bobina primária, que produz um sinal induzido no conjunto secundário. As bobinas secundárias são iguais, mas ligadas em oposição, de forma a cancelar o sinal total induzido quando não há amostra. Quando a amostra é centrada em

uma das bobinas, o sinal induzido não é mais nulo, e sim proporcional à susceptibilidade da amostra. Este sinal induzido pode ser decomposto em duas partes: Uma parte resistiva (associada às perdas na amostra - c'') e uma parte indutiva (c').

Como em qualquer esquema de medida em ponte, a idéia envolvida é adicionar quantidades de sinal bem conhecidas ao sinal a ser medido, de forma a anular o sinal resultante que é medido por um detetor (um detetor de nulo, em geral). Veremos a seguir como funciona a ponte de mútua indutância.

No esquema apresentado anteriormente, a parte indutiva pode ser cancelada através do sistema formado pelo transformador toroidal (T) e o dekatran (D). Este sistema amostra o sinal de excitação e através do dekatran adiciona um sinal puramente indutivo ao sinal gerado pelo sistema primário-secundário-amostra, de forma a anular a parte indutiva. A parte resistiva é anulada através de uma subtração feita por um *lock-in* (o *lock-in* é o detetor de nulo da ponte) entre o sinal amostrado pelo dekapot (R) (puramente resistivo) e o sinal da amostra. As características e funcionamento de um *lock-in* estão descritos no apêndice B.

O procedimento a ser seguido para a utilização desta ponte é bastante simples: Com a amostra fora das bobinas, ajustamos a fase do *lock-in*, de forma a que tenhamos o sinal medido por um dos canais do *lock-in* em quadratura com o sinal medido pelo outro canal. Isto significa que uma variação no dekatran (variação na parte indutiva do sinal) não pode causar nenhuma variação no valor medido pelo canal que mede a parte resistiva do sinal. Da mesma forma, uma variação na parte resistiva do sinal não pode causar nenhuma variação no canal que mede a parte indutiva do sinal.

Com a fase ajustada, variamos o dekapot até zerarmos o valor medido da parte resistiva, fazendo-se a mesma coisa com o dekatran e a parte indutiva. Se necessário, reajustamos a fase e zeramos novamente a parte resistiva e indutiva do sinal. O valor indicado pelo dekapot e pelo dekatran, correspondem ao zero da medida e são posteriormente subtraídos dos valores obtidos para o balanceamento da ponte com a amostra, para a obtenção da susceptibilidade em unidades da ponte (u.p.).

No caso de se desejar o valor absoluto da susceptibilidade, podemos colocar no criostato uma amostra paramagnética (como o sulfato de manganês e amônia ou o nitrato de cério e magnésio) cujo comportamento é bem conhecido, com a finalidade de se calibrar o sistema de medida. Assim, pode-se determinar os parâmetros para se transformar unidades da ponte em valores absolutos de susceptibilidade. Neste trabalho, as medidas feitas serão apresentadas em unidades da ponte.

2. 4. ARRANJO EXPERIMENTAL

A coleta dos dados experimentais foi feita através de um sistema de aquisição de dados, utilizando-se para esta finalidade um microcomputador compatível com a linha PC equipado com uma interface GPIB. Uma característica bastante interessante de um sistema de aquisição de dados através de interfaces GPIB é a flexibilidade que este apresenta. Com pequenas mudanças na configuração, diferentes tipos de dados podem ser obtidos, permitindo a utilização do mesmo instrumental para um conjunto diverso de atividades. No apêndice C apresentamos um resumo das principais características da interface GPIB.

Na figura 2.3 temos uma esquematização do sistema de aquisição utilizado para a coleta dos dados experimentais.

FIG 2.3 - Esquema de interligação dos dispositivos usados para a aquisição de dados.

A pressão foi obtida diretamente através de um voltímetro da KEITHLEY ligado a um medidor de pressão do tipo BARATRON da MKS INSTRUMENTS, cuja saída em mV corresponde diretamente à pressão em mm Hg no espaço experimental. Posteriormente esta pressão foi convertida em temperatura utilizando-se um programa desenvolvido para esta finalidade. Este programa possui um polinômio de conversão de pressão em temperatura, polinômio este obtido a partir de um ajuste feito a um conjunto de dados obtidos em uma tabela publicada em 1958 pela NBS (*National Bureau of Standards*)

Em algumas medidas feitas a campo fixo e temperatura variável, medimos a temperatura através de um termômetro resistivo do tipo "ALLEN BRADLEY 10 Ω " (AB10), além da medida pela pressão de vapor. A resistência deste termômetro era obtida através de um sistema de ponte de Wheatstone a três fios, e posteriormente convertida em temperatura através da aplicação de um polinômio de conversão. Neste caso a ponte trabalhava fora do nulo e, portanto, era feita uma calibração de forma a se poder converter tensão de desequilíbrio em resistência. Este sistema de medida de temperatura não se mostrou conveniente devido ao forte ruído que as medidas apresentavam, bem como a necessidade de se fazer posteriormente uma correção nos dados devido ao efeito da magnetoresistência quando havia campo aplicado. Por estas razões, optamos em utilizar a pressão de vapor para a obtenção da temperatura. Na figura 2.4 temos uma comparação entre o gráfico de c' em função da temperatura obtido utilizando-se o AB10 como termômetro (B) e o gráfico onde foi utilizada a pressão de vapor do hélio (A). Neste gráfico podemos observar o ruído apresentado pela curva obtida utilizando-se o AB10. O deslocamento relativo entre as duas curvas se deve ao efeito da magnetoresistência no AB10, que não foi corrigido. Este dados foram obtidos para a amostra de $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, com um campo magnético externo de 10.05 kG e uma frequência do campo de excitação de 17 Hz.

FIG 2.4 - Comparação entre os gráficos obtidos utilizando-se pressão de vapor do hélio (a) e o AB10 (b) como termômetros. A frequência do campo de excitação foi de 17 Hz, o campo externo 10.05 kG e a amostra foi a de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

O valor do campo da bobina supercondutora foi obtido por uma medida de tensão. Neste caso, a tensão era medida sobre um *shunt* que existe dentro da fonte de corrente. Utilizando-se um fator de conversão fornecido pelo fabricante da bobina [$\text{H(kG)} = 0.33914 \cdot \text{Tensão(mV)}$] pudemos obter o campo da bobina supercondutora a partir da tensão sobre o *shunt*.

A susceptibilidade χ' e χ'' foram medidas através da ligação ao GPIB do *lock-in* que trabalhava em conjunto com a ponte de mútua indutância. O *lock-in* utilizado para a realização de nossa experiência foi o modelo SR 530 da Stanford Research Systems, que trabalha com frequências entre 0.5 e 100kHz. Inicialmente tentou-se utilizar o modelo 5208 da EG&G Princeton Applied Research, mas este não conseguiu operar em frequências inferiores a 2.5 Hz.

A preparação do sistema de medidas para a obtenção dos dados experimentais era bastante simples. Inicialmente era feita a centragem

da amostra em uma das bobinas secundárias. Isto era feito observando-se o deslocamento do *lock-in* quando a amostra era movida dentro dos secundários. A amostra estava centrada em uma das bobinas quando era obtido um máximo (positivo ou negativo) no *lock-in*. Esta posição era então fixada através de um anel, para que a amostra pudesse ser movida para fora das bobinas para proceder os ajustes necessários no restante do sistema, sem que houvesse a perda da posição de centralização. A seguir era feito o ajuste da fase do *lock-in*, bem como feito o zeramento da ponte na ausência de amostra, da forma já explicada anteriormente.

É importante observar que neste caso a ponte de mútua indutância trabalhava fora do nulo, e o que medíamos era o quanto (em tensão) a ponte estava desequilibrada. Isto levava à necessidade de se fazer uma "calibração", de forma a se poder converter tensão de desequilíbrio da ponte (medida pelo *lock-in*) em unidades do dekatran (u.p.) que a levariam ao seu equilíbrio. Esta calibração era feita inicialmente para o canal que media χ' , fazendo-se uma variação no dekatran e medindo-se a correspondente tensão de desequilíbrio através do *lock-in*. Este método considera que a resposta da ponte é linear, isto é, que a tensão de desequilíbrio da ponte é proporcional ao valor da susceptibilidade em unidades da ponte. A constante de proporcionalidade era automaticamente calculada pelo programa de aquisição de dados utilizado, e os dados eram apresentados já convertidos em unidades da ponte. O canal que media χ'' era calibrado de forma análoga. No entanto, para garantir que as medidas em χ'' estivessem nas mesmas unidades que o sinal de χ' , era necessário utilizar-se de um artifício: A fase do *lock-in* era alterada em 90° , o que fazia com que se invertesse os canais que mediam χ' e χ'' . Assim era possível calibrar o canal que media χ'' , utilizando-se o sinal de χ' . Sempre que havia uma mudança na frequência ou no valor do campo de excitação, era necessário refazer a calibração.

Nas medidas em baixa frequência eram utilizadas constantes de tempo do *lock-in* bastante grandes. Isto era feito para diminuir as oscilações que surgiam quando trabalhávamos a estas frequências. Com a resposta do *lock-in* mais lenta, conseguíamos eliminar este problema. Porém, a aquisição de dados, bem como a varredura do campo externo também precisavam ser feitas de forma mais lenta. A aquisição lenta era necessária para garantir que a resposta do sistema acompanhasse a variação do campo. A amplitude do campo de modulação era ajustada previamente de forma a mantê-lo constante durante todas as medidas.

A amplitude do campo de modulação era obtida a partir da corrente que circulava na bobina primária. Esta corrente era obtida fazendo-se uma medida da tensão sobre um *shunt* de $11.7 \, \Omega$ que fica em série com a bobina primária. A corrente era convertida em campo, através da utilização das características de construção da bobina primária, obtendo-se uma relação de conversão, como pode ser visto abaixo:

$$B = 4\pi \cdot 10^{-7} \cdot n \cdot I \quad (B \text{ em Tesla, } I \text{ em ampères e } n \text{ em m}^{-1})$$

$$n = \frac{N}{L} = \text{num. de espiras/unidade de comprimento} = \frac{5689}{1.5 \cdot 10^{-1}} \text{ m}^{-1}$$

$$\Rightarrow B = 0.476 \text{ Oe/mA}$$

A frequência do campo de excitação era fixada diretamente pelo sintetizador de função utilizado como fonte de sinal AC. Este equipamento, um sintetizador/gerador de funções modelo 3325A da HP, possibilita o ajuste de frequência digitando-se diretamente a mesma em um teclado existente em seu painel frontal. A amplitude do sinal de saída é controlada da mesma forma, e era ajustada de modo a se obter um campo de 1 Oe pp.

2.5 MEDIDAS EXPERIMENTAIS

A coleta de dados experimentais foi realizada de duas formas distintas. Algumas medidas foram feitas mantendo-se o campo magnético externo constante e variando-se lentamente a temperatura, e outras mantendo-se a temperatura constante e variando-se o campo magnético externo. Em ambos os casos, as constantes de tempo envolvidas nas medidas eram ajustadas de forma apropriada, levando-se em conta a frequência do campo de excitação.

Nas medidas a campo constante, fazemos com que a pressão no *dewar* vá diminuindo através de bombeamento, e consequentemente a temperatura do banho cai lentamente. Neste tipo de medida são importantes alguns cuidados para a obtenção de dados de uma forma correta: o primeiro cuidado é que a pressão deve diminuir bem lentamente, pois do contrário a temperatura obtida através da pressão no *dewar* não corresponderá à temperatura real da amostra. Outra precaução muitas vezes importante, é que acima da transição superfluída do hélio (~ 2.17 K), é preciso levar em conta a correção na pressão devido à coluna de hélio dentro do *dewar*. Se isto não for considerado, poderá ser observado um salto no valor da susceptibilidade no ponto onde ocorre a transição superfluída.

Nas medidas a temperatura constante, o campo magnético externo foi variado lentamente desde zero até cerca de 25 kG. A temperatura foi mantida constante, mantendo-se constante a pressão de vapor do hélio no *dewar* onde se encontra a amostra. Isto foi feito através de uma bomba ligada a este *dewar*, e cuja vazão é controlada externamente. Na figura 2.5, temos uma curva típica de estabilização em temperatura, de onde observamos que esta é melhor que 0.01 K.

FIG. 2.5 - Curva de estabilidade em temperatura típica que é obtida na estação criogênica. Esta curva se refere a um experimento onde a temperatura foi mantida constante e o campo externo variado. A temperatura foi obtida a partir da pressão de vapor do hélio no espaço experimental.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE

3.1 Resultados para o $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

3.2 Resultados para o $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

3.3 Análise dos resultados experimentais

3.3.1 Relaxação magnética

3.3.1.a Discussão dos resultados de relaxação magnética

3.3.2 Dependência de c' com o campo

3.3.3 Determinação dos expoentes críticos a e a'

3.1 RESULTADOS PARA O $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Apresentaremos no decorrer deste tópico, os dados obtidos para a amostra de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Como a quantidade de dados é muito grande, apresentaremos aqui apenas um resumo daquilo que foi obtido experimentalmente.

Foram obtidos 51 arquivos para as medidas nas quais a temperatura era mantida constante e o campo magnético externo variado, com uma média de 700 pontos por arquivo. Nestes arquivos encontram-se os dados obtidos para a temperatura na faixa de 2 a 1.5 K com intervalo de 0.1 K e nas frequências do campo de excitação de 2.5, 3.75, 5, 7, 11, 17, 50.5 e 155 Hz. o campo magnético externo foi variado de 0 até cerca de 25 kG em todos os casos. Obtivemos também 16 arquivos para os quais o campo magnético externo foi mantido constante e a temperatura variada. Neste caso, tivemos uma média de 1500 pontos por arquivo. Estes dados foram obtidos para temperaturas entre 1.2 e 2.4 K. Quatro frequências do campo de excitação foram usadas: 170, 17, 5 e 2 Hz. O campo magnético externo foi fixado em 0, 5.15, 8.09 e 10.05 kG.

As figuras 3.1 e 3.2 apresentam gráficos de c' em função da temperatura para alguns valores de campo magnético externo e para as frequências do campo de excitação de 5 e 17 Hz respectivamente. As escalas são idênticas nas duas figuras.

FIG 3.1 - Curvas de c' em função da temperatura para a frequência do campo de excitação de 5 Hz e campo magnético externo de a) 0, b) 5.15, c) 8.09 e d) 10.05 kG. A amostra utilizada foi a de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

FIG. 3.2 - Curvas c' em função da temperatura para a frequência do campo de excitação de 17 Hz e campo magnético externo de a) 0, b) 5.15, c) 8.09 e d) 10.05 kG. A amostra utilizada foi a de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

O pico observado nestas curvas (para $H \neq 0$) marca a transição entre as fases antiferromagnética e paramagnética. Podemos notar que à medida que o campo aumenta, o pico se torna mais acentuado. A campo nulo não há pico na susceptibilidade e neste caso a temperatura de transição ocorre no ponto onde a curva de χ' vs. T apresenta a sua maior derivada. É interessante notar também que os valores de χ' a 5 Hz são maiores que os obtidos a 17 Hz, o que mostra uma dependência de χ' com a frequência.

As figuras 3.3 e 3.4 apresentam os gráficos de χ'' em função da temperatura que foram obtidos juntamente com os gráficos das figuras 3.1 e 3.2. Vale ressaltar, que os picos neste caso são mais acentuados que aqueles observados em χ' e que a frequência tem uma forte influência na definição da singularidade. As escalas estão nas mesmas unidades que as das figuras para χ' , sendo o sinal em χ'' da ordem de 4 vezes menor que os de χ' . Note também que a campo nulo o valor de χ'' em ambos os casos é praticamente zero.

FIG. 3.3 Curvas de χ'' em função da temperatura para a frequência do campo de excitação de 5 Hz e campo magnético externo de a) 0, b) 5.15, c) 8.09 e d) 10.05 kG. A amostra utilizada foi a de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

FIG. 3.4 Curvas de c'' em função da temperatura para a frequência do campo de excitação de 17 Hz e campo magnético externo de a) 0, b) 5.15, c) 8.09 e d) 10.05 kG. A amostra utilizada foi a de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Através das medidas de c' em função do campo magnético externo à temperatura constante, foram levantados gráficos (que não serão apresentados aqui) que mostram um pico para determinado valor do campo magnético externo. Este pico, da mesma forma que nas curvas com a temperatura, marca a transição entre as fases antiferromagnética e paramagnética. Para uma dada temperatura, verificamos que o valor do campo em que ocorre a transição independe da frequência. o que é de se esperar, uma vez que esse campo delimita a região em que cada uma das de fases é termodinamicamente estável. Os valores de campo de transição obtidos para a faixa de temperatura entre 1.2 e 2.0 K permitiu-nos a construção do diagrama de fases para este material, e que pode ser visto na figura 3.5. Este diagrama coincide com o obtido anteriormente [13].

FIG. 3.5 - Diagrama de fases experimental para a amostra de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

3.2 RESULTADOS PARA O $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Analogamente à amostra de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, efetuamos medidas de susceptibilidade AC num cristal de $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Neste caso efetuamos um maior número de medidas, uma vez que a relaxação neste sistema ainda não havia sido estudada.

Os dados das medidas a temperatura constante totalizaram 60 arquivos. Estes dados foram obtidos para a temperatura da amostra na faixa de 2.0 a 1.5 K com intervalos de 0.1 K. As frequências do campo de excitação foram de 2, 4, 5, 7, 9, 13, 17, 23, 35, 50.5, 170 e 355 Hz. O campo magnético externo foi variado de 0 até cerca de 25 kG em todos os casos. Para as medidas a campo constante, obtivemos 3 arquivos, nos quais o campo magnético externo foi mantido em 5.15, 8.09 e 10.05 kG. A frequência do campo de excitação foi de 17 Hz. Estas medidas foram repetidas para a frequência do campo de excitação de 170 Hz, com o campo magnético externo fixado em 0, 5.15 e 8.09 kG. Neste tipo de medida a temperatura foi variada de 2.2 a cerca de 1.2 K.

Nas figuras 3.6 e 3.7 mostramos os dados para c' em função da temperatura para os valores fixos do campo magnético externo. É interessante notar que neste caso o pico que marca a transição entre a fase antiferromagnética e a fase paramagnética se apresenta mais arredondado que no caso da amostra de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

FIG 3.6 - Curva de c' em função da temperatura para a frequência do campo de excitação de 17 Hz e campo magnético externo de a) 5.15, b) 8.09 e c) 10.05 kG. A amostra utilizada foi a de $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

FIG 3.7 - Curva de c' em função da temperatura para a frequência do campo de excitação de 170 Hz e campo magnético externo de a) 0, b) 5.15 e c) 8.09 kG. A amostra utilizada foi a de $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Comparando-se estes gráficos com os da amostra de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, verificamos que as temperaturas em que ocorrem as transições são menores. A introdução do cloro, tem como um dos efeitos deslocar o diagrama de fase em direção a temperaturas menores. Novamente podemos verificar que os valores de c' são diferentes quando obtidos com a frequência do campo de excitação a 17 e 170 Hz.

Para podermos melhor observar o comportamento do sistema em função da frequência, montamos alguns gráficos de c' e c'' em função do campo magnético externo. Na figura 3.8 mostramos alguns gráficos de c' vs. H obtidos a $T = 1.6 \text{ K}$. A frequência em que foram obtidos os dados está indicada na figura. De um modo geral c' decresce com o aumento da frequência, o que pode ser facilmente notado comparando-se as curvas (a) e (f). Note também que a posição do pico que marca a transição de fase não se altera com a frequência. Para o campo magnético externo nulo observamos que c' é independente da frequência.

Na figura 3.9 mostramos os dados para c'' correspondentes aos dados de c' mostrados na figura 3.8. Podemos notar de início que as curvas de c'' apresentam uma maior riqueza de detalhes que as correspondentes curvas de c' . Podemos evidenciar os seguintes pontos: (a) uma maior dependência de c'' com a frequência; (b) uma melhor resolução do pico a 9.1 kG, que marca a transição antiferromagnética-paramagnética; (c) a existência de um máximo em c'' na fase paramagnética. É bastante provável que o efeito esteja associado a fenômenos de saturação paramagnética. Não tentaremos neste trabalho explorar este comportamento. Isto deverá ser feito numa etapa posterior.

FIG. 3.8 Curvas c' em função do campo magnético externo, para várias frequências do campo de excitação. A temperatura em todos estes casos é de 1.6 K e a amostra é a de $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

FIG. 3.9 - Curvas de χ'' em função do campo magnético externo, para várias frequências do campo de excitação. A temperatura em todos estes casos é de 1.6 K e a amostra é de $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Na figura 3.10 colocamos, para efeito de comparação, as curvas de c'' obtidas a 5 e 13 Hz. Nelas fica bem evidenciado a mudança de comportamento de c'' quando da mudança de fase. Abaixo do pico da transição AF-P a curva a 5 Hz está acima da curva a 13 Hz e após a transição a situação se inverte. Para campos abaixo de cerca de 4 kG há também uma inversão entre as curvas. Isso poderia ser atribuído a um deslocamento de zero do sistema, uma vez que a magnitude do sinal envolvido é muito pequena.

FIG. 3.10 - Curvas a 50 e 13 Hz sobrepostas, onde se pode ver a mudança de comportamento do sistema quando mudamos de fase. A amostra é a de $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Na figura 3.11 mostramos o diagrama de fases por nós obtido a partir dos campos de transição, extraídos de gráficos como os ilustrados na figura 3.8, em diferentes temperaturas. Um estudo mais detalhado do diagrama de fases destes materiais e como ele varia com a concentração de cloro pode ser encontrado em [2].

FIG 3.11 - Diagrama de fases experimental para a amostra de $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

3.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.3.1 Relaxação Magnética

Através dos dados experimentais obtidos para c' e c'' à temperatura fixa e em função do campo magnético externo, podemos construir diagramas de Argand tanto na fase paramagnética, quanto na antiferromagnética. Para a construção destes diagramas a uma dada temperatura, obtivemos dos respectivos arquivos de dados o valor c' e c'' para o campo escolhido. Isto foi repetido para todas as frequências disponíveis. Como no processo de aquisição os dados são obtidos em intervalos de tempo discretos, para obter os valores de c' e c'' num dado campo usamos um processo de interpolação. Esta interpolação foi efetuada por um programa que partindo do campo desejado, busca o valor de campo mais próximo deste e interpola polinômios (um para c' e outro para c'') para os pontos vizinhos. O valor de c' e c'' é obtido a partir desses polinômios, para o campo escolhido.

Nas figuras 3.12, 3.13, 3.14 e 3.15 temos os diagramas de Argand construídos para a temperatura de 1.6 K e campo magnético externo de 4, 5, 6 e 7 kG respectivamente. Estes diagramas obtidos para esta temperatura e estes campos, correspondem à fase antiferromagnética do material. A medida que aumentamos o campo magnético externo, notamos um deslocamento do diagrama para valores maiores de c' . Note também que o valor máximo para c'' cresce com o campo externo. A forma dos diagramas, por outro lado, se mantém praticamente inalterada. A frequência em que ocorre o máximo em c'' se encontra entre 7 e 11 Hz para todos estes casos.

FIG. 3.12 - Diagrama de Argand para $T = 1.6 \text{ K}$ e $H = 4 \text{ kG}$ no $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

FIG. 3.13 - Diagrama de Argand para $T = 1.6 \text{ K}$ e $H = 5 \text{ kG}$ no $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

FIG. 3.14 - Diagrama de Argand para $T = 1.6 \text{ K}$ e $H = 6 \text{ kG}$ no $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

FIG. 3.15 - Diagrama de Argand para $T = 1.6$ K e $H = 7$ kG no $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Na figura 3.16, temos o diagrama de Argand obtido para a temperatura de 1.6 K e campo magnético externo de 15 kG. Com este campo o sistema já se encontra na fase paramagnética. A forma da curva é bastante distinta da obtida na fase antiferromagnética, se aproximando de uma semicircunferência. O máximo de c'' para esta condição se encontra entre as frequências de 17 e 50.5 Hz, diferindo do obtido para a fase antiferromagnética.

FIG. 3.16 - Diagrama de Argand para $T = 1.6$ K e $H = 15$ kG. Com este campo o sistema encontra-se na fase paramagnética. A amostra é a de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

As figuras 3.17, 3.18 e 3.19 são também para um campo magnético externo de 15 kG, porém com temperaturas de 1.7, 1.8 e 1.9 K respectivamente. Observamos que a forma das curvas praticamente não se altera com a temperatura. Existe no entanto uma tendência a que o máximo em c'' ocorra cada vez mais próximo de 50.5 Hz (observe que a posição relativa dos pontos a 50.5 e 17 Hz se alteram com o aumento da temperatura). Notamos ainda que os valores máximos de c'' praticamente não se alteram, e que há um deslocamento do diagrama para valores menores de c' com o aumento da temperatura.

FIG. 3.17 - Diagrama de Argand para $T = 1.7$ K e $H = 15$ kG no $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

FIG. 3.18 - Diagrama de Argand para $T = 1.8$ K e $H = 15$ kG no $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

FIG. 3.19 - Diagrama de Argand para $T = 1.9$ K e $H = 15$ kG no $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Para verificarmos se o sistema é bem descrito pelas relações de Casimir-Du Pré, podemos tentar ajustar um semicírculo aos diagramas. Caso os pontos experimentais se ajustem bem ao semicírculo, podemos considerar que um único tempo de relaxação descreve o sistema satisfatoriamente.

Verificamos que na região paramagnética o sistema pode ser descrito pelas relações de Casimir-Du Pré, já que nesta fase foi possível ajustar um semicírculo aos pontos experimentais. Na figura 3.20 temos o semicírculo ajustado para a curva de c'' por c' com a temperatura de 1.6 K e campo magnético externo de 15 kG.

FIG. 3.20 - Ajuste de um círculo aos dados experimentais no $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, com $T = 1.6$ K e $H = 15$ kG (FASE PARAMAGNÉTICA).

Por outro lado, na fase antiferromagnética os diagramas se desviam significativamente de um semicírculo. Existe uma tendência ao seu achatamento e os dados experimentais mostram claramente que os valores máximos de c'' são atingidos a frequências mais baixas do que na fase paramagnética. Esse comportamento pode indicar a existência de uma distribuição de tempos de relaxação. Uma tentativa de ajuste pode dar uma idéia do desvio que o sistema apresenta em relação ao modelo simples de Casimir-Du Pré. Isto é mostrado na figura 3.21 onde temos os diagramas de Argand para a temperatura de 1.6 K e campo magnético externo de 5 kG (fase antiferromagnética) com o melhor semicírculo ajustado para estes pontos e de onde se observa que o sistema não pode ser descrito por um único tempo de relaxação.

FIG. 3.21 - Ajuste de um semicírculo aos dados experimentais no $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, com $T = 1.6 \text{ K}$ e $H = 5 \text{ kG}$ (FASE ANTIFERROMAGNÉTICA).

Apresentaremos a seguir os diagramas de Argand para $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, obtidos a partir dos gráficos de c' e de c'' em função do campo magnético externo à temperatura constante. Nas figuras 3.22, 3.23, 3.24 e 3.25, temos alguns desses diagramas na fase ordenada, com temperatura de 1.6 K e campo magnético externo de 4, 5, 6 e 7 kG respectivamente. Todos eles apresentam basicamente a mesma forma, estando o máximo de c'' por volta de 3 Hz. À medida que aumentamos o campo, o diagrama se desloca para valores maiores

de c' . Também, o "arco" delimitado pelo diagrama cresce ao aumentarmos o campo externo.

FIG. 3.22 - Diagrama de Argand para $T = 1.6$ K e $H = 4$ kG no $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

FIG. 3.23 - Diagrama de Argand para $T = 1.6$ K e $H = 5$ kG no $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

FIG. 3.24 - Diagrama de Argand para $T = 1.6$ K e $H = 6$ kG no $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

FIG. 3.25 - Diagrama de Argand para $T = 1.6$ K e $H = 7$ kG no $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Da mesma forma que havíamos concluído para a amostra de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, na amostra de $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ na fase antiferromagnética o comportamento da susceptibilidade AC com a frequência não é bem descrito pelas relações de Casimir-Du Pré. Neste caso porém, o desvio parece mais acentuado, talvez devido ao maior número de dados existentes.

Nas figuras 3.26 e 3.27 mostramos o diagrama de Argand para a fase paramagnética, com campo magnético externo de 15 kG e temperaturas de 1.6 e 1.7 K respectivamente. Nesta fase, notamos que o diagrama se aproxima melhor de um semicírculo. Os valores máximos de χ'' ocorrem para frequências em torno de 17 Hz, valor este significativamente mais alto do que o observado na fase antiferromagnética.

FIG. 3.26 - Diagrama de Argand para $T = 1.6$ K e $H = 15$ kG no $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

FIG. 3.27 - Diagrama de Argand para $T = 1.7$ K e $H = 15$ kG no $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

FIG. 3.28 - Semicírculo ajustado aos pontos experimentais no $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ para $T = 1.6$ K e $H = 15$ kG.

Na figura 3.28 temos o melhor semicírculo ajustado aos pontos experimentais.

É importante observar que em ambas as amostras a frequência em que ocorre o máximo em c'' é maior na fase paramagnética que na fase antiferromagnética. Como $t \sim 1/\nu$ (t = tempo de relaxação e ν = frequência em que ocorre o máximo em c''), isto significa que os tempos de relaxação na fase PARA são menores que na fase AF. Quando comparamos os tempos de relaxação das duas amostras, observamos que em ambas as fases (AF e PARA) os tempos na amostra mista são maiores que na amostra pura. Na tabela 3.1 temos resumido a ordem de grandeza dos tempos de relaxação para as duas amostras nas fases AF e PARA.

FASE		MnBr ₂ . 4 H ₂ O	Mn(Br _{0.7} Cl _{0.3}) ₂ . 4 H ₂ O
AF	$n_{\max}$	7 -- 11 Hz	2.5 -- 5 Hz
	t	15 -- 23 ms	32 -- 64 ms
PARA	$n_{\max}$	17 -- 50 Hz	13 -- 23 Hz
	t	3 -- 9 ms	7 -- 12 ms

TAB.3.1 - Tempo de relaxação para as amostras em estudo nas fases AF e PARA.

3.3.1a Discussão dos resultados de relaxação magnética

Notamos primeiramente que o fato da susceptibilidade c'' a campo zero ser nula nas fases paramagnética e antiferromagnética na amostra de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, é compatível com o esperado para este sistema. De fato, as susceptibilidades isotérmica e adiabática, cuja diferença é proporcional a c'' (ver relação 2 da pag. 17), se relacionam por:

$$c_{ad} = \frac{C_M}{C_H} c_T$$

e da relação termodinâmica:

$$C_H = C_M - T \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_H \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_M$$

Vemos que a campo nulo $M \equiv 0$, no que resulta em $\left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{H=0} = 0$

e consequentemente $C_M = C_H$ e $c_{ad} = c_T$, resultando em $c'' = 0$.

Já na amostra de $\text{Mn}(\text{Br}_{0.7}\text{Cl}_{0.3})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ notamos que existe uma componente residual de c'' a campo nulo. Isso pode indicar que os momentos magnéticos não estão totalmente compensados a campo nulo, o que pode em princípio gerar uma pequena magnetização local e levar a um valor não nulo de c'' . Neste ponto haveria necessidade de se realizar medidas de magnetização a fim de se verificar esta hipótese.

Uma análise dos diagramas de Argand do $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ visando o estudo de processos de relaxação foi realizado pelo grupo de Van Duyneveldt no Karmelinh Onnes Laboratory em Leiden. Em

uma - série de artigos publicados entre 1970 e 1982 [12] [17] [18] [19] [20] [21], esse grupo efetuou numerosas medidas no $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ e no $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Os resultados indicavam que na fase ordenada do $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ os tempos de relaxação eram longos, da ordem de 30 a 40 ms a 1.6 K, caindo a valores de cerca de 10 ms na fase paramagnética, resultados estes compatíveis com aqueles obtidos neste trabalho. Não foram capazes, no entanto, de associar um mecanismo típico de relaxação, salientando apenas que os tempos observados na fase paramagnética eram da ordem de grandeza dos observados em outros paramagnetos numa faixa equivalente de temperatura.

No último trabalho publicado [12], o grupo de autores envolvidos no estudo conclui que o processo de relaxação na fase ordenada é dominado pelo tempo de relaxação rede-banho ($t_{RB} \gg t_{SR}$), que depende da resistência térmica entre o cristal e o banho. O calor específico magnético da amostra está envolvido nesse tempo da forma $t_R = g r_0 C_H R_k$ (onde g depende da forma do cristal, r_0 é o raio médio da amostra, C_H é o calor específico e R_k é a resistência de Kapitza) e, portanto, sendo ele alto na fase ordenada isso leva a um tempo de relaxação alto. Na fase paramagnética, onde o calor específico é acentuadamente menor, os autores sugerem que o tempo observado está acima do que seria somente devido à relaxação cristal-banho (o único parâmetro que varia é C_H , ver figura 4 da referência [12]) e concluem que o tempo medido na fase paramagnética corresponde a um tempo efetivo em que os dois processos (spin-rede e rede-banho) contribuem.

Os nossos resultados para o $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ concordam em parte com os do grupo de Karmelinh Onnes. Entretanto, na fase ordenada notamos uma discrepância nos Diagramas de Argand na região de frequências mais altas. Os nossos dados sugerem a existência de mais de um tempo de relaxação. Não há dúvida de que a frequência do

máximo em c'' é da ordem de grandeza da encontrada para a relaxação rede-banho, mas é possível que vestígios de tempos de relaxação da ordem dos observados na fase paramagnética ($\sim 10^{-2}$ s) estejam presentes nesses diagramas.

No caso do sistema misto, onde possuímos um maior número de pontos no diagrama de Argand, notamos na fase antiferromagnética indícios da existência de pelo menos dois tempos de relaxação, conforme pode ser observado pelo semicírculo das figuras anteriores (traçado apenas para melhor visualização). Aqui os indícios de que um desses tempos é da mesma ordem do observado na fase paramagnética é bem mais evidente (compare as figuras 3.25 e 3.26). É possível então que este tempo seja da ordem de grandeza do tempo spin-rede e que os efeitos da relaxação rede-banho se restrinjam à fase ordenada, onde o calor específico é bem maior que na fase paramagnética.

3.3.2 DEPENDÊNCIA DE c' COM O CAMPO

Conforme foi mostrado por Fisher a susceptibilidade na presença de um campo magnético externo H , apresenta uma contribuição devido a este campo superposta à susceptibilidade a campo nulo. Esta contribuição devido ao campo magnético externo tem um comportamento do tipo:

$$c_H(T) \propto H^{Y_1} \cdot C_M(T)$$

onde $C_M(T)$ é o calor específico magnético e Y_1 é um expoente que depende do modelo que descreve o sistema. Para um modelo de Ising solúvel (2d), Fisher mostrou que $Y_1 = 2$.

Podemos em princípio testar essa dependência em H . Como a temperatura de Néel (ou temperatura crítica T_C) varia com o campo, usamos a temperatura reduzida $t = |(T - T_C)|/T_C$ para verificar esse comportamento para diferentes valores de t .

Na figura 3.29, temos um gráfico de c' em função da temperatura reduzida t com $T > T_C$ para a amostra de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Foram usados dados obtidos a uma frequência de 5 Hz do campo de excitação. Os valores do campo magnético externo foram de (a) 0, (b) 5.15, (c) 8.09 e (d) 10.05 kG. As temperaturas de Néel $T_N(H)$ são de 2.12, 2.00, 1.81 e 1.60 K respectivamente. Estas temperaturas foram obtidas para os casos (b), (c) e (d) no ponto de encontro das tangentes de um lado e do outro do pico nas curvas de c' vs. T (isso corresponde basicamente ao valor da temperatura no pico). Para o caso $H = 0$ (curva a), determinamos $T_N(0)$ como sendo a temperatura que corresponde à máxima derivada na curva de $c'_{H=0}$ vs. T , conforme indicado pelas relações de Fisher [4].

FIG. 3.29 - Gráfico de χ' em função da temperatura $t = |(T - T_C)| / T_C$ com $T > T_C$, para o campo magnético externo de (a) 0, (b) 5.15, (c) 8.09 e (d) 10.05 kG. A frequência do campo de excitação é de 5 Hz e a amostra é a de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

A susceptibilidade magnética de um material sujeito a um campo , externo H pode ser expressa da forma:

$$c(t, H) = c_0(t) + c_H(t) = c_0(t) + H^{Y1} \cdot C_M(t)$$

Da expressão acima, observamos que para obter o expoente $Y1$ é necessário construir gráficos da forma $\log(c' - c'_0)$ vs. $\log(H)$ e ajustar uma reta a esses pontos. O coeficiente angular desta reta é o expoente $Y1$. Assim sendo, construímos estes gráficos para diferentes temperaturas reduzidas, a fim de determinar o expoente $Y1$. A tabela abaixo mostra os resultados obtidos para $T > T_C$ com t igual a 0.1, 0.05 e ≈ 0 . Note que o expoente é aproximadamente independente de t .

t	≈ 0	0.05	0.10
$Y1$	2.43	2.36	2.55

TAB. 3.2 - Expoente $Y1$ da dependência de c' com o campo magnético externo para alguns valores de t com $T > T_C$ na amostra de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Analogamente ao que foi feito para $T > T_C$, fizemos um gráfico de c' em função da temperatura reduzida t para $T < T_C$. Este gráfico é apresentado na figura 3.30 onde as legendas (a), (b), (c) e (d) correspondem às da figura anterior.

FIG. 3.30 - Gráfico de c' em função da temperatura $t = |T - T_C| / T_C$ com $T < T_C$, para o campo magnético externo de (a) 0, (b) 5.15, (c) 8.09 e (d) 10.05 kG. A frequência do campo de excitação é de 5 Hz e a amostra é a de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Na tabela 3.3 temos resumido o valor do expoente $Y1$ obtido para os mesmos valores de temperatura da tabela anterior ($T < T_C$).

t	≈ 0	0.05	0.10
$Y1$	2.28	2.33	2.21

TAB. 3.3 - Expoente $Y1$ da dependência de c' com o campo magnético externo para alguns valores de t com $T < T_C$ na amostra de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

É interessante notar que para $T < T_C$ as curvas são praticamente paralelas umas às outras, enquanto que para $T > T_C$ isto não ocorre. No entanto, em ambos os casos o expoente se mantém praticamente constante. Dos dados anteriores podemos retirar um expoente médio, no que resulta em $Y1 = 2.36 \pm 0.12$. Esse resultado é próximo ao obtido para um modelo de Ising em 2d ($Y1 = 2$).

3.3.3 DETERMINAÇÃO DOS EXPOENTES CRÍTICOS a e a'

O expoente crítico a , como já foi explicado anteriormente, pode ser obtido experimentalmente através de medidas de susceptibilidade, já que c_T apresenta o mesmo comportamento crítico que C_H na transição. No entanto, nem sempre é fácil de se obter c_T experimentalmente. Isto porque normalmente são feitas medidas de susceptibilidade AC, e para a obtenção de c a condição $w \ll t^{-1}$ deve ser obedecida. Em certos casos, esta condição não é fácil de ser satisfeita experimentalmente, já que às vezes isto implicaria na utilização de frequências extremamente baixas do campo de excitação. Para os casos onde o sistema é bem descrito pelas relações de Casimir-Du Pré existe uma outra forma de se obter o expoente a . Neste caso, podemos obter experimentalmente $\chi_T - \chi_{ad} = 2 \cdot c''_{max}$ onde c''_{max} é a parte imaginária susceptibilidade AC obtida para a condição $w = \tau^{-1}$. A partir desta expressão. Podemos ajustar uma função do tipo $2 \cdot c''_{max} = A \cdot t^a + B$, com $t = |(T - T_C)| / T_C$ e assim obter o expoente a [22]. A frequência em que a condição $wt = 1$ é satisfeita se encontra, em nosso caso, em torno de 5 Hz. Por esta razão, utilizamos os arquivos obtidos a esta frequência do campo de excitação, para a análise subsequente. Por uma questão de coerência com a notação usualmente utilizada, iremos distinguir entre os expoentes a e a' . O primeiro se refere ao caso $T > T_C$, enquanto o segundo se refere ao caso $T < T_C$.

Na figura 3.31 apresentamos um gráfico de c''_{max} vs. t obtido com a amostra de $MnBr_2 \cdot 4 H_2O$ para um campo externo de 5.15 kG e para os casos de (a) $T < T_C$ e (b) $T > T_C$. Note que para $T < T_C$ no intervalo $10^{-3} < t < 10^{-1}$, os pontos experimentais estão aproximadamente sobre uma reta, o que indica que o expoente a' é próximo a zero. Para $T > T_C$ podemos distinguir claramente dois comportamentos distintos: Um no intervalo $10^{-3} < t < 10^{-2}$ onde

novamente podemos notar um expoente próximo a zero e uma região de curvatura positiva para $t > 10^{-2}$. Para ambos os casos, para $t < 10^{-3}$ podemos notar um arredondamento intrínseco do sistema. As setas colocadas nestes gráficos indicam a faixa de temperatura t na qual se ajustou a curva $2 \cdot c''_{max} = A \cdot t^{-a} + B$ aos pontos experimentais. Os pontos para $t < t_1$ não foram incluídos no ajuste devido ao arredondamento da curva nesta faixa.

FIG. 3.31 - Curva de c''_{max} em função de t . A curva (a) corresponde a $T < T_C$ e (b) $T > T_C$. A frequência do campo de excitação é 5 Hz, o campo externo é de 5.15 kG e a amostra é de $MnBr_2 \cdot 4 H_2O$.

A curva colocada sobre os pontos experimentais representa o melhor ajuste obtido, dentro da região $t_1 < t < t_2$. Para $T > T_C$ (curva a) obtivemos um expoente $a = 0.107$. Para $T < T_C$ temos que $a' = 0.0538$. H. A. Groenendijk e A. J. Van Duyneveldt, usando esta mesma técnica obtiveram para este material $a' = 0.10 \pm 0.05$ no intervalo $10^{-3} < t < 4 \cdot 10^{-2}$ para $T < T_C$ e $a \approx 0.1$ no intervalo $10^{-3} < t < 10^{-2}$ para $T > T_C$. No caso de $T > T_C$, forçaram o valor de

$a = 0.10$ e ajustaram os valores dos parâmetros A e B , alegando "baixa precisão dos dados". Em nosso caso dispomos de um número significativamente maior de dados experimentais, o que contribui para um maior significado do nosso resultado.

Na figura 3.32, mostramos medidas de alta resolução do calor específico para este material obtidas por Kreps e Friedberg [23] em uma amostra policristalina. Para $T < T_C$ esses autores obtiveram $a' \sim 0$ dentro de ± 0.03 para $10^{-3} < t < 10^{-1}$, e para $T > T_C$ obtiveram um expoente $a = 0.12$ (+0.02, -0.03) no intervalo $10^{-3} < t < 4 \cdot 10^{-1}$.

FIG. 3.32 - Gráfico de C_p vs $|T - T_c| / T_c$ para (a) $T > T_c$ e (b) $T < T_c$. As setas indicam o intervalo do ajuste efetuado para a obtenção dos expoentes críticos a e a' . Foi utilizada uma amostra policristalina de $\text{MnBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Retirado da referência [23]).

4. CONCLUSÕES

O processo de relaxação por nós estudado parece não ser devido apenas a efeitos de relaxação spin-rede. Os desvios apresentados em relação ao modelo de Casimir-Du Pré pode ser atribuídos a efeitos de relaxação spin-banho, que na temperatura em que trabalhamos pode possuir uma influência significativa. Aparentemente, o processo medido é uma combinação dos efeitos de relação spin-rede com a relaxação rede-banho.

Quanto à dependência da susceptibilidade com o campo, pudemos obter um valor para o expoente γ_1 , bastante próximo daquele previsto para um modelo de Ising a 2d.

Finalmente, pudemos verificar a viabilidade de se obter o expoentes α e α' através de curvas de $C_{\max}$ vs. t . A obtenção destas curvas de uma forma mais sistemática deverá ser realizada futuramente. Os valores obtidos para os expoentes críticos α e α' , e a faixa de temperatura reduzida em que as medidas foram realizadas, são compatíveis com os dados obtidos em medidas de calor específico.

APÊNDICE A - SUSCEPTIBILIDADE DIFERENCIAL AC

A medida de susceptibilidade magnética é feita normalmente utilizando-se um sistema de ponte de mútua indutância. A susceptibilidade medida desta forma é chamada de susceptibilidade diferencial AC.

Neste tipo de medida, a amostra está sujeita a um campo magnético total do tipo:

$$H_T = H + h, \text{ sendo } h = h_0 \cdot \exp(i\omega t)$$

onde: H é o campo magnético constante produzido por um grande solenóide (bobina supercondutora)
 h é um campo alternado conhecido como campo de excitação, que é produzido por um pequeno solenóide (bobina primária) e é paralelo a H .

Desta forma, o momento magnético da amostra, quando h é suficientemente pequeno, pode ser dado por:

$$M_T = M + m \quad \text{com } m = m_0 \cdot \exp[i(\omega t - f)]$$

onde incluímos a fase f que representa a possibilidade de haver um atraso entre o campo aplicado (h) e a magnetização (m), e que ocorre quando há absorção de energia na amostra.

Disto, resultam duas componentes da susceptibilidade: A susceptibilidade estática (c_0), e a susceptibilidade complexa (c_{AC}), as quais podem ser dadas por:

$$\mathbf{c}_0 = \left[\frac{\partial M}{\partial H} \right]_T$$

$$\mathbf{c}_{AC} = \frac{m}{h} = \frac{m_0}{h_0} \cdot \exp(-i\mathbf{f}) = \mathbf{c}' - i\mathbf{c}''$$

O termo $\mathbf{c}''$ por estar associado à absorção de energia é muitas vezes chamado de componente de perda ou de absorção.

APÊNDICE B - O LOCK-IN

Os *lock-in's* são instrumentos destinados à detecção e medida de sinais AC muito pequenos. Um *lock-in* pode fazer medidas precisas de pequenos sinais, mesmo quando estes são encobertos por ruídos que podem ser centenas de vezes maiores que o sinal de interesse.

Essencialmente, um *lock-in* é um filtro com uma largura de banda estreita e que é sintonizado na frequência do sinal de interesse, rejeitando assim o ruído indesejável e permitindo a medida de uma forma precisa. Além de filtragem, um *lock-in* também fornece ganho ao sinal medido.

FIG. A1 - Diagrama em blocos simplificado de um *lock-in*.

Vejam os rapidamente o funcionamento básico do *lock-in* utilizado por nós, e cujo diagrama em blocos simplificado pode ser visto na figura A1.

Dois sinais são fornecidos ao *lock-in*: O sinal de referência e o sinal de resposta do experimento. O sinal de referência é utilizado para informar ao *lock-in* a frequência exata do sinal de interesse. O circuito PLL (*Phase-Lock Loop*) é então "travado" automaticamente nesta frequência, gerando os sinais $\cos(\omega_r t)$ e $\sin(\omega_r t)$.

O sinal $V_e \cos(\omega_e t + f)$ do experimento é amplificado por um amplificador diferencial de alto ganho, sendo a seguir multiplicado pelos sinais de saída do PLL. Esta multiplicação desloca cada componente da frequência do sinal de entrada (ω_e) pela frequência de referência (ω_r), de tal forma que à saída, teremos os sinais:

$$\begin{aligned} V_1 &= V_e \cos(\omega_r t) \cdot \cos(\omega_e t + f) \\ &= 1/2 V_e \cos[(\omega_r + \omega_e) \cdot t + f] + 1/2 V_e \cos[(\omega_r - \omega_e) \cdot t + f] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_2 &= V_e \sin(\omega_r t) \cdot \cos(\omega_e t + f) \\ &= 1/2 V_e \sin[(\omega_r + \omega_e) \cdot t + f] + 1/2 V_e \sin[(\omega_r - \omega_e) \cdot t + f] \end{aligned}$$

A componente soma de cada sinal é atenuada por um filtro passa-baixa. Do sinal restante, somente aquelas componentes cuja diferença estejam dentro da largura de banda do filtro irão para o amplificador DC. Desde que o filtro passa-baixa pode ter constantes de tempo de até 100 s, o *lock-in* é capaz de rejeitar ruídos que estão a mais de 0.0025 Hz fora do sinal de referência.

Para sinais que estão em fase com a referência ($f = 0$) a saída V_1 será máxima e V_2 será zero. Analogamente, para sinais que estão a 90° com a referência, teremos que V_2 será máxima e V_1 será zero.

Em nosso caso, utilizamos um *lock-in* de dois canais, sendo um dos canais utilizado para medir a parte do sinal em fase com a referência, e o outro canal o sinal a 90° (em quadratura com a referência). O diagrama de blocos mais completo de um *lock-in* de dois canais pode ser visto na figura A2.

FIG. A2 - Diagrama em blocos de um *lock-in* de dois canais.

APÊNDICE C – INTERFACE GPIB

O GPIB (*General Purpose Instrument Bus*) definido pelo padrão IEEE-488, oferece uma estrutura bastante poderosa e rápida de transferência de dados entre instrumentos inteligentes. Usando-se este padrão é possível ligar um microcomputador a até 14 instrumentos, controlando-os e/ou programando-os. Dados podem ser mandados, recebidos ou transferidos via *bus* GPIB. O padrão IEEE-488 (*Institute for Electrical and Electronic Engineers*) é que define todos os níveis de tensão e corrente, pinagens, especificações do conector, tempos e outras características, permitindo a interconexão dos instrumentos de uma forma fácil e segura. O cabo GPIB possui em cada extremidade um conector macho e um conector fêmea, permitindo uma ampla variedade de ligações, observando-se que ao final todos estarão ligados em paralelo.

As comunicações entre instrumentos no *bus* são realizadas identificando-se um dispositivo para enviar as informações e um ou mais dispositivos para recebê-las. O dispositivo que envia as informações é conhecido como *talker* e o que recebe como *listener*. O *controller* (geralmente um microcomputador equipado com interface GPIB) é quem coordena as comunicações no *bus*, identificando quem será *talker* e quem será *listener*, através do envio dos comandos apropriados.

Existem dispositivos que são capazes de suportar mais do que um destes modos. O *controller*, por exemplo, geralmente aceita os três estados, enquanto que uma impressora no *bus* funcionaria sempre como *listener*.

Embora um sistema possa ter mais do que um *controller*, somente um pode estar ativo em qualquer instante. Similarmente, somente um *talker* pode estar operando por vez. Desde que *listeners*

são passivos, pode existir mais do que um instrumento neste estado em cada instante.

A cada instrumento GPIB está associado um endereço de dispositivo, de forma ao controlador poder distinguir um instrumento de outro. Não pode, portanto, haver dois ou mais instrumentos com o mesmo endereço GPIB. Por essa razão, os instrumentos que possuem interface GPIB permitem alterar o endereço com que são conhecidos no *bus*, de forma a que estes sejam escolhidos sem que haja repetição.

Os comandos enviados pelo *controller* são divididos em duas categorias: Os padrões e os específicos. Os comandos padrões são aqueles reconhecidos por qualquer instrumento que esteja ligado ao *bus*, e se referem basicamente a comandos de controle de *bus* e do estado dos instrumentos. Fazem parte desta categoria por exemplo, os comandos que colocam um instrumento como *talker* ou como *listener*. Os comandos específicos, são aqueles que variam de instrumento para instrumento. É preciso conhecer os comandos específicos para cada instrumento presente no *bus*, para podermos controlá-los corretamente.

REFERÊNCIAS

- [1] S. Smart, Effective field theories of magnetism, W. B. Saunders, Philadelphia (1966).
- [2] C. H. Westphal e C. C. Becerra, J. Phys. C.: Solid State Phys. 15 6221 (1982).
- [3] J. Als Nielsen, Neutron scattering and spatial correlation near the critical point (1973).
- [4] M. E. Fisher, Phil. Mag. 7 1731 (1962).
- [5] J. Skalyo, A. F. Cohen, S. A. Friedberg e R. B. Griffiths, Phys. Rev. 164 705 (1967).
- [6] R. J. Benzie e A. H. Cooke, Proc. Phys. Soc. LXIII 201 (1949).
- [7] A. Van der Bilt, P.H.D. Thesis, Leiden (1978).
- [8] H. B. G. Casimir e F. J. Du Pré, Physica 5 507 (1938).
- [9] H. B. G. Casimir, D. Bijl e F. K. Du Pré, Physica VIII 449 (1941).
- [10] T. P. Valkering e L. C. Van der Marel, Physica 47 412 (1970).
- [11] J. Flokstra, G. J. Gerritsma, G. A. Hartemink e L. C. Van der Marel, Physica 77 99 (1974).
- [12] H. A. Groenendijk, J. Flokstra e A. J. Van Duynveldt, Physica 112B 33 (1982).

- [13] C. C. Becerra, Tese de Doutorado, IFUSP (1974).
- [14] R. F. Altman, S. Spooner, D. P. Landau e J. E. Rives, Phys. Rev. B 11 458 (1975).
- [15] C. C. Becerra, A. Paduan Filho e N. F. Oliveira Jr., Solid St. Comm. 16 791 (1975).
- [16] C. H. Westphal e C. C. Becerra, J. Phys. C: Solid St. Phys. 13 L527 (1980).
- [17] A. J. Van Duyneveldt, J. Soeteman e L. J. Jongh, J. Phys. Chem. Solid 36 481 (1975).
- [18] J. Soeteman, A. J. Van Duyneveldt e C. J. Gorter, Physica 45 435 (1969).
- [19] H. A. Groenendijk, A. J. Van Duyneveldt e R. H. Willett, Physica 101B 320 (1980).
- [20] M. A. Losheen, J. Van Den Broek E C. J. Gorter, Physica XXIV 1061 (1958).
- [21] M. A. Losheen, J. Van Den Broek, E C. J. Gorter, Physica XXIV 1076 (1958).
- [22] H. A. Groenendijk e. A. J. Van Duyneveldt, Physica 86-88B 1265 (1977).
- [23] L. W. Kreps e S. A. Fridberg, Journal or Low Temp. Phys. 26 317 (1977).