UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ESTUDO DAS INTERAÇÕES MAG-
NETO - ELÁSTICAS EM LIGAS
DE CROMO - VANÁDIO

ELISABETH PAVÃO DE CASTRO

Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos -
USP, para obtenção do título de
Doutor em Ciências (Física Apli-
cada)

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cesar de Camargo

São Carlos, Março de 1988

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____
Elisabeth Pavão de Castro APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO,
EM 21 DE março DE 1988

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Paulo Cesar de Camargo (orientador)

Prof. Dr. José Antonio Eiras

Prof. Dr. Maria Cristina Terrile

Prof. Dr. Máximo Siu Li

Prof. Dr. José Alberto Rodrigues Jordão

A meus pais, Ivo e Inês

A meu marido, Jarbas e

aos meus filhos: Leonardo

Gabriela

Guilherme

AGRADECIMENTOS

Muitos foram os que das maneiras mais distintas (incentivando, discutindo, construindo, desenhando, datilografando, etc...) colaboraram para esta tese.

Agradecimentos ao Paulo (Prof. Dr. Paulo Cesar de Camargo) que propôs e orientou este trabalho. Ao Gilmar (Prof. Dr. Gilmar Eugênio Marques) que acompanhou o meu trabalho na ausência do Paulo e pelas discussões de inestimável valor na parte teórica desta tese. Agradecimento especial ao Eiras (Prof. Dr. José Antonio Eiras) pelo constante apoio e incentivo. Ao Jordão (Prof. Dr. José Alberto Rodrigues Jordão), Wilson (Prof. Dr. Wilson Aires Ortiz) e Zé (Prof. Dr. José D'Albuquerque e Castro) pelas nossas conversas sobre este trabalho.

Ao Baiano (Paulo F.S. Moraes), Picon (Francisco J. Picon), Ortega (José Carlos Ortega), pelo carinho e presteza que sempre me atenderam nos serviços da oficina mecânica. Ao Tite (Norival Marques) que sempre me socorreu nos problemas com o MATEC e outros equipamentos eletrônicos.

A FAPESP pela bolsa outorgada no início deste programa de doutorado.

Ao Prof. Michel Aegerter, pela autorização do uso das facilidades de seu laboratório de luminescência, onde foram realizadas medidas com campo magnético.

Ao Gusto (José Augusto Lopes da Rocha) pela confecção dos desenhos.

Ao Sw (Swamy Pavão) pelo excelente trabalho de datilografia.

Ao Marechal (Italo Carlos Celestino) pelo serviço de xerox e encadernação desta tese.

Ao Vanderlei pelo empréstimo do sistema de edição de texto.

Agora gostaria de fazer um agradecimento muito especial a pessoas que não fazem parte deste mundo técnico e científico, mas que igualmente contribuíram para que esta tese hoje esteja sendo escrita. Essas pessoas fazem parte de um outro mundo também muito importante; o meu lar... agradeço então aos meus três filhos, Leonardo, Gabriela e Guilherme, que por "este pouco" foram privados de muitas coisas; ao Jarbas que á sua maneira sempre procurou me incentivar; a Elisabete pela sua responsabilidade na trabalho ao longo desses anos (e a Olga, nos últimos meses), e finalmente aos meus pais que são a origem de tudo...

ÍNDICE

CAPÍTULO I - Introdução

Introdução	1
------------------	---

CAPÍTULO II - O antiferromagnetismo do cromo e suas ligas

II.1	Introdução histórica	3
II.2	O estado antiferromagnético do cromo	5
II.3	Ordem das transições	12
II.4	Origem do AFM no cromo	16
II.5	Teoria de bandas	18
II.6	Ligas diluídas de cromo	25

CAPÍTULO III - Técnicas e Procedimentos experimentais

III.1	Medidas ultrassônicas	31
III.1.1	Medidas de constante elástica	32
III.1.2	Medidas de atenuação x temperatura	36
III.1.3	Precisão nas medidas de velocidade e atenuação	37
III.2	Técnicas de medidas de susceptibilidade magnética e resistividade elétrica	40
III.3	As amostras	42
III.3.1	Crescimento das amostras	42
III.3.2	Caracterização dos monocristais	46
III.3.3	Preparação das amostras para medidas	55
III.4	Suportes de amostras e Criostato	56
III.5	Sistemática nas medidas ultrassônicas	59

CAPÍTULO IV	- Resultados e Discussões	61
IV.1	Resultados de atenuação e constante elástica	62
IV.2	Modelo teórico	78
IV.3	Outros resultados	94
IV.3.1	Dependência da atenuação com a frequência ..	94
IV.3.2	Medidas de susceptibilidade magnética e resistividade elétrica ...	102
CAPÍTULO V	- Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	115
APÊNDICE 1	- Forno a arco	117
APÊNDICE 2	- Polimento para medidas com ultrassom	122
APÊNDICE 3	- Acoplantes	125
APÊNDICE 4	- Controlador proporcional de temperatura	127
APÊNDICE 5	- Medidas com campo magnético e modelo de domínios	135
APÊNDICE 6	- Programas para calcular a atenuação e constante elástica teórica e experimental ...	149
APÊNDICE 7	- Cálculos de e C11	155
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		165

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	-	Algumas propriedades físicas do Cr perto de TN ...	4
Figura 2	-	Parte da tabela periódica	5
Figura 3	-	Ilustração da SDW do cromo	6
Figura 4	-	(a) Intensidade de espalhamento de neutrons x temperatura no cromo	8
		(b) Estrutura magnética do Cr AFM, single Q, no plano (100)	9
Figura 5	-	Ilustração da LSDW e TSDW	10
Figura 6	-	Espalhamento elástico x temperatura no cromo na posição (0, 0, 1 -)	13
Figura 7	-	Calor específico x temperatura no Cr	14
Figura 8	-	Strain e expansão térmica x temperatura no Cr ...	15
Figura 9	-	Energia x vetor de onda	
		(a) Elétron livre	19
		(b) Elétron num potencial periódico	19
		(c) Elétron num cristal AFM	20
Figura 10	-	(a) Estrutura de bandas do Cr PM	22
		(b) Secção transversal da superfície de Fermi do Cr PM	22
		(c) 1ª Zona de Brillouin de rede bcc	22
Figura 11	-	Representação esquemática das bandas de energia num metal AFM	23
Figura 12	-	TN e $\langle \sigma \rangle$ em ligas de Cr x concentração de diluente	26
Figura 13	-	Q x concentração de diluente em ligas de Cr	26

Figura 14 -	Ln TN x concentração de diluente em ligas de Cr	28
Figura 15 -	Momento magnético relativo x TN relativa para ligas de Cr	28
Figura 16 -	Ilustração da variação do vetor de onda Q com a concentração de eletrons	30
Figura 17 -	Sistema para medida de velocidade	32
Figura 18 -	Ecograma, trem de ecos, Superposição de pulsos	34, 35
Figura 19 -	(a) Sistema para registro automático de atenuação	38
	(b) Diagrama de blocos do sistema de registro automático de atenuação	39
Figura 20 -	Esquema da ponte de indutância	41
Figura 21 -	Forno a arco	43
Figura 22 -	Detalhe da parte interna do crescedor de monocristais	45
Figura 23 -	Suporte de amostra para estudo metalográfico	47
Figura 24 -	Célula eletrolítica	47
Figura 25 -	(a), (b), (c), (d) Superfícies da amostra Cr - 1,5% V após polimento e ataque eletrolítico	48, 49
Figura 26 -	(a), (b), (c), (d) Superfícies da amostra Cr - 1,0% V após polimento e ataque eletrolítico	50, 51
Figura 27 -	Vetor de burger	52
Figura 28 -	"Laues" da amostra Cr - 0,2% V	54
Figura 29 -	Suportes de amostras	57

Figura 30 - Criostato	58
Figura 31 - Atenuação x temperatura Cr (10 MHz)	63
Figura 32 - Atenuação x temperatura Cr - 0,2% V (10 MHz)	64
Figura 33 - Atenuação x temperatura Cr - 0,5% V (10 MHz)	65
Figura 34 - Atenuação x temperatura Cr - 0,67% V (10 MHz) ...	66
Figura 35 - Atenuação x temperatura Cr - 1,0% V (10 MHz)	67
Figura 36 - Atenuação x temperatura Cr - 1,5% V (10 MHz)	68
Figura 37 - Dependência de TN com a % de vanádio	69
Figura 38 - Ecogramas em várias temperaturas	71
Figura 39 - C11 x T no Cr	72
Figura 40 - C' x T no Cr - 0,2% V	73
Figura 41 - C11 x T no Cr - 0,67% V	74
Figura 42 - C11 x T no Cr - 1,0% V	75
Figura 43 - C11 x T no Cr - 1,5% V	76
Figura 44 - Evolução da região AFM ordenada	80
Figura 45 - Variáveis termodinâmicas e as relações de Maxwell	155
Figura 47 - Atenuação e C11 x T do Cr, teórico e experimental	86
Figura 48 - Atenuação e C11 x T do Cr - 0,67% V, teórico e experimental	87
Figura 49 - Atenuação e C11 x T do Cr - 1,0% V, teórico e experimental	88

Figura 50 - Atenuação e C_{11} x T do Cr - 1,5% V, teórico e experimental	89
Figura 51 - Strain e expansão térmica x T em ligas de Cr-V ..	93
Figura 52 - Atenuação x temperatura, Cr - 0,2% V, 30 MHz	96
Figura 53 - Atenuação x temperatura, Cr - 0,2% V, 50 MHz	97
Figura 54 - Atenuação x temperatura, Cr - 0,67% V, 30 MHz ...	98
Figura 55 - Atenuação x temperatura, Cr - 0,67% V, 50 MHz ...	99
Figura 56 - Atenuação x temperatura, Cr - 1,5% V, 30 MHz ...	100
Figura 57 - Atenuação x temperatura, Cr - 1,5% V, 50 MHz ...	101
Figura 58 - Susceptibilidade magnética x temperatura no Cr, da Ref. (44)	104
Figura 59 - Susceptibilidade magnética x temperatura no Cr, este trabalho	105
Figura 60 - Susceptibilidade magnética x temperatura no Cr - 0,2% V	106
Figura 61 - Susceptibilidade magnética x temperatura no Cr - 1,0% V	107
Figura 62 - Susceptibilidade magnética x temperatura no Cr - 1,5% V	108
Figura 63 - Resistividade elétrica x temperatura em ligas de Cr	110
Figura 64 - Resistividade elétrica x temperatura no Cr	111
Figura 65 - Resistividade elétrica x temperatura no Cr - 0,2 % V	112
Figura 66 - Resistividade elétrica x temperatura no Cr - 1,0 % V	113

Figura 67 - Resistividade elétrica x temperatura no Cr - 1,5 % V	114
Figura A.1.1 - Tampa Forno a arco	118
Figura A.1.2 - Base Forno a arco	119
Figura A.2.1 - Montagem para polimento	122
Figura A.2.2 - Politriz para polimento simultâneo de 2 faces opostas	124
Figura A.5.1 - Efeito do campo magnético na atenuação ultrassônica do Cr	142
Figura A.3 - Controlador de Temperatura + rampa	134
Figura A.5.2 - Esquema do sistema de medida com campo magnético	144
Figura A.5.3 - Resultados de Medidas com campo magnético ..	147

INDICE DE TABELAS

TABELA I - Características das amostras 62

TABELA II - Frequências de relaxação ω_0 , ω_c ,
coeficientes de difusão D e temperaturas
de transição TN 91

RESUMO

Medidas de atenuação ultrassônica e constante elástica em ligas de Cr-V, utilizando técnicas de pulso eco foram realizadas e as transições na temperatura de Néel, T_N , estudadas.

Um modelo teórico é proposto para descrever os comportamentos da atenuação e constante elástica perto da transição em T_N .

De acordo com o modelo proposto a adição de vanádio diminui drasticamente o coeficiente de difusão, modificando a natureza da transição.

Foram utilizadas amostras de cromo contendo 0,2% V; 0,5% V; 0,67% V; 1,0% V e 1,5% V. A partir da dependência aproximadamente linear de T_N com a concentração de vanádio concluiu-se que 3,3% V corresponde a $T_N = 0$ K.

O efeito do campo magnético até 4,5 T revelou-se insuficiente para a obtenção de monodomínio magnético e não causa nenhuma variação mensurável em T_N .

ABSTRACT

Measurements of ultrasonic attenuation and elastic constant in Cr-V alloys, using pulse echo techniques were realized and the transitions at the Néel temperature, T_N , were studied.

We propose a theoretical model which describe the behaviour of the ultrasonic attenuation and elastic constant near the transition in T_N .

According to the theoretical model the addition of Vanadium to chromium, drastically diminishes the diffusion coefficient thus changing the nature of the transition.

It was used samples of chromium containing 0,2% V; 0,5% V; 0,67% V; 1,0% V and 1,5% V. From the approximately linear dependence of T_N With the Vanadium concentration it was concluded that 3,3% V corresponds to $T_N=0$.

The effect of magnetic fields up to 4,5 T was insufficient to produce "single-Q" samples, and did not cause any mensurable variation in T_N .

CAPÍTULO I

Introdução

Os projetos em ligas metálicas com propriedades específicas, até pouco tempo atrás, vinham se baseando quase que exclusivamente em estudos metalográficos e de estrutura cristalina. No entanto, o estágio tecnológico atual tem exigido muitas vezes conhecimento de propriedades mais básicas, as quais podem ser obtidas através do estudo de constantes elásticas, atenuação ultrassônica, efeitos de campos magnéticos, resistividade elétrica, etc...

As ligas de Cromo-Vanádio nas quais está baseado este trabalho, constitui o sistema binário menos conhecido entre as ligas cúbicas de corpo centrado. [Do ponto de vista tecnológico a maior importância do cromo é a sua capacidade de formar filmes finos de óxido impedindo a corrosão especialmente em aços].

Teve este trabalho como objetivo principal estudar as correlações entre as propriedades elásticas, constante elástica e atenuação ultrassônica, e as estruturas eletrônicas e magnéticas das ligas diluídas de Cr-V, além da simples determinação desses dados experimentais até então não disponíveis na literatura. Para tal, medidas de atenuação ultrassônica e constante elástica foram realizadas no intervalo de temperatura de 100K a temperatura ambiente, em amostras monocristalinas de Cr, Cr - 0,2% V, Cr - 0,5% V, Cr - 0,67% V, Cr - 1,0% V, Cr - 1,5% V; e os resultados estão apresentados no Capítulo IV. Essas amostras foram preparadas na Rice University (Houston - Texas - USA) pela técnica de refinamento por zona flutuante (27). Medidas de resistividade elétrica e susceptibilidade magnética nessas amostras e alguns outros policristais de Cr-V também foram feitos com os objetivos de: (i) testar essas duas técnicas que haviam

sido implantadas pelo Prof. Dr. W. A. Ortiz; e (ii) determinar as curvas de susceptibilidade magnética x temperatura dessas amostras, também não existentes na literatura. Os resultados dessas medidas se encontram no Capítulo IV.

A atenuação ultrassônica no cromo puro apresenta um pico bastante acentuado em torno da temperatura de Néel, o qual já é conhecido há bastante tempo (31), (32), (36). No entanto, não encontramos na literatura nenhum modelo teórico que explique tal anomalia. Tendo em vista este fato e também a grande diferença entre os comportamentos da atenuação nas ligas e no Cr puro, fomos levados a desenvolver um modelo para tentar explicar tais resultados. Este modelo, baseado na termodinâmica de um sistema magnético sob campo acústico aplicado, é apresentado no Capítulo IV, onde discutimos e fazemos uma comparação entre os valores teóricos (modelo) e experimentais.

A realização das medidas experimentais requereu uma série de tarefas complementares que vão desde o crescimento, caracterização e preparação de amostras para medidas até a construção de porta amostras, controladores de temperaturas, fornos para a obtenção de policristais, etc. As técnicas experimentais utilizadas e instrumentos desenvolvidos estão descritos detalhadamente no Capítulo III e nos Apêndices 1, 2 e 4. O apêndice 3 é reservado a algumas palavras sobre acoplantes e no apêndice 5 apresentamos o modelo de domínios e alguns resultados de medidas de atenuação com campo magnético aplicado.

Devido ao peculiar comportamento magnético do cromo, o Capítulo II é reservado á descrição detalhada do "sistema" cromo e de seu antiferromagnetismo.

Finalmente, no Capítulo V, apresentamos as conclusões e sugestões, completando este trabalho.

CAPÍTULO II

"O antiferromagnetismo do cromo e suas ligas"

II.1 Introdução Histórica

Em 1936, Néel (1) sugeriu pela primeira vez que o cromo era um antiferromagneto. Em 1932 Bridgman (2), usando a anomalia na resistividade elétrica (Fig. 1) para estudar a dependência de T_N , (temperatura de transição de Néel), com a pressão, obteve experimentalmente evidências de que havia uma transição de fase no cromo, a qual mais tarde foi identificada por transição de Néel. Shull e Wilkinson (3), em 1953, através de um estudo sistemático de difração de neutrons, em amostras do grupo 5: V, Nb, grupo 6: Cr, Mo e W e grupo 7: α -Mn, mostraram que o cromo era um metal antiferromagnético. Eles encontraram que somente Cr e α -Mn apresentam reflexões antiferromagnéticas. Desde então muitos estudos têm sido feitos para tentar esclarecer o estado antiferromagnético (AFM) e seus efeitos nas propriedades do cromo.

Metais antiferromagnéticos são particularmente interessantes porque sua estrutura eletrônica pode ser substancialmente modificada pela periodicidade extra associada com a ordem magnética. Quando um metal antiferromagnético é esfriado através da temperatura de ordenamento, T_N , a superfície de Fermi e as propriedades que dela dependem podem ser substancialmente alteradas.

Fine e colaboradores (4), usando amostras de pó de Cr prensado, encontraram em T_N mudanças descontínuas no módulo de Young, atrito interno, expansão térmica, resistividade elétrica e poder termoelétrico. Dos dados sobre módulo de Young, Fine e

colaboradores encontraram uma outra transição perto da temperatura de 121 K, que foi identificada mais tarde como a temperatura de spin-flip, a qual será descrita na secção II.2.

A variação com a temperatura de várias propriedades físicas do cromo na vizinhança da temperatura de Néel, $T_N \approx 311\text{K}$, é mostrada na Figura 1 da ref. (5)

Figura 1 - Propriedades físicas perto da temperatura de transição de Néel, $T_N = 311\text{ K}$ no cromo.

α - expansão térmica em unidades 10^{-6} K^{-1}
 ρ - resistividade elétrica em relação ao seu valor em 273 K
 C_p - Calor específico em unidades $\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 S - Poder termoelétrico em unidades 10^{-6} V K^{-1}
 Da ref. (5)

II.2 O estado antiferromagnético do cromo

O cromo é um metal de transição, pertencente ao grupo 6B (Figura 2). Sua estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado (bcc), com parâmetro de rede $a = 2,88 \text{ \AA}$. Sua estrutura eletrônica é $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$. A camada 3d, não está completamente cheia, e esses 5 elétrons 3d, aos quais chamamos elétrons itinerantes, é que dão origem á interessante estrutura magnética do cromo. A particular relação entre a largura de banda e a densidade de elétrons no Cr faz com que este metal apresente transição magnética enquanto Mo e W com estruturas eletrônicas semelhantes sejam paramagnéticos a qualquer T. Deve-se notar que flutuações de SDW e CDW foram previstas em metais paramagnéticos e são observadas no Cr á temperaturas de pelo menos $2 \times T_N$. (47).

4 B	5B	6 B	7 B	8	Nº Atômico
<div>22</div> <div>Ti</div> <div>$[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$</div> <div>Hex</div>	<div>23</div> <div>V</div> <div>$[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$</div> <div>BCC</div> <div>$a = 3.02 \text{ \AA}$</div>	<div>24</div> <div>Cr</div> <div>$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$</div> <div>BCC</div> <div>$a = 2.88 \text{ \AA}$</div>	<div>25</div> <div>Mn</div> <div>$[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$</div> <div>Cub</div>	<div>26</div> <div>Fe</div> <div>$[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$</div>	Estrutura Eletrônica
<div>40</div> <div>Zr</div>	<div>41</div> <div>Nb</div> <div>$[\text{Kr}] 4d^4 5s^1$</div> <div>BCC</div>	<div>42</div> <div>Mo</div> <div>$[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$</div> <div>BCC</div>	<div>43</div> <div>Tc</div> <div>$[\text{Kr}] 4d^5 5s^2$</div> <div>Hex</div>	<div>44</div> <div>Ru</div>	Estrutura Cristalina
<div>72</div> <div>Hf</div>	<div>73</div> <div>Ta</div>	<div>74</div> <div>W</div> <div>$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^6 6s^2$</div> <div>BCC</div>	<div>75</div> <div>Re</div>	<div>76</div> <div>Os</div>	

Figura 2 - Parte da tabela periódica mostrando algumas características do Cr e seus vizinhos

Estudos de difração de neutrons (6-10) mostram que a estrutura antiferromagnética do cromo difere um pouco de um antiferromagnético clássico, uma vez que os momentos magnéticos nos vértices do cubo da estrutura bcc são antiparalelos, mas não exatamente iguais, aqueles nos centros dos cubos. A magnitude desses momentos pode ser descrita por uma modulação senoidal do vetor de onda $\vec{Q}$, incomensurável com a rede cristalina (Figura 3). A este tipo de ordenamento chamamos de onda de densidade de spin (SDW).

Figura 3 - Ilustração da onda de densidade de spin no cromo
 $\vec{G}$ - Vetor da rede recíproca; a = parâmetro de rede
 $\vec{Q}$ - Vetor de onda do ordem magnética
 δ - Medida da incomensurabilidade

O vetor de onda Q se alinha preferencialmente ao longo de um eixo do cubo, e tem valor $Q = \frac{2\pi}{a} (1 - \delta)$ onde a é o parâmetro de rede cristalina e δ é uma medida da incomensurabilidade. O valor experimental encontrado para o vetor de onda $\vec{Q}$, do cromo é $Q \approx 0,96 \times \frac{2\pi}{a}$, (11).

Para temperaturas entre $T = 121 \text{ K}$ e $T_N = 311 \text{ K}$, os momentos magnéticos se orientam perpendicularmente ao vetor de onda Q , ou seja a SDW apresenta uma polarização transversal. Esta fase será identificada por TSDW (onda de densidade de spins transversal). Na temperatura $T = T_{SF} = 121 \text{ K}$, ocorre uma

mudança na polarização da SDW, onde os momentos magnéticos passam a se orientar paralelamente ao vetor de onda $\vec{Q}$, ou seja, a SDW apresenta uma polarização longitudinal. Esta fase será identificada por LSDW (onda de densidade de spins longitudinal). A temperatura T_{SF} onde ocorre esta mudança de polarização

chamou-se de temperatura de spin-flip, T_{SF} .

A existência dessas duas fases, TSDW e LSDW, foi verificada em 1960, por Hastings (12) que observou a mudança na intensidade de pares de picos satélites na difração de neutrons, em T_{SF} , ao longo de cada eixo do cubo (Figura 4).

Estudos de difração de neutrons (11) mostram ainda que o máximo spin encontrado no cromo, é da ordem de $0,40 \mu_B$ a $T = 4,2 \text{ K}$, (μ_B , magneton de Bohr).

Na figura 5, ilustramos esquematicamente os dois tipos de polarização, TSDW e LSDW.

Figura 4(a) - Intensidade X Temperatura
Dependência com a temperatura das reflexões magnéticas no cromo antiferromagnético. I é a intensidade integrada sob os picos de Bragg, nas posições dos satélites indicados na Figura 4(b).
● - Posições $(0, 0, 1 - \delta)$
○ - Posições $(0, 1, \delta)$.
Da Ref. (14).

Figura 4(b) - Estrutura magnética do Cr AFM, single- $\vec{Q}$, no plano de espalhamento (100) no espaço recíproco. Os círculos abertos correspondem aos pontos da rede recíproca, e os círculos cheios correspondem aos satélites para uma SDW com vetor de onda ao longo do eixo z . A linha sólida $\vec{S}_{LSDW}$, ao longo do eixo z , indica a direção da polarização na fase longitudinal da SDW, enquanto $\frac{1}{2} \vec{S}_{TSDW}$ ao longo de x e y indicam o fato que na fase transversal de SDW, metade da intensidade de espalhamento corresponde a polarizações ao longo dessas direções. Da Ref. (14).

Figura 5 - Ilustrações dos dois tipos de polarização, TSDW e LSDW que ocorrem no cromo antiferromagnético.
 $\vec{S}$ - Momento magnético ou spin
 $\vec{Q}$ - Vetor de onda da ordem magnética
 (a) - Onda de densidade de spin com polarização transversal
 (b) - Onda de densidade de spin com polarização longitudinal

Uma região dentro do cristal que contenha uma SDW com vetor de onda $\vec{Q}$ ao longo de um só eixo do cubo, (e sua polarização apontando ao longo de outros 2 eixos do cubo) nós chamamos aqui de um "domínio". Experimentos utilizando raio-x e difração de neutrons mostram que o volume de um domínio é da ordem de $10^{-15} - 10^{-16}$ cm³ (33). Cada domínio pode ser definido pelo par de variáveis ($\vec{Q}_i$, $\vec{S}_j$) onde $i \neq j$ na fase TSDW e $i=j$ na fase LSDW. Assim, no espaço recíproco na fase TSDW observa-se espalhamento elástico nas posições:

Posição	Domínio Magnético ($\vec{Q}_i$, $\vec{S}_j$)
(0, 0, $1 \pm \delta$)	(Q_z , S_x) e (Q_z , S_y)
(0, $\pm \delta$, 1)	(Q_y , S_x) e (Q_y , S_z)
($\pm \delta$, 0, 1)	(Q_x , S_y) e (Q_x , S_z) ; e os equivalentes

de simetria cúbica. Deve-se lembrar que neutrons com vetor de onda $\vec{k}$ paralelo à direção de spin S não sofrem espalhamento.

Num cristal macroscópico, em geral, encontramos vetores de onda, $\vec{Q}$, ao longo de todas as três direções do cubo. Tem sido mostrado (13) que isto é uma consequência da orientação aleatória de um grande número de domínios (contendo um só Q), sendo que a população desses domínios pode ser drasticamente alterada, quando se esfria uma amostra através da temperatura de Néel sob stress ou campo magnético aplicado (14-16). Esfriando o Cr através de TN com campo magnético, H , suficientemente forte e dirigido ao longo de um eixo do cubo, produzimos uma amostra "single- $\vec{Q}$ ", isto é, uma amostra que contém Q somente em uma direção, que é paralela à direção do campo aplicado. Para campos menores, a amostra permanece poli-domínios mas com orientação preferida ao longo da direção do campo (15). A magnitude do campo necessário para produzir um single- $\vec{Q}$, depende da história metalúrgica da amostra.

II.3 Ordem das transições

Transição em TN

Investigações em cromo puro e livre de deformações mostram que a transição na temperatura de Néel é de primeira ordem (14-15). Arrot (15), observou em monocristais de cromo puro de alta pureza uma queda abrupta num intervalo de décimos de grau na intensidade dos picos antiferromagnéticos em $(0, 0, 1 \pm \delta)$ quando a temperatura sobe através de TN, Figura 6. A existência de uma transição de 1ª ordem também pode ser observada através de medidas de calor específico, Figura 7, e de expansão térmica, Figura 8. A existência de um calor latente, correspondente ao pico em TN na curva do calor específico, caracteriza a transição como sendo de 1ª ordem. O calor latente da transição é da ordem de 1,4 J/mol. A "descontinuidade" no "strain" observada na Figura 8, também indica que a transição é de 1ª ordem.

A transição em TN é também chamada de uma transição de 1ª ordem fraca. O termo fraca, sendo devido a ausência de momentos localizados acima de TN. A não existência de momentos localizados para $T > TN$, foi demonstrada pela ausência de espalhamento difuso de neutrons paramagnéticos acima da temperatura de Néel, TN (20). O baixo valor da entropia da transição, 18,3 mJ/mol K, encontrado por Overhauser (21) e Gopal (17) comparado com o valor $\approx R \ln 2 \approx 2,93$ J/mol K, esperado para um modelo de spins localizados, leva também à confirmação da ausência de spins localizados acima de TN.

Transição de Spin-Flip

A transição na temperatura de spin-flip é uma transição de 1ª ordem, podendo ser observada na brusca mudança na intensidade de espalhamentos de neutrons, na temperatura T_{SF} .

Figura 4(a). A mudança na intensidade de espalhamento pode ser entendida analisando o termo angular $\text{Sen}^2 (\vec{S} \wedge \vec{q})$ na expressão para a intensidade de espalhamento de neutrons, sendo $\vec{S}$ o vetor polarização da SDW e $\vec{q}$ o vetor de espalhamento de neutrons.

Figura 6 - Dependência da Intensidade de espalhamento elástico de neutrons (I) com a temperatura, em um cristal de cromo com monodomínio Q. I corresponde ao satélite satélite $(0, 0, 1 - \sigma)$. Da Ref. (18)

Figura 7 - Dependência do calor específico com a temperatura para o cromo (—) e a liga Cr - 0,5% V (pontos). Da Ref. (17)

Figura 8 - Dependência com temperatura da strain linear, $\epsilon = (L_{293} - LT) / L_{293}$ e sua derivada com respeito a temperatura T , e a expansão térmica α perto da transição de Néel no Cr. Strain ϵ : pontos experimentais (...) e transição ideal de 1ª ordem (---). Expansão α : pontos calculados + . Da Ref. (19)

II.4 Origem do ordenamento antiferromagnético no Cromo

Introdução

Estudos de espalhamentos de neutrons em amostras de cromo mostram que não existem momentos localizados no cromo acima de TN (20). Isto implica que o estado antiferromagnético do cromo resulta de interações entre os eletrons itinerantes e não de interações de troca entre momentos localizados em átomos adjacentes.

Alguns modelos que foram propostos para explicar o antiferromagnetismo do cromo (desde a constatação de que o cromo era antiferromagnético) serão mencionados a seguir.

Modelos

Em 1962, Overhauser (21) mostrou que quando as interações Coulombianas num gás de eletrons são tratadas na aproximação de Hartree-Fock, o estado antiferromagnético (onda de densidade de spins) tem energia mais baixa que o estado paramagnético. [Esta conclusão também foi corroborada por Fukuda, Iwamoto e Sawada (25)]. Overhauser discutiu o antiferromagnetismo do cromo conectando-o com tal onda de densidade de spin.

A falha deste modelo está no fato de que Overhauser não levou em conta o efeito de blindagem no seu potencial Coulombiano.

Neste mesmo ano de 1962, Lomer (22) usando cálculos de teoria de bandas para estimar a posição da superfície de Fermi do cromo não magnético, mostrou que esta posição é tal que a introdução de uma super-rede antiferromagnética abaixa a energia dos eletrons de modo a favorecer a estrutura antiferromagnética a baixas temperaturas. (Este fato será visto com mais detalhes na secção seguinte).

Em 1966, Fedder e Martin (23), mostraram que o comportamento antiferromagnético itinerante do cromo não era devido à natureza de longo alcance do potencial coulombiano como estabelecido por Overhauser (21). A natureza de longo alcance do potencial leva a um potencial efetivo blindado, que em geral inclui efeitos dinâmicos e estáticos. Usando um potencial coulombiano blindado, onde a blindagem estática Fermi-Thomas foi levada em conta, eles mostraram que a instabilidade do estado paramagnético encontrada por Overhauser desaparece, ou seja, nesta aproximação a SDW não era o estado de mais baixa energia.

Fedder e Martin, propuseram então um modelo que leva em conta a blindagem e interações inter e intra bandas. O modelo de Fedder e Martin descreve qualitativamente bem as propriedades termodinâmicas e eletromagnéticas de um antiferromagneto itinerante e, em particular, o calor específico, susceptibilidade de spins, modos coletivos e absorção eletromagnética.

Uma excelente revisão das principais características do AFM no Cr e suas ligas é apresentado no trabalho de N.I. Kulikov e V.V. Tugushev (48), intitulado "spin-density waves and itinerant antiferromagnetism in metals". Nesta revisão a descrição teórica das SDW é baseada nas idéias do modelo de "exciton" em isolantes. Diagramas de fase, estrutura eletrônica da SDW e propriedades eletrônicas são discutidas. O modelo considera a transição em TN como 2ª ordem.

M.B. Walker (49) propôs um modelo fenomenológico para a teoria da SDW no cromo conseguindo prever qualitativamente algumas propriedades elásticas e suas correlações com o vetor de onda Q . Contudo a teoria ignora flutuações e considera a transição PM-AFM como 2ª ordem.

Mais recentemente M. Fujita e C. Mackido (50) fizeram uso de uma Hamiltoniana para o modelo de 2 bandas com "nesting" imperfeito e aproximação de campo médio obtendo assim uma solução exata linearizando as relações de dispersão de elétrons e buracos próximos à superfície de Fermi.

O diagrama de fase e as energias de gap são obtidos corretamente, bem como o efeito de pressão em Cr e suas ligas; contudo novamente o modelo prevê transição de 2ª ordem. A solução envolve a forma sóliton-rêde.

Os modelos antiferromagnéticos baseados na teoria de bandas, são ainda os mais aceitos para explicar o estado anti ferromagnético do cromo e descrever os resultados experimentais de várias propriedades do cromo e suas ligas. Aspectos simples da teoria de bandas eletrônicas serão agora discutidos.

II.5 Teoria de Bandas

A quantidade de movimento p de um eletron livre distante de qualquer outra partícula é conservada. A energia desse eletron livre é

$$\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{II.1}),$$

onde m é a massa do eletron, k é o vetor de onda e $\hbar$ é a constante de Planck. Esta energia está representada na Figura 9(a).

Figura 9(a) - Energia x vetor de onda, de um eletron livre.

Figura 9(b) - Energia de um eletron numa rde cristalina unidimensional, com parmetro de rde a .

Figura 9(c) - O ordenamento magnético, com $Q = \frac{2\pi}{b}$, abre novos gaps na estrutura de bandas de um cristal unidimensional.

Em uma rede cristalina unidimensional, o elétron se comporta de maneira semelhante, no entanto, a sua energia sofre descontinuidades quando a sua quantidade de movimento atinge os

valores $p = \frac{n\pi\hbar}{a}$, ou seja o vetor de onda atinge os valores

$k = \frac{n\pi}{a}$. a é o parâmetro de rede cristalina e n é um número

inteiro qualquer. Estas descontinuidades estão representadas na Figura 9(b). Aos intervalos onde a energia ϵ é contínua nós chamamos de bandas de energia.

Num metal, como consequência do Princípio de Exclusão de Pauli, uma das bandas se acha parcialmente cheia, isto é, o

nível de Fermi ϵ_F (Fig. 9(b)) [o qual representa o nível de energia mais alto que está ocupado], está contido nesta banda. Na Figura 9(b) os pontos indicam os níveis de energia ocupados.

Fundamentos do modelo itinerante para o antiferromagnetismo

- (1) A formação de uma estrutura antiferromagnética abre novas descontinuidades nas energias eletrônicas.
- (2) Essas descontinuidades reduzem a energia total do sistema.

A ocorrência de novas descontinuidades, quando do estabelecimento da ordem antiferromagnética é evidente. Uma vez que uma ordem cristalina de periodicidade a , abre descontinuidades em $k = \frac{n\pi}{a}$; uma ordem adicional (no caso a antiferro) com periodicidade b abrirá descontinuidades em $k' = \frac{n\pi}{b}$; Figura 9(c).

Para que ocorra uma redução na energia total, o vetor de onda $\vec{Q}$, da ordem magnética deve ser tal que os gaps de energia ocorram no nível de Fermi, F , ou seja, $Q = \frac{2\pi}{b} = k_F$ onde k_F é o vetor de onda associado com a energia de Fermi. Neste caso então, os estados eletrônicos que têm suas energias aumentadas, em virtude da abertura do gap, estarão vazios enquanto que aqueles que têm suas energias abaixadas estão ocupados, permitindo que a SDW produza uma diminuição da energia total. A energia total sendo reduzida significa que o estado ordenado é energeticamente mais favorável.

No caso do cromo, o ordenamento magnético tem periodicidade $Q = \frac{2\pi}{b} = \frac{2\pi}{a} (1 - \delta)$, como foi visto na secção

II.2. Na Figura 10(a), mostramos a estrutura de bandas do cromo na fase paramagnética, ao longo da direção [100].

Figura 10(a) - Estrutura de bandas do Cr paramagnético; ao longo da direção [100].

Figura 10(b) - Secção transversal da superfície de Fermi do Cr paramagnético, no plano [100]. Da Ref. (11)

Na Figura 10(b), mostramos uma secção transversal da superfície de Fermi no plano [100], e o vetor de onda da estrutura magnética, Q . $\vec{Q}$ é o vetor que conecta a superfície de eletrons em torno do ponto Γ com a superfície de buracos em torno do ponto H , Figura 10(c).

Figura 10(c) - 1ª Zona de Brillouin de uma rde bcc.

As duas bandas identificadas por a e b, na Figura 10, é que são responsáveis pelo ordenamento magnético. Na Figura 11 nós esquematizamos como ocorre este ordenamento, e por simplicidade nós assumimos a estrutura magnética comensurável com a rede cristalina de modo que no estado ordenado a dimensão da zona de Brillouin na direção de $\vec{k}$, é reduzida à metade.

Figura 11 - Representação esquemática das bandas de energia num metal antiferromagnético.
 (a) Fase paramagnética.
 (b) Remapeando para a zona magnética.
 (c) Efeito da interação magnética.
 e - Eletrons.
 b - Buracos.
 k_0 - Vetor da rede recíproca.

Na fase paramagnética as bandas têm as formas mostradas na Figura 11(a), e a superfície de Fermi é constituída por "porções" de eletrons e buracos de aproximadamente o mesmo

tamanho (e, b). Em 11(b) as bandas se acham remapeadas na zona magnética. A interação magnética causa o "splitting" das bandas como ilustrado em 11(c). O resultado é a formação de gaps de energia nas fronteiras da superzona magnética. O gap de energia na superfície de Fermi é dado por (11):

$$g(T=0) = 1,76 \left(\frac{v}{\bar{v}} \right) \frac{k_B}{T_N} \approx 2,2 \frac{k_B}{T_N} \quad \text{II.2,}$$

onde $\bar{v}$ é a média geométrica das velocidades de Fermi nas duas bandas; v é a média aritmética dessas velocidades e k_B é a constante de Boltzman.

O que ocorre, é que quando colocamos a modulação periódica da onda de densidade de spin, SDW, o seu efeito principal é causar uma mistura das ondas de Bloch cujos vetores $\vec{k}$ diferem por um vetor de onda $\vec{Q}$, da SDW. Esta mistura modifica as funções de onda e seus parâmetros de energias de um-eletron, sendo importante quando $\epsilon_k = \epsilon_{k+Q}$. A interação produz uma mudança de 1ª ordem na energia $\epsilon_{k+Q} = \epsilon_k$ para $\epsilon_k \pm V_{kk+Q}$. Se além disso $\epsilon_k \approx \epsilon_{\text{Fermi}}$, a soma das energias é baixada e a energia total do sistema pode ser reduzida favorecendo o estado antiferromagneticamente ordenado.

De acordo com o que foi visto nesta secção podemos concluir que a estrutura magnética do cromo depende criticamente da sua estrutura eletrônica, portanto seria interessante estudar como o magnetismo do cromo e propriedades correlacionadas mudam quando a estrutura eletrônica é alterada. Uma maneira conveniente de se conseguir isto é adicionando pequenas quantidades de outros elementos ao cromo de forma que o nível de Fermi e as funções de onda eletrônica possam ser alteradas.

Neste trabalho nós estudamos algumas propriedades de ligas diluídas de cromo-vanádio, cujas características serão discutidas a seguir.

II.6 Ligas diluídas de Cromo - Mudanças nas características básicas do AFM

O trabalho em ligas diluídas de cromo é importante para auxiliar no entendimento do antiferromagnetismo do cromo puro, que ainda possui muitos aspectos não entendidos completamente.

Koehler e colaboradores (11), estudaram sistematicamente a dependência do vetor de onda, $\vec{Q}$, do momento magnético $\langle\mu\rangle$, e de TN em ligas diluídas de Cr e outros metais de transição. A dependência de Q , $\langle\mu\rangle$ e TN com a concentração de elétrons para várias impurezas é mostrada nas figuras 12 e 13.

Figura 12 - Temperaturas de transição e valores do momento magnético médio em ligas de cromo.
 TN - Temperatura de Néel.
 T - Temperatura de Spin-flip.
 SF
 $\langle \mu \rangle$ - Raiz-média quadrática do momento por átomo da liga.
 Da Ref. (11).

Figura 13 - Dependência do vetor de onda $\vec{Q}$, na composição das ligas de cromo. O valor de $Q = \frac{2\pi}{a}$ corresponde a uma estrutura comensurável. A curva superior das duas curvas corresponde a medidas feitas perto de T_N , a inferior para temperaturas bem baixas.
 Da Ref. (11).

Das figuras 12 e 13 podemos observar que; Mn, Tc, Rw, Rh e Re, aumentam os valores de $\vec{Q}$, TN e $\langle \mu \rangle$. Esses elementos se situam á direita do cromo na tabela periódica, (Figura 2), e possuem mais eletrons livres/átomo do que o cromo. Note também que para a concentração de 1% Mn, o valor do vetor de onda $\vec{Q}$ muda para $\frac{2\pi}{a}$, tornando a estrutura AFM comensurável com a estrutura cristalina.

A adição de V, Nb e Ta que possuem razão eletron/átomo menor que a do cromo, (Figura 2), diminuem os valores do momento magnético $\langle \mu \rangle$, de TN e do vetor de onda $\vec{Q}$.

Vamos agora tentar entender um pouco essas mudanças olhando particularmente as ligas diluidas de Cr-V.

O Sistema Cromo-Vanádio

O vanádio se situa a esquerda do cromo, na tabela periódica, (Figura 2). Sua estrutura eletrônica é $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$, possuindo portanto 1 eletron/átomo a menos que o cromo. Sua estrutura cristalina é bcc, com parâmetro de rede $a = 3,02 \text{ \AA}$, que é muito proximo do parâmetro de rede do cromo. As ligas de Cr-V formam uma solução sólida, com o átomo de vanádio substituindo o átomo de cromo. Nas ligas diluidas de cromo-vanádio as propriedades cristalinas são muito pouco afetadas devido á semelhança de estrutura cristalina, parâmetro de rede e densidade desses metais. No entanto a estrutura eletrônica e as propriedades magnéticas que dela dependem são fortemente afetadas quando fazemos as ligas, como veremos a seguir.

Fedder e Martin (23), usando o modelo de duas bandas, mostraram que a temperatura de Néel tem uma rápida dependência com a concentração de eletrons que pode ser expressa por

$$T_N = T_0 e^{-\frac{1}{\lambda}} \quad \text{II.3,}$$

Figura 14 - $\ln T_N$ como uma função da concentração de tração de eletrons em ligas de V e Mn.

Figura 15 - O momento magnético relativo como uma função de temperatura de Néel relativa, para algumas ligas de cromo. Da Ref. (11).

onde T_0 é uma função que depende da estrutura de bandas, e λ depende da concentração de eletrons sendo expresso por

$\lambda = \gamma^2 V(o) k c^2 / 2\pi v$, onde γ é o elemento de matriz para eletrón na mesma banda; $V(o)$ é o potencial médio Coulombiano

blindado, dado por $\frac{4\pi e^2}{q F_T^2}$ na aproximação de Fermi-Thomas; v é a

média aritmética das velocidades de Fermi nas duas bandas.

O momento magnético $\langle \mu \rangle$, apresenta uma relação linear com T_N , Figura 15, e portanto sua dependência com a concentração de diluente é compreendida da mesma forma.

Os resultados apresentados nas Figuras 12 e 14, para a dependência de T_N e $\langle \mu \rangle$ com a concentração de diluente, estão de acordo com este modelo de 2 bandas.

No caso particular do vanádio, nota-se que T_N cai rapidamente quando aumentamos a quantidade de V até que para uma concentração de aproximadamente apenas 4% V a liga não apresenta mais ordem magnética, Figura 12.

De acordo com resultados de difração de neutrons nessas ligas (13), T_{SF} também tem uma forte dependência com a concentração de eletrons, mas esta dependência ainda não é entendida.

Variação do vetor de onda $\vec{Q}$ nessas ligas - Como foi visto na secção II.5, o vetor de onda Q da SDW conecta porções de eletrons e porções de buracos da superfície de Fermi, e estão representados na Figura 16 pela linha cheia. Quando fazemos a liga com vanádio, diminuimos o número de eletrons, de modo que a superfície de eletrons diminui (linha pontilhada) e a de buracos aumenta (pontilhada), consequentemente causando uma

diminuição de $\vec{Q}$ (pontilhado) como ilustrado na Figura 16.

Figura 16 - Ilustração da variação do vetor de onda Q , da estrutura magnética do cromo, quando fazemos ligas com elementos que possuem razão eletrôn/átomo menores que a do cromo, por ex. V.

— cromo puro

---- ligas

O vetor $\vec{Q}$, conecta a superfície de elétrons em torno do ponto (no espaço recíproco) e a superfície de buracos em torno do ponto H.

Uma situação inversa ocorre quando fazemos as ligas com elementos que possuem razão eletrôn/átomo maiores que a do cromo. Neste caso, a superfície de elétrons aumenta, a de buracos diminui e $\vec{Q}$ aumenta podendo tornar-se comensurável com a estrutura cristalina.

O estabelecimento do ordenamento magnético no cromo e suas ligas, causa uma drástica diminuição na densidade de estados num intervalo de energia g , do nível de Fermi e este comportamento é refletido nas propriedades de transporte. Outras propriedades como constante elástica, susceptibilidade magnética, atenuação ultrassônica também são marcadas pela ordem magnética e serão vistas no Capítulo IV.

CAPÍTULO III

"Técnicas e Procedimentos Experimentais"

Neste capítulo discutiremos as técnicas para realizar as medidas experimentais. Apresentaremos uma descrição dos métodos usados para medir variações na atenuação ultrassônica, o valor da velocidade do som, susceptibilidade magnética e resistividade elétrica. Mencionaremos também os métodos de crescimento, caracterização e preparação das amostras para medidas.

III.1 Medidas Ultrassônicas

Técnica do Pulso-Eco

A técnica de pulso-eco é bastante usada para medir a velocidade e atenuação de ondas elásticas. Um pulso é transmitido para a amostra através do transdutor. Quando o pulso chega à face oposta é refletido e volta para o transdutor. Ao chegar novamente à face onde está o transdutor, uma parte da energia do pulso é transformada em eco de RF e outra parte é refletida, recomeçando o processo.

A medida de atenuação nos dá a quantidade de energia absorvida por ciclo pelo cristal e ela é proporcional ao decremento relativo da amplitude de dois ecos considerados.

A medida de velocidade de fase da onda elástica nos dá informação sobre as constantes elásticas do cristal. As técnicas de medidas de atenuação e constante elástica são descritas a seguir.

III.1.1 Medidas de constantes elásticas

As constantes elásticas nas ligas estudadas foram determinadas a partir de medidas de velocidade da onda ultrassônica utilizando o método da superposição de pulsos (30). O arranjo experimental utilizado para essas medidas é mostrado na Figura 17.

Figura 17 - Sistema para medidas de velocidade - "Método da superposição de pulsos"

O gerador MATEC 6600 e Plug-In 760V fornece pulsos de RF, de aproximadamente 630V pico a pico, com duração de 0,5 - 100 μ seg, ajustáveis continuamente. A razão de repetição de pulsos é dada pelo divisor decimal de frequências, MATEC 122 B.

O pulso de RF é usado para excitar o transdutor que converte o pulso elétrico em onda mecânica que se propaga através do cristal. O mesmo transdutor recebe os ecos que são refletidos na extremidade oposta da amostra. Uma série de ecos é então gerada, amplificada e mandada para o osciloscópio. Um ecograma típico é mostrado na Figura 18(a).

O gerador de CW, MATEC 110, é operado numa frequência

$$f = \frac{1}{T}, \text{ onde } T \text{ é o tempo entre dois ecos consecutivos ou}$$

quaisquer outros dois ecos escolhidos. Esses ecos para parecerem estacionários na tela do osciloscópio devem estar sincronizados com a fase do CW, além disso os ecos devem ter tempo de decair totalmente antes que um novo pulso seja gerado, isto é, a razão de repetição dos pulsos deve ser muito menor que f . Para isto o MATEC 6600 é sincronizado pelo divisor de frequências, MATEC 122B que divide a frequência do CW por um inteiro (10 - 100 - 1000); isto significa que um pulso de RF vai ser gerado a cada (10 - 100 - 1000) ciclos do sinal CW. Este sinal dividido, ainda é usado para sincronizar o osciloscópio.

O MATEC 122B possui um sistema de estroboscópio que é ligado ao eixo z do osciloscópio, permitindo intensificar duas regiões do trem de ecos, Fig. 18(b). Através de dois "delays", ajuste de amplitude e largura dessas regiões conseguimos que só dois ecos fiquem visíveis na tela. Ajustando corretamente a frequência CW, o nível de trigger e a velocidade de varredura conseguimos superpor os dois pulsos; Figura 18(c).

Figura 18(a) - Ecograma correspondente a um pulso de 10 MHz propagando na direção [100] da amostra Cr-0,67% V

Figura 18(b) - Trem de ecos mostrando os dois ecos escolhidos intensificados

Figura 18(c) - Os dois ecos escolhidos estão superpostos

Figura 18(d) - Radiofrequência ciclo a ciclo

Através desta superposição, Fig. 18(c), podemos obter uma medida grosseira da velocidade dada por

$$V = p \frac{2l}{t} \quad (\text{III.2}) ,$$

onde l é o comprimento da amostra; t é o tempo lido no frequencímetro Nordmend, e $p = 1$ para ecos consecutivos, $p = 2$ para ecos alternados e assim por diante.

Maior precisão é obtida quando se olha a parte interna dos ecos, isto é, o RF, Figura 18(d), que possuindo frequência muito maior darão maior precisão.

Quando algum parâmetro externo é aplicado á amostra, causando uma mudança na velocidade, os ecos saem da superposição exata, devendo a frequência CW ser reajustada para obtermos novamente a superposição exata; e então o novo valor de t é lido no frequencímetro e o novo V calculado por (III.2).

Nos nossos experimentos o parâmetro externo variado foi a temperatura T , e medidas de velocidade em função da temperatura foram feitas.

Os valores da constante elástica $C_{11}(T)$ foram calculados a partir da relação

$$C_{11}(T) = \rho \frac{V_L^2(T)}{L} \quad (\text{III.3}),$$

onde ρ é a densidade de massa da amostra e V_L é a velocidade para ondas longitudinais propagando na direção [100].

III.1.2 Medidas de variação da atenuação com a temperatura

O arranjo experimental para medidas de atenuação ultrassônica é mostrado nas figuras 19(a) e (b).

Este sistema funciona comparando logaritmicamente as voltagens de pico de quaisquer dois ecos no trem de ecos. O primeiro "delay" e o pulso de RF que excita o transdutor são sincronizados pela razão de repetição do gerador e receptor MATEC 6600. O primeiro "delay" (do MATEC 2470A) é usado para determinar quando a "porta" deve se abrir para obter o primeiro eco selecionado. Um segundo "delay", sincronizado pela saída do 1o. delay é usado para determinar quando a "porta" deve se abrir para obter o segundo eco escolhido. Um sistema de estroboscópio, (do MATEC 2470A), é aplicado ao eixo z do osciloscópio, intensificando na tela os dois ecos escolhidos.

Cada seletor de ecos é um "AND GATE" que deixa passar um único eco e rejeita o pulso inicial e os demais ecos. Os dois ecos selecionados são independentemente amplificados (pico a pico) para produzir uma voltagem DC entre 10 e 100V. A voltagem DC produzida pelo 1o. eco selecionado é transformada e mantida a uma voltagem de 100V por meio de um controle automático de ganho (A.G.C.) derivado do 1o eco selecionado. A introdução do A.G.C. desta maneira é necessária para manter a operação na região linear do sistema de recepção e de leitura.

A diferença entre as voltagens DC (cada uma exatamente igual à amplitude de pico de um dos ecos) é obtida num amplificador diferencial logarítmico. A voltagem resultante é mostrada num medidor, calibrado em dB e mandada para o eixo y do registrador xy, HP 7046A; ao eixo x do registrador nós conectamos a saída do termopar, de forma a obtermos um registro automático e contínuo da atenuação em função da temperatura.

III.1.3 Precisão nas medidas de velocidade e atenuação

Medidas absolutas de velocidade são feitas com o objetivo de determinação das constantes elásticas, enquanto que medidas relativas visam constatar sua variação com algum parâmetro, por exemplo a temperatura. O método de superposição de pulsos (30) que utilizamos nas nossas medidas, é bastante preciso em medidas absolutas de velocidade. Esta precisão é da ordem de 10^{-4} , o que vai depender ainda da precisão com que medimos o tamanho das amostras (ver equação (III.2)).

As medidas de atenuação já não são tão precisas quanto as de velocidade por vários motivos:

- (1) A medida é comparativa apenas entre dois ecos escolhidos. Essa medida é feita na suposição que a mudança na atenuação entre dois ecos quaisquer varia da mesma maneira em todo ecograma.
- (2) Perdas por difração e não paralelismo podem contribuir para a atenuação sem que isso possa ser detectado pelo sistema.
- (3) Variações na atenuação devido ao acoplamento não poderão ser distinguidas pelo sistema, somando-se a atenuação da amostra.

Algumas precauções a serem tomadas e que minimizam esses efeitos:

- (i) Usar acoplamento que não varie durante a variação da temperatura.
- (ii) Garantir um bom paralelismo, fazendo o polimento como descrito no apêndice 2.

Esses dois itens podem ser verificados antes de cada medida, através da observação de todo o ecograma e não somente pelos dois ecos intensificados.

- (iii) Repetir as medidas, comparando-se vários pares de ecos escolhidos ao acaso.

Todos esses cuidados foram tomados durante a elaboração deste trabalho. As variações nas medidas de atenuação realizadas de acordo com item (iii) são da ordem de 10%.

Figura 19(a) - Sistema para registro automático de atenuação

Figura 19(b) - Diagrama de blocos do sistema de registro automático de atenuação

III.2 Técnicas de medidas de susceptibilidade magnética e resistividade elétrica

Um esquema da fonte de indutância usado para a realização dessas medidas é apresentado na Figura 30.

A teoria de funcionamento da fonte de medidas de susceptibilidade magnética diferencial, baseia-se na possibilidade de ligar-se um par de bobinas secundárias idênticas em série e oposição de fase, Figura 20; de forma que os sinais nelas induzidos se cancelem mutuamente, produzindo saída nula. Introduzindo-se um núcleo magnético (a amostra) em um dos secundários, um sinal será detectado pelo Lock in. Esta tensão induzida pode ser decomposta em duas componentes: uma parte indutiva e outra resistiva, as quais estão 90° fora de fase entre si. A parte indutiva corresponde à indutância mútua do conjunto que é proporcional à susceptibilidade magnética da amostra. A componente resistiva é proporcional à resistividade do material da amostra e surge em virtude das correntes de Foucault induzidas na amostra.

Figura 20 - Esquema da ponte de indutância

Legenda:

- 1 - Gerador (Lock-in)
- 2 - Sintonizador (Lock-in)
- 3 - Bobina de modulação (Primário)
- 4 - Bobinas "de Pick-up" (Secundários)
- 5 - Dekatran
- 6 - Dekapot
- 7 - Indutor padrão
- 8 - Transformador de entrada
- 9 - Resistência padrão

III.3 As amostras

III.3.1 Crescimento das amostras

Policristais - Diversas amostras de cromo contendo diferentes concentrações de vanádio foram preparadas para utilização em medidas de susceptibilidade magnética e resistividade elétrica.

Para a obtenção de amostras policristalinas nós construímos um forno a arco, Figura 21, que trabalha numa atmosfera de argônio, cujos detalhes e funcionamento se encontram descritos no apêndice 1. Para a preparação dessas amostras nós partimos de grânulos de Cromo MARZ-grade, 99,996% puro, adquirido da Materials Research Corporation, Orangeburg, N.Y., e de Vanádio granulado, 99,7% puro adquirido da Alpha Division, Ventron Corporation, Danvers, MA. Os grânulos de Cr são colocados nas canaletas de cobre e o vanádio espalhado sobre o cromo da maneira mais uniforme possível. A mistura é fundida diversas vezes, (3 a 4 vezes) com a amostra sendo virada a cada fusão. Para garantir uma boa homogeneidade as amostras eram quebradas em pequenos pedaços depois de cada série de fusão, e fundidas novamente. As amostras obtidas têm forma aproximadamente cilíndricas de diâmetro em torno de 1 cm e comprimento de 10 cm. Essas amostras eram então cortadas em diversos pedaços com dimensões apropriadas para medidas de susceptibilidade e resistividade. A homogeneidade na concentração das amostras, preparadas dessa forma parece ser boa, uma vez que medidas de susceptibilidade e resistividade feitas nos diferentes pedaços de cada amostra, apresentam os mesmos resultados em magnitude e também nos valores das temperaturas de transição, T_N , que são deduzidas das anomalias, em T_N , nessas propriedades.

Figura 21 - Forno a arco utilizado para obtenção de amostras policristalinas.

Monocristais

As amostras monocristalinas, utilizadas nas medidas de atenuação ultrassônica e constante elástica, foram crescidas no Departamento de Ciências de Materiais da Rice University, Houston, U.S.A., por P.C. Camargo, F. Brotzen e J.A. Ehlert.

A alta pressão de vapor do cromo e vanádio torna difícil o crescimento de monocristais desses metais e suas ligas por métodos convencionais (ex. fusão por zona com feixe eletrônico). A dificuldade é agravada pela necessidade de cristais relativamente grandes que são exigidos em medidas de constante elástica (26).

A técnica utilizada para a obtenção dos monocristais de Cr-V, a partir de amostras policristalinas obtidas de acordo com a descrição anterior, consiste no refinamento por zonas através da combinação de indução RF com aquecimento por passagem de corrente elétrica através da amostra. Essa técnica resulta na eliminação de impurezas bem como no crescimento de cristais relativamente grandes e homogêneos. Um esquema da parte interna deste sistema é mostrado na Figura 22. Detalhes do funcionamento, operação e sistemática de crescimento são encontrados no artigo de P.C. Camargo et al (27). Um sistema semelhante foi contruído no DF UFSCar, o qual pode trabalhar tanto com indução RF como com feixe eletrônico.

A homogeneidade das amostras foi verificada usando um "ETec Xray microscope", para determinar a quantidade de vanádio e cromo através de ambos os extremos da amostra. As variações das composições em todas as amostras eram menores que 0,01%.

Figura 22 - Detalhe da parte interna do crescedor de monocristais de Cr-V.

III.3.2 Caracterização dos Monocristais

A simples obtenção de um monocristal não é suficiente para a sua utilização nas medidas experimentais. Antes, é preciso caracterizá-los identificando planos e direcções.

O procedimento para a caracterização das amostras constou de duas etapas: metalografia e raio - X.

Metalografia

A amostra é embutida em baquelite condutor o que servirá de suporte para o polimento, Figura 23.

O processo se inicia com o polimento das amostras com lixas d'água na seguinte sequência:

1o.) Lixa de grana 240

2o.) Lixa de grana 320

3o.) Lixa de grana 400

4o.) Lixa de grana 600

Cada grana é usada até que observando a superfície da amostra no microscópio, não se observa nenhum risco da lixa anterior. Depois das lixas d'água, nós ainda polimos as amostras com alumina 0,5 μm e a seguir alumina 0,03 μm . No final deste processo obtemos uma superfície lisa e brilhante sem nenhum risco quando observada no microscópio.

Após o polimento é feito um ataque eletrolítico com solução contendo 10g de ácido oxálico em 100g de água destilada. As tensões e correntes usadas neste ataque são respectivamente 3V e 250mA, a uma temperatura de 51 °C. O tempo de cada ataque é de aproximadamente 60 segundos. Um esquema da célula usada nos ataques eletrolíticos é mostrado na Figura 24. A cada ataque a amostra é lavada em água corrente, seca com secador de cabelos e observada no microscópio até obtermos o efeito

desejado. As superfícies de duas de nossas amostras, a saber Cr-1,5% V e Cr-1,0% V, são mostradas nas Figuras 25 e 26.

Figura 23 - Montagem da amostra no baquelite condutor usado para a metalografia

Figura 24 - Célula eletrolítica

(a)

(b)

Figura 25 - Superfície da amostra Cr-1,5% V, após polimento e ataque eletrolítico.
(a) Ampliada 50x.
(b) Ampliada 100x.

(c)

(d)

Figura 25 - Superfície da amostra Cr-1,5% V, após polimento e ataque eletrolítico.
(c) Ampliada 400x.
(d) Ampliada 1000x.
O "etch pit" é a intersecção da deslocação com o plano [100], (28).

(a)

(b)

Figura 26 - Superfície da amostra Cr-1,0% V, após polimento e ataque eletrolítico.

(a) Ampliada 50x.

(b) Ampliada 100x.

(c)

(d)

Figura 26 - Superfície da amostra Cr-1,0% V, após polimento e ataque eletrolítico.
(c) Ampliada 400x.
(d) Ampliada 1000x.

As superfícies dessas amostras, como pode ser observado nas fotos, apresentam contornos de baixo ângulo (28), isto é, fronteiras entre grãos com orientações ligeiramente diferentes. Apesar da existência desses grãos, o cristal ainda é considerado um monocristal, o que será confirmado pelos resultados de raios X, apresentados a seguir.

A observação experimental de fronteiras de baixo ângulo é obtida através de ataques eletrolíticos com soluções adequadas (ácido oxálico no caso do cromo) que atacam localmente os metais onde as deslocamentos cortam a superfície. Esses pontos são chamados "etch pits", (ataque preferencial), e podem ser observados nas Figuras 25(c) e 25(d). A separação entre os "etch pits" determinam a rotação angular da rede de um lado da fronteira em relação á do outro, Figura 27.

- ângulo de desorientação
- distância entre as deslocamentos
- vetor de Burger de uma deslocação na fronteira

Figura 27 - Ilustração da rotação da rede. Da ref(28).

Raio = X

Após a metalografia as amostras foram analisadas com raio X, utilizando o Método de Laue (29) para a identificação dos planos cristalográficos. Em cada amostra foram feitos diversos "Laue" em cada uma das faces, em pontos diferentes com o intuito de verificar se havia variação no padrão de difração, devido á

presença de grãos com orientações diferentes. No entanto, obtivemos fotos idênticas, dentro da precisão do método (+ ou - 0,5%), para diferentes pontos em uma mesma face; Figura 28. Isto quer dizer que a misorientação dos grãos mostrada pelos resultados de metalurgia é menor que a precisão do método Laue, utilizado para verificação dos planos cristalográficos.

Destas análises com raio X encontramos que todas as ligas apresentam um crescimento preferencial na direção [100], com exceção da liga Cr-0,2% V, cuja direção de crescimento foi a [110].

Face perpendicular
à direção [110]

(a)

(b)

Figura 28 - Resultados dos "Laue" feitos em pontos diferentes em uma mesma face da amostra Cr-0,2% V.
(a) corresponde a raio-X tomado no ponto 1
(b) corresponde a raio-X tomado no ponto 2
Resultados idênticos foram obtidos para as demais amostras.

III.3.3 Preparação das amostras para medidas

Para medidas de ultrassom é preciso que as amostras possuam duas faces perfeitamente paralelas. Este paralelismo é conseguido utilizando as politrizes e técnicas descritas com detalhes no apêndice 2. Após o polimento e obtenção do paralelismo desejado, (o qual é medido com um "apalpador" da Mitutoyo, que dá uma precisão de 10 microns), segue-se o acoplamento dos transdutores. As faces da amostra e transdutor são previamente limpos com acetona PA e uma pequena gôta do acoplante é colocada sobre uma face da amostra. O transdutor é então colocado e pressionado de modo homogêneo sobre o acoplante, de forma a obter um filme acoplante o mais fino e uniforme possível entre a amostra e o transdutor. Este conjunto é então levado para uma mesa de testes, onde testamos o acoplamento. Se o acoplamento é satisfatório, (ecograma com decaimento exponencial para todas as frequências, com aproximadamente 10 a 15 ecos), o conjunto é ajustado ao suporte de amostras e levado ao criostato. Os transdutores utilizados são de quartzo fabricados pela Valpey Fish, 10 MHz, corte x ou y. Frequências maiores são obtidas excitando os harmônicos, isto é $f_n = f_0(2n + 1)$; $n = 0, 1, 2, \dots$ onde $f_0 = 10$ MHz.

Os acoplantes utilizados foram cascopox, nonaq, polyetilenglicol. Tivemos vários problemas com acoplantes, e os detalhes são discutidos no apêndice 3.

III.4 Os suportes de amostras e criostatos

Durante este trabalho foram construídos três suportes de amostras sendo que um foi usado em medidas ultrassônicas, outro para medidas ultrassônicas com campo magnético, e um terceiro (construído por W.A. Ortiz e F. Talarico) para ser usado em medidas de resistividade elétrica e susceptibilidade magnética. A necessidade de termos dois suportes diferentes para medidas ultrassônicas é que as medidas sem campo magnético foram feitas no DF-UFSCar utilizando um criostato de vidro, descrito mais adiante; enquanto que as medidas com campo magnético foram feitas no DFCM-IFQSC (no laboratório de luminescência do Prof. Michel Aegerter), necessitando portanto se adaptar às dimensões e geometria do criostato que contém a bobina supercondutora. As conexões elétricas desses dois suportes são as mesmas, mudando apenas as suas dimensões; o desenho de um porta amostra é apresentado na Figura 29(a). O suporte para medidas de resistividade elétrica é mostrado na Figura 29(b).

Criostato

Para as medidas de atenuação ultrassônica e velocidade utilizamos o mesmo criostato construído (W.A. Ortiz e F. Talarico) para medidas de susceptibilidade magnética e resistividade elétrica. Um esquema deste criostato é apresentado na Figura 30.

Figura 29 - (a) Suporte de amostras utilizado em medidas ultrassônicas.
 (b) Suporte de amostras utilizado nas medidas de resistividade elétrica e susceptibilidade magnética.

Figura 30 - Esquema do criostato utilizado para medidas ultrassônicas, resistividade e susceptibilidade magnética.

O criostato é de vidro e é composto por dois Dewars: um Dewar externo com diâmetro ≈ 30 mm e o interno com diâmetro ≈ 16 mm. O Dewar externo abriga as bobinas de modulação. O conjunto é imerso num banho de nitrogênio para garantir estabilidade térmica durante as medidas.

O Dewar interno possui um sistema de homogeneização de temperatura do espaço experimental, graças a um "coil-foil" sobre

o qual foi enrolado um aquecedor de manganina, com resistência de 32 OHMs.

O nosso sistema de medidas é acoplado a um controlador de temperatura proporcional e um gerador de rampa para garantir razões de aquecimento e resfriamento iguais em cada medida.

III.5 Sistemática nas medidas ultrassônicas

O processo de medida com ultrassom foi sistematizado para que todas as amostras (em todas as frequências quando for o caso), fossem examinadas da mesma maneira. A sequência de passos é a seguinte:

- (1) Faz-se vácuo na camisa e na câmara de amostras.
- (2) Coloca-se nitrogênio no reservatório, no qual também se encontra a referência do termopar.
- (3) Quebra-se o vácuo, introduzindo gás hélio na camisa e câmara de amostras. Isto é feito para evitar choque térmico e permitir a troca de calor entre a amostra e o nitrogênio, resfriando lentamente a amostra.
- (4) Uma vez resfriada a amostra, faz-se vácuo novamente na camisa e na câmara de amostra. Nesta temperatura fazemos o ajuste de sintonia, largura de pulso, do ganho e recepção, para a obtenção de um bom ecograma com decaimento exponencial e linha de base bem definida.
- (5) A temperatura da amostra então, é elevada através do forno de Manganina, resistência = 32 OHMs, pela qual passamos uma corrente de algumas centenas de mA.

A razão de variação de temperatura nessas amostras é muito importante, sendo que os resultados só se repetem para razões menores ou iguais a 0,3 K/minuto, como será discutido no próximo capítulo. Com o fim de se obter um controle preciso de tais razões de variação de temperatura foi construído um controlador proporcional de temperatura e um gerador de rampa que foi acoplado ao controlador de temperatura permitindo que tanto o aumento e a diminuição da temperatura fossem feitos na mesma velocidade. Isto é muito importante para a observação da presença de histeresis.

Uma descrição completa e detalhada do controlador proporcional + rampa é apresentada no Apêndice 4.

CAPÍTULO IV

"Resultados e Discussões"

Neste capítulo apresentaremos curvas experimentais para a atenuação ultrassônica e constante elástica como função da temperatura nas ligas de Cr-V obtidas no laboratório de ultrassom da UFSCar. Em seguida apresentaremos nosso modelo teórico, proposto para descrever as anomalias nessas propriedades em torno da transição de Néel. As curvas teóricas, obtidas usando este modelo, comparadas com as experimentais são discutidas. Finalmente apresentaremos de forma qualitativa alguns resultados de medidas de atenuação em função da frequência, de resistividade elétrica e susceptibilidade magnética no sistema Cr-V.

Medidas da atenuação ultrassônica e constante elástica C_{11} , nas ligas de Cr-V foram feitas no intervalo de temperatura $\approx 100\text{K} - 320\text{K}$. As técnicas utilizadas estão descritas no capítulo III.

Neste trabalho foram usados os monocristais: cromo puro, Cr - 0,2% V, Cr - 0,5% V, Cr - 0,67% V, Cr - 1,0% V e Cr - 1,5% V [nota: % significa % peso], crescidos na Rice University (Houston - Texas - USA), por P.C. Camargo e outros. Os detalhes da técnica utilizada na preparação desses monocristais são descritos no trabalho de P.C. Camargo e colaboradores (27).

As características das amostras estão na tabela I, abaixo.

TABELA I

COMPOSICAO	DENSIDADE 3 (g/cm)	COMPRIMENTO (mm)	ORIENTACAO
Cr Puro	7,22	5,00	[100]
Cr - 0,20% V	7,20	9,60	[110]
Cr - 0,50% V	7,20	7,00	[100]
Cr - 0,67% V	7,21	7,20	[100]
Cr - 1,00% V	7,21	11,00	[100]
Cr - 1,50% V	7,22	7,40	[100]

IV.1 Resultados de atenuação e constante elástica
C11 para 10 MHz

Os resultados para a atenuação ultrassônica são mostrados nas Figuras 31 - 36. Com a finalidade de confirmar os resultados, todas as medidas foram feitas utilizando pares de ecos diferentes. Além disso as medidas foram feitas para temperatura subindo e descendo, e uma histeresis de aproximadamente 0,2K (para $f = 10$ MHz) foi observada; sendo o valor de TN menor para temperatura descendo. [Para frequências mais altas, 30 e 50 MHz foi observado uma histeresis da ordem de 1 - 2K]. Durante os experimentos notamos que a reprodutibilidade das medidas dependia da razão de aquecimento e resfriamento, de forma que todas as medidas aqui apresentadas foram realizadas com razões de variação de temperatura menor que 0,3K/min, para a qual a reprodutibilidade dos traços é perfeita e o efeito da histeresis é reduzido aos valores acima.

Figura 31 - Atenuação longitudinal, [100], como função da temperatura no cromo puro; $f = 10$ MHz.

Figura 32 - Atenuação longitudinal, [110], como função da temperatura em Cr - 0,2% V; $f = 10$ MHz.

Figura 33 - Atenuação longitudinal, [100], como função da temperatura em Cr - 0,5% V; $f = 10$ MHz.

Figura 34 - Atenuação longitudinal, [100], como função da temperatura em Cr - 0,67% V; $f = 10$ MHz.

Figura 35 - Atenuação longitudinal, [100], como função da temperatura em Cr - 1,0% V; $f = 10$ MHz.

Figura 36 - Atenuação longitudinal, [100], como função da temperatura em Cr - 1,5% V; $f = 10$ MHz.

Das anomalias encontradas na constante elástica, Fig. 39-43, e atenuação ultrassônica nós determinamos as temperaturas de Néel nas ligas estudadas. Os resultados são mostrados na Figura 37.

$$TN(Cr-0,20\% V) = 287 K$$

$$TN(Cr-0,50\% V) = 259 K$$

$$TN(Cr-0,67\% V) = 245 K$$

$$TN(Cr-1,00\% V) = 210 K$$

$$TN(Cr-1,50\% V) = 165 K$$

Figura 37 - Dependência de TN do cromo com a concentração de vanádio.

A transição de spin-flip nas ligas só foi observada em uma das ligas estudadas, Cr - 0,5% V, e está em torno de 45K. (Obs: A amostra de 0,20% V só foi medida até a temperatura de 200 K não tendo sido encontrado TSF até esta temperatura).

Os resultados das medidas de atenuação ultrassônica,

mostram que tanto no Cr puro como nas ligas, a propagação da onda de som apresenta comportamento singular na vizinhança da temperatura de Néel. No entanto, essas anomalias são distintas no cromo e nas suas ligas, e também são fortemente dependentes da concentração de vanádio: enquanto no cromo puro a atenuação apresenta um enorme pico em TN; nas ligas o pico de absorção diminui à medida que a concentração de vanádio aumenta, e uma depressão se desenvolve logo acima de TN. Esta depressão representa uma "amplificação" (em relação ao background), a qual pôde ser observada claramente na tela do osciloscópio durante os experimentos.

Nas figuras 38 a, b e c nós apresentamos as fotos dos ecogramas da amostra Cr - 0,67% V para três temperaturas distintas. A Figura 38(a) corresponde a uma temperatura abaixo de TN; a Figura 38(b) corresponde a uma temperatura imediatamente acima de TN, e a Figura 38(c) corresponde ao ecograma para T acima de TN. Note que as atenuações nas fases ordenada e desordenada são diferentes. A medida que a temperatura aproxima de TN, o efeito de "amplificação" pode ser perfeitamente observado (Fig. 38(b)) com o ecograma mudando rapidamente da Figura 38(a) para 38(c). Este fato foi observado em todas as ligas; entretanto no cromo puro, quando a temperatura aproxima de TN, o ecograma desaparece e a atenuação é total.

Os resultados para a constante elástica C_{11} no cromo e nas ligas, com exceção de Cr-0,20% para a qual foi medido C' , estão apresentadas nas Figuras 39 - 43. Podemos observar que as anomalias na constante elástica em TN, não apresentam a mesma dependência dramática na concentração de vanádio, que apresentam as anomalias na atenuação. Isto será discutido na seção seguinte.

(a)

mais perto de TN (b)

(c)

Figura 38 - Ecograma de Cr - 0,67% V a temperatura T abaixo de TN (a), logo acima de TN (b) $\sim$ 20K acima de TN (c)

Figura 39 - Constante elástica C_{11} versus temperatura do cromo puro. $f = 10$ MHz. Da Ref. (43).

Figura 40 - Constante elástica, $C' = 1/2 (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$, versus temperatura, do Cr - 0,2% V. $f = 10$ MHz.

Figura 41 - Constante elástica C_{11} versus temperatura, do
Cr - 0,67% V. $f = 10$ MHz.

Figura 42 - Constante elástica C_{11} versus temperatura, do Cr - 1,00% V. $f = 10$ MHz.

Figura 43 - Constante elástica C_{11} versus temperatura, do Cr - 1,50% V. $f = 10$ MHz.

Enquanto a atenuação ultrassônica nas ligas de Cr-V, representam dados novos, a atenuação no cromo puro já é conhecida (31), (32) há bastante tempo. O modelo de domínios termicamente ativados (33), (34) descreve o comportamento da atenuação no cromo puro na fase ordenada, mas não explica o pico em TN. Simpson e colaboradores (35), estudaram a atenuação ultrassônica no cromo puro em torno da transição de spin-flip, T_{SF} , e propuseram um mecanismo envolvendo mudança de polarização da SDW nas fronteiras de domínios para explicar a anomalia em T_{SF} ; mas nada dizem a respeito da anomalia em TN. Liñthi and Pollina (36) estudaram o comportamento da atenuação ultrassônica perto da transição de fase magnética em vários materiais: terras raras (Gd e Dy), ferro e antiferromagnetos de Heisenberg ideais (EuO e RbMnF), isolantes (MnF), ferro e antiferromagnetos itinerantes (Ni e Cr). O comportamento crítico desses materiais (com exceção do Cr) perto da transição de fase magnética foram explicados em termos das teorias de Kawasaki (37) e Laramore Kadanoff (38). No entanto, eles não puderam descrever o comportamento anômalo da atenuação no Cr perto de TN, e afirmam:- "Devido à natureza especial do comportamento magnético do cromo, especialmente sua transição de fase de 1ª ordem, nenhuma tentativa será feita para analisar nossos dados" (36).

Em vista da ausência de modelos teóricos que expliquem o pico de atenuação no Cr puro em TN, e também dos comportamentos tão distintos entre a atenuação do cromo e a de suas ligas perto da transição de Néel, fomos lavados a desenvolver um modelo fenomenológico para tentar explicar esses comportamentos.

O modelo proposto é baseado na termodinâmica de um sistema magnético sob campo acústico aplicado; e descreve bem os comportamentos de atenuação nesses materiais perto de TN. O modelo é apresentado na seção seguinte.

IV.2 Modelo Teórico

Introdução

Trabalhos teóricos sobre o cromo têm mostrado que flutuação de spins acoplam fortemente com o sistema de fonons e são de importância fundamental no estudo das propriedades físicas do cromo na temperatura de Néel (39).

Neste trabalho nós estudamos o efeito do ordenamento magnético e das flutuações da densidade de spins na atenuação ultrassônica e constante elástica do cromo e suas ligas diluídas com vanádio. O processo de interação entre a onda elástica e o sistema magnético é tratado de um ponto de vista termodinâmico e um modelo simples é introduzido para calcular o coeficiente de atenuação ultrassônica e a constante elástica como função da temperatura.

Modelo

Objetivo - Descrever através de expressões matemáticas o comportamento da constante elástica C_{11} e atenuação ultrassônica associada, próximo da temperatura de transição de Néel.

Problema - Temos uma onda acústica longitudinal se propagando ao longo da direção- $\hat{x}$, num monocristal que possui ordenamento AFM espontâneo abaixo de TN. Queremos entender como a velocidade de atenuação dessa onda são afetadas pelas suas interações com sistema de spins durante o ordenamento AFM, ou seja, em torno de TN.

Tratando o problema em 1-dimensão

A equação de onda que descreve a propagação é

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma}{\partial x} \quad , \quad (IV.1)$$

onde, ρ é a densidade de massa

σ é a "stress" aplicada e

u é o deslocamento das partículas.

A deformação causada pela passagem desta onda é

$$\epsilon = \frac{\partial u}{\partial x} \quad , \quad (IV.2)$$

onde, ϵ é chamada "strain" (taxa de deformação).

Essas duas equações não são particulares do nosso sistema. Afim de resolvê-las para nosso problema particular precisamos conhecer:

- (A) As relações entre as variáveis mecânicas, térmicas e magnéticas deste sistema;
- (B) Como se dá o processo de ordenamento AFM e as equações que governam este ordenamento uma vez que queremos a solução de (IV.1) enquanto o sistema está se ordenando, isto é, na vizinhança de TN.
- (A) Obtenção das relações entre variáveis mecânicas, térmicas e magnéticas.

Seja o sistema

A variação da energia interna deste sistema é

$$dU(S, \mathcal{E}, H) = Tds + \sigma d\mathcal{E} - MdH \quad , \quad (IV.3)$$

Trabalhando com essa equação (Apêndice 7) encontramos que:

$$\sigma_s(\mathcal{E}, H) = C_s \mathcal{E}_s + e_s H \quad , \quad (IV.4)$$

$$M_s(\mathcal{E}, H) = -e_s \mathcal{E}_s + \chi_s H \quad , \quad (IV.5)$$

onde, $C \equiv \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mathcal{E}} \right)_{s,H}$ é a constante elástica adiabática

$e \equiv - \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{E}} \right)_{s,H}$ é a constante de interação magneto-elástica

$\chi \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{s,\mathcal{E}}$ é a susceptibilidade magnética espontânea da subrede.

(B) O Processo de ordenamento magnético e as equações que o governa

Iniciando com o sistema na fase desordenada ($T > T_N$), à medida que a temperatura abaixa em direção à T_N , flutuações locais e/ou inhomogeneidades formam centros de nucleação favorecendo o ordenamento AFM local de spins, Fig. 44(a); essa região ordenada vai crescendo, Fig. 44(b), e uma corrente de portadores de ordem magnética, J_m , devido à mudança na densidade de portadores de ordem magnética local ρ_m , é então estabelecida.

Figura 44

O processo de crescimento da região de spins magnéticamente ordenados é governado por duas contribuições principais:

(i) uma corrente de "arraste" proporcional ao campo magnético intrínseco local, H , onde H é um campo de subrede atuando na fronteira entre as regiões PM/AFM.

(ii) uma corrente de difusão devido às flutuações na densidade de spins na fronteira entre as regiões PM/AFM. Esta corrente pode ser escrita como:

$$J_m = \mu \rho_m H + D \frac{\partial \rho_m}{\partial x} \quad , \quad (IV.6)$$

onde, μ é a mobilidade da fronteira entre as regiões PM/AFM,

$\rho_m = \rho_{m0} + \rho_m'$ sendo ρ_{m0} a densidade de equilíbrio de portadores de ordem magnética (sem ultrassom).

ρ_m' é a perturbação em m induzida pela onda de som.

D é o coeficiente de difusão.

Esta corrente deve satisfazer a equação da continuidade:

$$\text{div}(\vec{J}_m) = \frac{\partial \rho_m}{\partial t} \quad , \quad (IV.7)$$

Precisamos ainda definir a densidade de portadores de ordem magnética ρ_m , que está relacionada com a magnetização $\vec{M}$, e é dada pela equação de Poisson(*),

$$\text{div}(\vec{M}) = -\rho_m \quad , \quad (IV.8)$$

(*) A escala de tempo envolvida no processo de flutuação de

spins (10^{-10} s) é muito menor que a escala de tempo da onda de som

nas nossas medidas (10^{-5} s para 10 MHz), de modo que podemos considerar a troca de energia entre a onda elástica e o sistema magnético através de uma sequência de estados de quase equilíbrio. Também a taxa de aquecimento ou resfriamento (0,3 K/min) é baixa o suficiente para permitir que a troca de energia acima mencionada ocorra à temperatura constante. O uso de razões mais rápidas torna difícil a reprodutibilidade das medidas. Então, para baixas taxas de aquecimento, a mudança na densidade ρ_m é pequena e nós podemos usar a equação de Poisson para calcular a magnetização M.

Note que as considerações acima sobre as escalas de tempo trata o processo envolvendo spins como isotérmico e as ondas elásticas como adiabático. Portanto podemos separar as flutuações térmicas dos spins, das flutuações de spins induzidas pela onda ultrassônica.)

Agora já dispomos de todas as equações necessárias para resolver o problema; são elas (IV.1), (IV.2), (IV.3), (IV.4), (IV.5), (IV.6), (IV.7) e (IV.8).

Considerando uma onda plana $u = u' e^{i(\omega t - kx)}$, e que o campo acústico vai modular ρ_m , M e H da forma $Y = Y_0 + Y_1 e^{i(\omega t - kx)}$, onde Y_1 é a perturbação de primeira ordem induzida pela onda de frequência ω e vetor de onda k , e Y_0 contém as flutuações térmicas.

Podemos justificar essa suposição da seguinte forma:

A temperatura de transição, T_N , é extremamente sensível à

pressão; isto é $-\frac{dT_N}{dP} = -5,6 \text{ K/Kbar (Cromo puro)(51)}$;

$$-\frac{dT_N}{dp} = -5,1 \text{ K/Kbar (ligas)(52)};$$

O campo acústico, cria regiões de pressão e rarefação, e essas pressões para valores típicos utilizados nos nossos experimentos são da ordem de 10 atm, sendo capazes de causar variações em TN da ordem de 0,1 K, isto significa que bem próximo da transição o campo acústico é capaz de modular o cristal em regiões com fronteiras PM/AFM.

Nós resolvemos as equações (IV.1 a IV.8) acopladas e encontramos para a velocidade do som (*) neste material (veja detalhes dos cálculos e aproximações no apêndice 7):

(IV.9)

$$V_s = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \left[1 + R \frac{\gamma^2 + \frac{w}{w_0} \left(\frac{w_c}{w} + \frac{w}{w_0} \right)}{\gamma^2 + \left(\frac{w_c}{w} + \frac{w}{w_0} \right)^2} + \frac{R i \gamma \frac{w_c}{w}}{\gamma^2 + \left(\frac{w_c}{w} + \frac{w}{w_0} \right)^2} \right]$$

onde usamos as seguintes definições

$w_c \equiv \mu \rho_m \omega / \gamma$ - frequência de relaxação para a corrente associada à propagação da ordem magnética.

$w_0 \equiv V_s^2 / D$ - frequência de relaxação associada às flutuações da da densidade de spins.

$\gamma \equiv (1 - |V_d/V_s|)$ - é o fator que determina se a onda é atenuada ($\gamma > 0$) ou amplificada ($\gamma < 0$).

$V_s \equiv w/K$ - velocidade do som.

$V_d \equiv -\mu H$ - velocidade da fronteira entre as regiões PM/AFM

$R = e^2 / 2C_{11} \chi$ - constante do material relacionada à amplitude de interação magneto elástica.

Substituindo (IV.3), (IV.2) em (IV.1) temos:

$$-K C_{11} + e \frac{\partial H}{\partial x} = -\rho w^2 ; \text{ note que se não houvesse acoplamento}$$

magnetoelástico, isto é, se $e = 0$, a solução desta equação seria

$$K C_{11} = \rho w^2 \Rightarrow V_s = w/K = \sqrt{C_{11}/\rho} \Rightarrow V_s = V_0 = \sqrt{C_{11}^0/\rho} \text{ que nos dá a constante elástica } C_{11}^0 \text{ para um metal normal.}$$

A equação (IV.9) é uma equação complexa do tipo

$$V_s = V_o \left(1 + \beta + \frac{i\alpha}{K} \right) = V_s' + V_o \left(\frac{i\alpha}{K} \right) \quad (\text{IV.10})$$

onde α representa a atenuação ultrassônica e V_s' é a velocidade do som modificada em relação à V_o pela interação magnética.

Comparando as partes real e imaginária de (IV.9) e (IV.10) temos que a nova constante elástica C_{11}^0 (modificada em relação à C_{11}) é dada por

$$C_{11} = \rho V_o^2 \left[1 + R \frac{\gamma^2 + \frac{W}{W_o} \left(\frac{WC}{W} + \frac{W}{W_o} \right)}{\gamma^2 + \left(\frac{WC}{W} + \frac{W}{W_o} \right)} \right] \quad (\text{IV.11})$$

O coeficiente de atenuação ultrassônica é dado por:

$$\alpha = R \frac{W}{V_o} \frac{\gamma \frac{WC}{W}}{\gamma^2 + \left(\frac{WC}{W} + \frac{W}{W_o} \right)} \quad , \quad (\text{IV.12})$$

Como foi feito o ajuste entre as curvas teóricas IV(11) e IV(12) e os resultados experimentais.

As medidas experimentais nos dão α e C_{11} em função da temperatura, T . Para poder comparar os resultados experimentais com os valores teóricos, precisamos conhecer a dependência de V_d com T . Como esta dependência não é conhecida, em primeira aproximação nós consideramos que na vizinhança de T_N , V_d varia linearmente com T , isto é, $V_d = aT$ onde a é tal que descreve o intervalo de temperatura que as medidas foram feitas.

Nas expressões $\gamma = \left(1 - \left|\frac{V_d}{V_s}\right|\right)$ e $w_0 = \frac{V_s^2}{D}$ nós

substituímos V_s por V_0 . (Note na equação (IV.9) que $V_s = \text{cte}$ x termo que depende de V_s , e portanto precisamos de um valor inicial para V_s para calcular o novo V_s).

Os parâmetros ajustáveis foram w_0 e w_c .

A seção seguinte é dedicada à discussão de como o modelo teórico se compara com o experimento.

Comparação dos resultados e discussões

Nós fizemos um programa (apêndice 6) que compara as curvas experimental e teóricas (equação IV.12) para a atenuação ultrassônica na tela do computador. Nós ajustamos os parâmetros w_0 e w_c até obter o melhor ajuste. Os resultados deste procedimento, para cada amostra, estão mostrados nas Figuras 46(a) - 49(a).

Para verificar este procedimento, usamos os mesmos parâmetros (sem nenhum ajuste extra), para calcular a constante elástica teórica dada pela equação (IV.11) e a comparação com as curvas experimentais são mostradas nas Figuras 47(b) - 50(b).

Figura 47 - Parte (a) mostra a atenuação longitudinal do Cr na direção [100], para ondas de 10 MHz. A linha cheia representa a curva teórica. As cruzes (+) os pontos experimentais. Parte (b) mostra a constante elástica C_{11} . As flechas indicam um intervalo de 10K em torno de $T_N = 311K$. A linha pontilhada mostra a dependência com a temperatura da corrente elástica para um metal normal usada para calcular $V_o(T)$ (como explicado no texto).

Figura 48 - Parte (a) mostra a atenuação longitudinal na direção [100], para Cr - 0,67% V, para $f = 10$ MHz. A linha cheia representa a curva teórica. As cruces (+) os pontos experimentais. As flechas indicam um intervalo de 5K em torno de $T_N = 245$ K. Parte (b) mostra a constante elástica C_{11} . As flechas indicam um intervalo de 10K em torno de T_N .

Figura 49 - Parte (a) mostra a atenuação longitudinal na direção [100], para Cr - 1,00% V, para $f = 10$ MHz. A linha cheia representa a curva teórica. As cruces (+) os pontos experimentais. Parte (b) mostra a constante elástica C_{11} . As flechas indicam um intervalo de 10K em torno de $T_N = 210$ K.

Figura 50 - Parte (a) mostra a atenuação longitudinal na direção [100], para Cr - 1,50% V, para $f = 10$ MHz. A linha cheia representa a curva teórica. As cruzes (+) os pontos experimentais. Parte (b) mostra a constante elástica C_{11} . As flechas indicam um intervalo de 10K em torno de $T_N = 165$ K.

Da relação de Kramers - Kronig existente entre as equações (IV.11) e (IV.12), era de se esperar que este procedimento de verificar, desse bons resultados, no entanto, devido as diferenças dramáticas entre a atenuação no cromo puro e nas suas ligas com vanádio, a relação não é óbvia.

Devemos notar que o acordo entre os valores experimentais e teóricos é excelente num intervalo de temperatura de $\pm 5K$ em torno de T_N , onde o modelo reproduz tanto a atenuação como a constante elástica. Também a forma das curvas de constante elástica são semelhantes no cromo e suas ligas, enquanto a atenuação nas ligas é bastante diferente. Também está claro que a anomalia na constante elástica desaparece depois que se completa a magnetização. O presente modelo reproduz bem este fato, mas a largura de linha teórica é sempre menor que a experimental. O fato da largura de linha experimental ser maior, pode ser atribuída a imperfeições cristalinas introduzidas pela substituição de Cr por V, e possivelmente pelo desvio da relação linear entre a velocidade de arraste e a temperatura, longe de T_N . Para as ligas, o mínimo na constante elástica ocorre na temperatura de Néel e coincide com o ponto de inflexão na atenuação como indicado nas Figuras 47 a 50. Devemos notar ainda que, longe da região de transição, a constante elástica depende de T como num metal paramagnético. Isto dá maior suporte á tese que as flutuações de spins são contribuições mais importantes para os comportamentos anômalos da atenuação ultrassônica e constante elástica no pequeno intervalo de temperatura perto de T_N . Portanto o papel da contribuição da difusão na equação (IV.12) é essencial para o entendimento das "principais características" de propagação do som no cromo e suas ligas.

A tabela II mostra os valores da frequência de difusão ω_0 , a frequência de relaxação ω_c e a constante de difusão D para cada amostra.

TABELA II

	Cr	Cr - 0,67% V	Cr - 1,0% V	Cr - 1,5% V
ω_c (Hz)	$4,4 \times 10^6$	$7,00 \times 10^4$	$3,00 \times 10^4$	$3,00 \times 10^3$
ω_0 (Hz)	$2,51 \times 10^5$	$4,00 \times 10^{10}$	$1,25 \times 10^9$	$4,00 \times 10^8$
D (m^2/s)	$2,0 \times 10^6$	$1,23 \times 10^1$	$3,90 \times 10^2$	$1,23 \times 10^3$
TN(K)	311	245	210	165

Pode-se notar que ω_c diminui com o aumento da concentração de vanádio. Esta é de fato a variação esperada uma vez que ω_c é proporcional à densidade de magnetização não perturbada, χ_m , que diminui quando vanádio é adicionado ao cromo. Entretanto, uma análise completa deve também incluir a dependência com a concentração da razão μ/χ_0 , a qual não é conhecida.

A constante de difusão D , mostra uma dependência não usual com a concentração de vanádio, pulando cinco ordens de grandeza do cromo para Cr - 0,67% V. Entretanto, de uma liga para outra, existe uma pequena variação de D com a concentração. Em monocristais de cromo puro o coeficiente de difusão D e o comprimento de correlação ξ são grandes. A introdução de impurezas, V neste caso, quebra a periodicidade química, diminui

a correlação de spins e abaixa a temperatura de transição. Os dois primeiros efeitos são responsáveis pela drástica variação dos valores de D do metal puro para o caso das ligas; enquanto o último efeito causa o aumento suave de D nas ligas. [Nós pretendemos investigar ainda mais este efeito e fazer várias amostras com concentrações abaixo de 0,67% V assim como estudar a dependência da atenuação com a frequência ultrassônica w].

Nossos resultados indicam que o coeficiente de difusão D, ou a correlação de spin ξ , é a quantidade que determina a ordem da transição. No caso do cromo puro há um grande número de spins fortemente acoplados a medida que a temperatura aproxima de TN. Neste sentido a transição é de 1ª ordem, uma vez que o seu comprimento de correlação é comparável ao tamanho do cristal. A adição de vanádio diminui o comprimento de correlação, definindo então blocos menores de spins fortemente acoplados. Como uma consequência de comprimentos de correlação menores com o aumento da concentração de vanádio, a transição muda de brusca para contínua, isto é, muda de 1ª ordem para 2ª ordem. Este fato é também demonstrado no trabalho sistemático de Fawcett e colaboradores (19), sobre expansão térmica do cromo e suas ligas. Eles observaram que 0,2% V ou 0,4% Mo faz a anomalia na expansão térmica em TN mudar de brusca para contínua. Estes resultados estão representados nas Figuras 51 a - d.

Figura 51 - Dependência com a temperatura da strain linear

$$\xi = \frac{L_{293} - L_T}{L_{293}}$$

e sua derivada com respeito á temperatura, α a expansão térmica perto da transição de Néel.
 ... - strain ξ (pontos experimentais);
 xxx - expansão α (pontos calculados). Da Ref. (19).

No cromo puro o movimento das fronteiras de magnetização retira energia dos fonons, enquanto que nas ligas a magnetização pode "carregar" a onda elástica.

O coeficiente de difusão ou comprimento de correlação de spins determina a ordem da transição. As frequências de relaxação ω_c e ω_o determinam a forma da linha a uma dada frequência.

Essas frequências podem também ser usadas para calcular outras propriedades físicas, as quais serão mencionadas na secção de sugestões para trabalhos futuros.

IV.3 Outros Resultados

IV.3.1 "Dependência da atenuação com a frequência"

A dependência com a frequência ultrassônica, do coeficiente de atenuação α , equação (IV.12), sugere que medidas de atenuação x temperatura, para diferentes frequências devam ser feitas. Iniciamos então este estudo, mas em virtude de problemas técnicos e da escassez de tempo, ele não foi totalmente concluído. Apenas alguns resultados preliminares são apresentados nas Figuras 52 - 57, para 30 MHz e 50 MHz. Problemas com acoplamento e/ou qualidade dos transdutores, não permitiu irmos para frequências mais altas.

Observações:-

Podemos notar em todas as ligas (com exceção da 1,0% V) que ao aumentarmos a frequência ultrassônica, o comportamento da atenuação em torno de TN muda, e tende para o comportamento da atenuação no cromo puro; isto é, cresce o pico de absorção, desaparecendo a "amplificação" logo acima de TN que existia em 10 Mhz.

Aparentemente, a largura da transição aumentou para frequências mais altas, o que está de acordo com os resultados de Luthi (36), que estudou a atenuação x temperatura no Cr puro, para diferentes frequências. Quanto á dependência da temperatura de transição T_N com a frequência, nada podemos afirmar. Cada medida foi repetida quatro vezes, sendo que as formas das curvas se repetiram perfeitamente em todas elas, mas no entanto os valores de T_N sofreram variações de medida para medida. Possivelmente essas variações em T_N , sejam devidas á falta de controle da razão de variação de temperatura, [problemas de última hora com o gerador de rampa e controlador de temperatura não nos permitiu um controle preciso da razão de varredura de T , durante essas medidas]. Portanto, se as variações em T_N forem devidas á mudanças nas frequências, o problema de controle de temperatura deve ser eliminado, e então essas variações analisadas cuidadosamente.

As medidas de atenuação x temperatura para diferentes frequências deverão ser repetidas, com controle de varredura de T , pois acreditamos que elas possam dar maiores contribuições para o entendimento da atenuação no cromo e suas ligas, bem como será um bom teste para o nosso modelo teórico.

Uma outra observação que pode ser feita nesses resultados é que para 10 MHz, em todas as amostras, o nível de atenuação para $T < T_N$ é maior que o nível de atenuação para $T > T_N$, Figuras 32 - 36, com exceção da Figura 33. No entanto, para frequências mais altas ocorre o oposto, como podemos observar nas Figuras 53 - 57.

Figura 52 - Atenuação longitudinal, [110], versus temperatura em Cr - 0,2% V, $f = 30$ MHz.

Figura 53 - Atenuação longitudinal, [110], versus temperatura em Cr - 0,2% V, $f = 50$ MHz.

Figura 54 - Atenuação longitudinal, [100], versus temperatura em Cr - 0,67% V, $f = 30$ MHz.

Figura 55 - Atenuação longitudinal, [100], versus temperatura em Cr - 0,67% V, $f = 50$ MHz.

Figura 56 - Atenuação longitudinal, [100], versus temperatura em Cr - 1,50% V, $f = 30$ MHz.

Figura 57 - Atenuação longitudinal, [100], versus temperatura em Cr - 1,50% V, $f = 50$ MHz.

IV.3.2 Medidas de susceptibilidade magnética e resistividade elétrica

Essas medidas tiveram como um dos objetivos testar o sistema de medidas de susceptibilidade magnética e resistividade elétrica, construído pelo Prof. Wilson A. Ortiz, DF-UFSCar, que não teve tempo de testar totalmente o sistema em virtude de sua viagem para fazer pós-doutorado nos EUA. O funcionamento perfeito dessas técnicas de medidas é importante pois pretendemos usá-las de maneira rotineira na caracterização de metais de transição e suas ligas, que fazem parte do nosso projeto de propriedades físicas de metais de transição e suas ligas (DF-UFSCar). Este sistema foi descrito com detalhes no capítulo III.

Medidas de susceptibilidade magnética

Como foi dito antes no capítulo I, a liga Cr-V constitui o sistema binário menos conhecido entre as ligas bcc. Dados de susceptibilidade magnética nessas ligas ainda não existem na literatura. [Dados de χ x T para o cromo puro estão disponíveis (44), e se encontram apresentados na Figura 58]. Esta ausência de dados de χ x T na literatura para essas ligas, aliada ao fato de que esses dados possam trazer mais esclarecimentos sobre o comportamento magnético do cromo, nos levou a utilizar as nossas amostras de Cr-V, para testar o sistema de medidas.

Os resultados destas medidas no cromo puro e nas ligas de Cr-V são apresentados nas Figuras 59 - 62.

Desses resultados podemos concluir que o sistema de medidas, se encontra operando satisfatoriamente, visto que

conseguimos reproduzir (qualitativamente) a curva de $\chi \times T$ obtida por Fawcett (44) para o cromo puro.

O comportamento de χ nas ligas é muito semelhante ao do cromo puro: o ordenamento magnético é marcado por um pequeno pico em TN.

A "subida" que ocorre em torno de 100K, observada nas curvas para todas as amostras, necessita ser investigada com mais detalhes. Nas nossas curvas de $\chi \times T$, as retas pontilhadas correspondem à medidas feitas com o sistema vazio, isto é, sem o porta amostras, pois a princípio supusemos que aquela subida deveria ser alguma resposta do sistema.

Devemos notar ainda que a escala de χ está em unidades arbitrárias. Para poder colocar os valores reais, necessitaríamos fazer uma calibração do sistema com um material padrão cuja curva de $\chi \times T$ fosse bem conhecida. Isso infelizmente não foi feito devido à falta de tempo.

Figura 58 - Susceptibilidade magnética versus temperatura no cromo puro. Da Ref. (44).

Figura 59 - Susceptibilidade magnética x temperatura da amostra em Cr puro.
 Linha cheia - Cromo.
 Linha pontilhada - Sistema vazio (sem porta amostra inclusive)

Figura 60 - Susceptibilidade magnética x temperatura da amostra em Cr - 0,2% V.
 Linha cheia - Cr - 0,2% V.
 Linha pontilhada - Sistema vazio.

Figura 61 - Susceptibilidade magnética x temperatura da amostra em Cr - 1,0% V.
 Linha cheia - Cr - 1,0% V.
 Linha pontilhada - Sistema vazio.

Figura 62 - Susceptibilidade magnética x temperatura da amostra em Cr - 1,5% V.
 Linha cheia - Cr - 1,5% V.
 Linha pontilhada - Sistema vazio.

Medidas de resistividade elétrica

O estabelecimento do ordenamento magnético no cromo, causa uma drástica diminuição na densidade de estado, num intervalo de energia g do nível de Fermi. Este comportamento é refletido nas propriedades de transporte, as quais são marcadas por anomalias na transição. As temperaturas de transição, T_N , podem portanto ser deduzidas destas anomalias. Na Figura 63 apresentamos algumas curvas de resistividade elétrica retiradas do trabalho de Trego e Mackintosh (21) e da Ref. (45) sobre propriedades de transporte em ligas diluídas de cromo.

Nós repetimos as medidas de resistividade elétrica nas ligas de Cr-V, com o objetivo de testar o sistema e deixá-lo operacional. Os resultados de algumas medidas de $\rho \times T$, estão apresentados nas Figuras 64 - 67. Comparando os nossos resultados com os da Figura 63, podemos concluir que o sistema de medidas de resistividade elétrica está funcionando satisfatoriamente para medidas de baixa resistividade.

(b)

Figura 63 - Resistividade elétrica x temperatura em ligas diluídas de Cr. (a) Da Ref.(45). (A) 0,1; (B) 0,5 (C) 1,0; (D) 1,5; (E) 2,0; (F) 3,0. (b) Da Ref. (24).

Figura 64 - Resistividade elétrica x Temperatura no cromo puro

Figura 65 - Resistividade elétrica x Temperatura no Cr - 0,2% V

Figura 66 - Resistividade elétrica x Temperatura no Cr - 1,0% V

Figura 67 - Resistividade elétrica x Temperatura no Cr - 1,5% V

CAPÍTULO V

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Conclusões

Os resultados de medidas de atenuação ultrassônica , em 10 MHz, nas ligas de Cr-V mostram que o comportamento da propagação da onda de som nessas ligas difere bastante do comportamento no cromo puro, sendo que uma "amplificação" pôde ser observada logo acima de TN, nas ligas.

A anomalia na constante elástica em TN é bastante reduzida nas ligas.

Essas medidas nos permitiram determinar a dependência de TN com a concentração de vanádio (concentração eletrônica), e a constatação, através da extrapolação de nossos dados, que uma concentração de 3,3% V acaba com a ordem magnética.

Resultados de α e C11 juntamente com o nosso modelo teórico nos levou a concluir que a adição de vanádio ao cromo muda a transição em TN de 1ª ordem no cromo puro para 2ª ordem nas ligas .

O modelo teórico desenvolvido, apesar de simples sugere um mecanismo que pode explicar as anomalias encontradas na constante elástica e atenuação ultrassônica perto da transição de fase, o que foi o objetivo buscado.

Encontramos que a atenuação nas ligas na vizinhança de TN, para frequências maiores que 10 MHz (30 e 50 MHz) tem um comportamento semelhante ao da atenuação no Cr puro para 10 MHz, necessitando este fato ser estudado mais detalhadamente.

A determinação das curvas de atenuação x temperatura, e algumas constantes elásticas x Temperatura, e as de susceptibilidade magnética x temperatura, para as ligas de Cr-V,

bem como o modelo teórico constituem as contribuições originais deste trabalho.

Sugestões para trabalhos futuros

- Medidas de atenuação longitudinal, nas ligas, em função da frequência (menores e maiores que 10 MHz).

Estas medidas permitiram verificar em que frequência o efeito de amplificação começa a desaparecer, bem como constituiria um bom teste para o modelo teórico proposto, ajudando a esclarecer um pouco mais os mecanismos de interação entre a onda elástica e o sistema de spins.

- Usar as frequências ω_c e ω_o , (este trabalho), para calcular o coeficiente de expansão térmica dessas ligas (cálculo já iniciado) e comparar esses resultados teóricos com os valores experimentais (19).

- Medidas quantitativas de susceptibilidade magnética nas ligas, e cálculo de χ (já iniciado) utilizando os mesmos parâmetros ω_o e ω_c .

- Medidas de atenuação para ondas transversais nestas ligas.

- Medidas de atenuação e constantes elásticas longitudinal e transversal x temperatura com campo magnético aplicado em amostras multi $\vec{Q}$ e single $\vec{Q}$ e testar o modelo de domínios (15).

- Investigação de spin flip nas ligas.

APENDICE 1

Forno a Arco

Na figura A.1.1 e A.1.2 estão ilustrados a tampa e a base do forno de fusão a arco que projetamos e construímos, no DF-UFSCar, para a preparação de amostras metálicas. Policristais de Cr-V, contendo 0,1% V, 0,05% V, 0,2% V e 0,5% V foram preparadas neste forno. Algumas dessas amostras, a saber 0,2% e 0,5%, foram usadas posteriormente na preparação dos monocristais de mesma concentração utilizados neste trabalho de tese; as demais foram utilizadas em medidas de susceptibilidade magnética e resistividade elétrica. A temperatura de fusão do Cr é 2130^o C. A seguir apresentamos um roteiro detalhado da utilização do forno a arco, para que outras pessoas possam eventualmente vir a utilizá-lo, como já tem sido feito por algumas pessoas do DEMA-UFSCar.

TAMPA DO FORNO A ARCO

Figura A.1.1 - Tampa do forno a arco, utilizado na produção de monocristais metálicos. A tampa é de latão, sendo o cabo onde seguramos de acrílico.

BASE DO FORNO A ARCO

Figura A.1.2 - Base do forno a arco. A parte externa da base é de latão, e a parte que contém as canaletas é de cobre.

Roteiro para a utilização do forno a arco para a preparação de amostras metálicas

Limpeza do sistema

- Limpar com papel, toalha e acetona a base, canaletas e campânula.
- Passar graxa de vácuo em todas as vedações.
- Colocar material a ser fundido na canaleta.
- Fechar a campânula e apertar bem as juntas.
- Colocar tela protetora.
- Repetir umas 5 vezes o seguinte procedimento para limpeza do sistema:
 - i) Fazer vácuo no sistema com bomba primária deixando bombear $\approx$ 5 minutos.
 - ii) Parar de bombear, fechando as válvulas apropriadas e injetar argônio ultra-puro até uma pressão de 250 Torr. Recomeçar o ciclo.

Fusão

[Não execute esta parte e nem fique perto se você estiver usando lente de contacto].

- Fechar o vácuo.
- Introduzir argônio até 200 Torr.
- Abrir registros para circulação de água, para resfriamento, e certificar-se que tanto o cabo como a base estão sendo refrigerados.
- Apontar o eletrodo para a base sem tocar.
- Colocar máscara protetora.
- Regular a amperagem desejada (utilizamos para fundir nossas amostras $\approx$ 100A).

- Com a máscara no rosto acionar a amperagem.
- Crie o arco elétrico, com um toque suave do eletrodo no eletrodo da base. (Não fique segurando o eletrodo de encontro á base).
- Fundir o titânio.
- Fundir a amostra, passando o arco diversas vezes ao longo do material na canaleta. (Fique no máximo uns 3 minutos com o arco ligado).
- Fundir novamente o titânio e levantar o eletrodo..
- Desligar a amperagem.
- Retirar a máscara de proteção.
- A amostra deve apresentar uma superfície limpa e brilhante.
- Aguardar de 5 a 10 minutos para efetuar nova fusão.
- Após o uso limpe o forno.

APÊNDICE 2

"Polimento para medidas com ultrassom"

O polimento das amostras utilizadas nas medidas ultrassônicas foi feito em duas etapas.

1) Após o corte da amostra na direção escolhida, a face cortada era colada com cêra de abelha em um cilindro de alumínio, o qual por sua vez era introduzido num guia como indicado na Figura A.2.1.

Figura A.2.1 - Esquema da montagem utilizada no polimento inicial das amostras usadas em medidas ultrassônicas

O conjunto "guia + cilindro + amostra" é colocado sobre uma placa de vidro, que se encontra numa politriz que se movimenta sobre um eixo fora de centro para evitar que as faces sejam polidas circularmente.

O abrasivo utilizado foi carborundum, umedecido com óleo "Tellus 11" para permitir um perfeito deslizamento da peça polidora. O polimento dura até que a face polida se torne paralela á face colada no cilindro, como mostrado abaixo. O tempo de polimento das nossas amostras, nesta 1ª etapa, foi de aproximadamente duas horas.

2) Após esta 1ª etapa de polimento as amostras são novamente polidas, desta vez em politrizes como a da Figura A.2.2. Essas politrizes foram construídas no DF-UFSCar, e são capazes de polir simultâneamente as duas faces opostas com paralelismo melhor que 10^{-3} rd.

Nós usamos essas politrizes em sequência, com carborundum de granas 500, 1000 e 2000 misturados com óleo "Tellus 11".

O tempo de polimento das amostras nessas máquinas foi de aproximadamente uma hora.

Figura A.2.2 - Politriz utilizada para polimento simultâneo de duas faces opostas

APÊNDICE 3

Acoplantes

Acoplante é a substância química que colocamos entre a amostra e o transdutor, e que permite a transmissão das ondas elásticas emitidas pelo transdutor para a amostra. Algum tempo foi gasto até encontrarmos os acoplantes ideais para as nossas medidas de atenuação e constante elástica.

As medidas de atenuação foram feitas utilizando ondas longitudinais. Algumas medidas com ondas transversais também foram feitas. Procuramos então um acoplante que servisse tanto para ondas longitudinais como transversais, o que evitaria uma análise dupla dos resultados. Para isso o acoplante deveria se solidificar à temperatura ambiente (líquidos não propagam bem ondas transversais) e permanecer aderente à superfície da amostra e do transdutor até a temperatura de nitrogênio líquido. O acoplante deve ainda possuir baixo coeficiente de expansão, para evitar variações de espessura do filme no intervalo de medidas, o que levaria a variações na atenuação, mesclando-se à atenuação do material. Outra característica que o acoplante deve possuir é ter baixa impedância acústica.

Procurando satisfazer a essas características nós utilizamos três tipos de acoplantes nas nossas medidas:

Para medidas em 10 MHz, tanto para ondas longitudinais como transversais utilizamos "Cascope" (5 min). Nas medidas em frequências mais altas não utilizamos cascope, pois não conseguimos um filme suficientemente fino para a obtenção de bons ecogramas a essas frequências. Utilizamos então outro acoplante, Nonaq desidratado, para as medidas em 30 e 50 MHz. O inconveniente do nonaq é que ele é líquido à temperatura

ambiente, e só se solidifica em torno de 220K, dando um pico de absorção nesta temperatura; o qual foi devidamente levado em conta nos resultados apresentados. Nonaq foi usado, em todas as amostras com exceção na $\text{Cr} = 1,0\% \text{ V}$, cuja temperatura de Néel, fica próxima da transição líquido - sólido do nonaq, de modo que os dois efeitos (2 picos) se superpõem dificultando a análise dos resultados.

Para esta amostra utilizamos um terceiro acoplante, o Polyetilenglicol - 1000, o qual é sólido a temperatura ambiente. Para o acoplamento, o polyetilenglicol é aquecido tornando-se líquido permitindo a obtenção de um filme fino o suficiente para obtenção de bons ecogramas em 30 e 50 MHz.

Com nenhum dos três acoplantes conseguimos ir até frequências mais altas como 70 e 90 MHz. Este fato pode ser devido á:- alta atenuação das amostras nestas frequências, ou qualidade dos transdutores ou ainda acoplamento não ideal.

APENDICE 4

Projeto e construção de um controlador proporcional de temperatura

Algumas medidas tais como: constante elástica pelo método da superposição de pulsos (26), ou atenuação tomada ponto a ponto com o gerador exponencial, podem se tornar mais precisas, (principalmente nas transições) e também podem ser facilitadas quando se usa um controlador de temperatura; o que permite manter uma dada temperatura para a aquisição de dados a cada T.

Durante um experimento pode-se controlar a temperatura do sistema investigado por uma variedade de métodos e com vários graus de eficiência. Uma medida desta eficiência é a largura da região de temperatura que conseguimos controlar, e quão pequena é a flutuação de temperatura obtida em qualquer temperatura nesta região. Em termos gerais o controle de temperatura requer um balanço efetivo dentro do espaço experimental entre o fornecimento e perda de energia térmica.

Este controlador foi projetado para operar na região de temperatura de $77K - T_{\text{ambiente}}$. O sensor usado é um termopar de cobre-constantan, que leva a informação de quanto e quando o circuito de potência deve aquecer ou não o sistema que está sendo monitorado.

O circuito de alimentação de carga utiliza a tensão de uma fonte de 35V, regulável.

Os circuitos integrados do controlador são alimentados por uma fonte de voltagem constante, $\pm 12V$.

DIAGRAMA DE BLOCOS

2) Descrição do controlador

Funcionamento básico - O sinal retirado do sensor é comparado com o sinal programado pelo usuário, o qual corresponde a temperatura que se quer manter constante.

Enquanto o nível do sensor (saída do amplificador) estiver acima do programado o sistema estará aquecendo proporcionalmente a diferença dos dois níveis. O sistema aquecendo provoca uma diminuição no nível do sensor e isto continua até que os dois níveis se igualem.

Quando o nível do sensor ficar abaixo do nível programado o comparador desligará o sistema de aquecimento fazendo com que o nível do sensor volte a subir e o ciclo recomeça.

3) Descrição dos Blocos

3.1) Comparador

O amplificador operacional utilizado como comparador (LM307) trabalha como um diferenciador com ganho proporcional a diferença entre as entradas.

O capacitor de realimentação serve apenas para que a passagem de positivo para negativo e vice-versa não seja instantânea mas apresente uma excursão de sinal.

Quando $V_2 > V_1$ a saída é positiva e ao contrário quando

$V_2 < V_1$ a saída é negativa.

A saída positiva aciona o estágio de potência para que o sistema aqueça a carga, passando através dela uma corrente proporcional a V_s , e deve deixar de aquecê-la quando V_s é negativa.

3.2) Circuito de potência

Este estágio de potência permite que a carga seja aquecida somente quando a saída do comparador for positiva. O transistor de potência deve ser acoplado a um dissipador de calor.

3.3) Sensor

O sensor utilizado é um termopar de cobre constantan cuja saída é ligada a um amplificador operacional LM 725.

Neste estágio de amplificação o sinal do termopar é amplificado 1000 vezes e sua polarização é invertida.

3.4) Regulador de tensão

Usado para a obtenção de +5V ligado a um helipote onde será ajustado o nível do sinal (proporcional a temperatura que se deseja manter) que será comparado com o sinal do termopar.

Fonte de tensão constante, $\pm 12V$, para alimentação dos C.I.

Este foi o projeto original do controlador. Mais tarde, devido á necessidade de um controle na razão de aquecimento e/ou resfriamento da amostra (cap III e IV) em registros contínuos de atenuação, acoplamos a este CT um gerador de rampas que nos permite subir e descer a temperatura sempre numa mesma razão. Por motivos de maior precisão nas medidas da temperatura mudamos a referência do nosso termopar do gelo para o N líquido, de modo
2
que a nova configuração é a mostrada na Figura A.3.

O gerador de rampa, gera um sinal do tipo

cujo tempo de varredura pode ser ajustado em passos ou continuamente. Quando acoplado ao CT como ilustrado na Fig. A.3, conseguimos escolher o intervalo de temperatura que queremos varrer, o que equivale a escolher onde (em que voltagem) começamos subir a rampa e onde paramos de subir.

Utilizando este sistema de CT + rampa, nós fizemos as medidas, com razões de aquecimento e resfriamento da ordem de 0,3 K/min, e nos intervalos apropriados á cada amostra.

Figura A.3 - Mudanças essenciais nas ligações quando acoplamos a rampa ao CT e mudamos a referência do termopar do gelo para N líquido.

2

Note: Inversões na entrada do LM 307.

Inversões na ref. e termopar com relação a terra.

Mudanças nos valores de algumas resistências
O que não está explícito nesta Figura é porque não foi mudado em relação à Figura A.3.

APENDICE 5

Efeitos do campo magnético na atenuação ultrassônica e constante elástica em ligas de Cr-V

Além dos estudos apresentados neste trabalho, foi também iniciado um estudo do efeito do campo magnético sobre as constantes elásticas e atenuação ultrassônica, bem como da dependência da temperatura de ordenamento com o campo magnético aplicado. Com isto um teste experimental do modelo de domínios termicamente ativados (15) deveria ser conduzido.

O campo magnético foi produzido pelo sistema de bobinas supercondutoras, Spectromag - 4 (Oxford Instruments), pertencente ao laboratório de luminescência do Prof. Michel André Aegerter. Infelizmente impedimentos que ora surgiram devido a problemas com nossos equipamentos, ora com falta de He-líquido e ora pela não disponibilidade do equipamento, não permitiram a conclusão destes estudos.

No entanto, visto que muito tempo foi gasto nesse vai e volta de equipamentos (USP - UFSCar), e dado a importância deste estudo, apresentamos aqui alguns resultados obtidos bem como o modelo de domínios.

O modelo de domínios termicamente ativados

Introdução - Um modelo baseado na existência de domínios de polarização no cromo antiferromagnético, foi introduzido em 1966 por Werner, Arrot & Kendrick (15), para descrever a atenuação ultrassônica na fase antiferromagnética transversal (TSDW) do cromo, isto é, para o intervalo de temperatura 123K - 311K. Nesta fase, TSDW, os spins se orientam perpendicularmente ao vetor da ordem magnética $\vec{Q}$, o qual se alinha ao longo de um dos eixos do cubo, figura abaixo.

Desta forma podemos ter seis tipos de domínios caracterizados por: $\vec{Q}_{i,nj}$, onde $\hat{i} = 1, 2, 3$ e $\hat{n}_j = 1, 2, 3$

$\hat{n}_j$, corresponde às possíveis polarizações do spin sendo que para cada i , temos dois possíveis $n_j \neq i$.

A atenuação ultrassônica está relacionada ao processo de relaxação associado às transições entre as duas possíveis polarizações existentes para cada $\vec{Q}$.

Modêlo de dois níveis - Vamos assumir que temos um único $\vec{Q}$, "single $\vec{Q}$ ", através de todo o cristal. Isto pode ser conseguido experimentalmente esfriando-se o cristal através de T_N , sob um campo magnético, H_{FC} , suficientemente alto ao longo de um dos eixos do cristal. Desta forma um único $\vec{Q}$, paralelo ao

campo aplicado, se forma por todo o cristal. O campo pode ser retirado e o "single $\vec{Q}$ " é mantido independentemente da temperatura desde que não ultrapasse T_N .

"single $\vec{Q}$ "

Quando temos um single $\vec{Q}$, podemos ter dois tipos de domínios:

Devido a agitação térmica essas polarizações vão flutuar em torno de cada eixo "fácil". Vamos então assumir o seguinte:

- 1) A energia necessária para criar ou mover uma fronteira de polarização é pequena.
- 2) A barreira de potencial para rotação de polarização de transversal para longitudinal é muito grande acima de T_{SF} .
- 3) A energia de anisotropia tem uma simetria de 4-fold no plano normal a $\vec{Q}$ e é mínima ao longo dos eixos...

Tomemos um domínio de volume δV , cuja polarização é mostrada abaixo.

A maneira mais simples de se escolher uma energia de anisotropia satisfazendo [3] é (15):

$$E_A = K \cdot \delta V \sin^2 2\theta, \text{ onde } K \text{ é chamada constante de anisotropia}$$

Como se vê os dois eixos $\langle 010 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$ são energeticamente equivalentes e correspondendo ao mínimo de E_A , o que equivale a dizer que metade dos domínios teriam polarização ao longo de $\langle 010 \rangle$ e metade ao longo de $\langle 100 \rangle$.

Vamos agora aplicar um campo magnético H ao longo de $\langle 010 \rangle$. A energia magnética criada devido a este campo é dada por (15)

$$E_H = \frac{1}{2} \Delta\chi \cdot \delta V H^2 \sin^2 \theta, \text{ onde } \Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{//} \text{ e}$$

$\chi_{\perp}, \chi_{//}$ correspondem a susceptibilidade $\perp$ e $//$ a polarização respectivamente.

A energia total do sistema é dada por $E = E_T + E_A + E_H$.

Vamos assumir $K \delta V > K_B T$ de modo a podermos usar a aproximação de dois estados (níveis).

Ao aplicar o campo H, estamos perturbando os estados com polarização ao longo de $\langle 010 \rangle$, isto é, estaremos aumentando a energia destes estados e os spins vão tentar rodar sua polarização para $\langle 100 \rangle$ que corresponde ao estado de mais baixa energia. As populações dos dois tipos de domínios irão variar, e no equilíbrio térmico a fração de domínios com uma dada polarização é dada pela distribuição de Boltzman

$$n_1 = \frac{1}{1 + \exp \left[-\frac{\Delta \chi_H^2 \delta V}{2 K_B T} \right]} \quad ; \text{ domínios com polarização ao longo de } \langle 100 \rangle$$

e

$$n_2 = \frac{\exp \left[-\frac{\Delta \chi_H^2 \delta V}{2 K_B T} \right]}{1 + \exp \left[-\frac{\Delta \chi_H^2 \delta V}{2 K_B T} \right]} \quad ; \text{ domínios com polarização ao longo de } \langle 010 \rangle$$

vamos reescrever n_2 como: $n_2 = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \tanh \frac{\Delta \chi_H^2 \delta V}{4 K_B T} \right\}$

para $H = 0$; $n_1 = n_2 = \frac{1}{2}$; e para $H = \infty$; $n_1 = 1$ e $n_2 = 0$

O tempo de relaxação para um domínio num dado estado é:

$$\tau_1 = \frac{1}{W_{100-010}} \quad ; \quad \tau_2 = \frac{1}{W_{010-100}}$$

onde $W_{100-010}$ é probabilidade de um dado domínio mudar sua

orientação de $\langle 100 \rangle$ para $\langle 010 \rangle$ em um segundo.

Vamos agora aplicar uma stress ao longo de $\langle 010 \rangle$. Esta stress causa uma deformação e associada a ela existe uma energia de deformação. A diferença de energia de deformação entre as duas possíveis orientações de um domínio devido a stress aplicada é

$$E_m = \epsilon_m \sigma \delta V \quad ; \quad \text{onde } \epsilon_m = \frac{l_s - l_n}{l_n}$$

l_s - é uma dimensão do domínio deformado (strained)

l_n - é uma dimensão do domínio sem deformação

Se a stress varia no tempo com uma frequência w , isto é, se ela é do tipo $\sigma = \sigma_0 \exp[i\omega t]$, podemos escrever para H constante, que a variação da população n será

$$\frac{d^2 n}{dt^2} = \frac{d^2 n}{dE_m^2} \frac{dE_m}{dt} + \frac{n}{t^2} \quad ;$$

$$\text{onde } \frac{n}{2} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \tanh h \frac{\Delta \chi_H^2 \delta V + 2 E_m}{4 K T_B} \right\}$$

$$\Rightarrow \frac{d n}{d t} = \xi_m \delta V i w \sigma_o \frac{n (1 - n)}{2} \frac{E}{K T B} \exp [i w t] = \frac{n - n}{2} \frac{E}{\tau}$$

$$\text{onde } \tau = \tau_1 (1 - n_2).$$

A deformação total do sistema é dada por:

$$\epsilon_T = (N_o \text{ de dominios que rodaram a polarização } \times m) + \text{deformação elástica}$$

$$\xi_r = \left(\frac{1}{2} - n \right) \frac{E}{2} + S_{11} \sigma \quad (I)$$

Como o sólido é anelástico, esta deformação vem com um certo atraso em relação a stress aplicada. Este atraso pode ser representado por ϕ e é dado por:

$$\tan \phi = \frac{\text{parte imaginária da deformação}}{\text{parte real da deformação}}$$

isto porque se escrevermos $\sigma = \sigma_o \exp [i w t]$, então

$$\epsilon = \epsilon_o \exp [i (w t - \phi)] = (\epsilon_1 - i \epsilon_2) \exp [i w t] \text{ e } \tan \phi = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}.$$

Separando (I) em suas partes real e imaginária temos

$$\phi = \tan^{-1} \frac{\xi_m^2 \delta V n (1 - n)}{K T S_{11} B} \frac{w \tau}{1 + w^2 \tau^2}$$

$$\text{A atenuação } \alpha \text{ é dada por } \alpha = \frac{w}{2v} \tan \phi \text{ onde } v \text{ é a}$$

velocidade do som no material; então

$$\alpha = \frac{\xi_m^2 \delta V n (1 - n)}{2 K T S_{11} B v} \frac{w \tau}{1 + w^2 \tau^2}$$

Parte Experimental

O estudo do efeito do campo magnético na transição paramagnética - antiferromagnética, foi iniciado utilizando a amostra de Cr - 0,67% V (amostra de mais baixa concentração que possuíamos na época).

Ondas longitudinais de 10 MHz, propagando na direção $\vec{q} = [100]$, foram geradas e a atenuação medida através do sistema automático de registro descrito no Capítulo III.

Campos magnéticos paralelo e perpendicular à direção [100] foram aplicados à amostra através do sistema Spectromag-4. Um esquema simplificado deste equipamento é mostrado na Figura A.5.2. O sistema é constituído por um criostato com um par de bobinas supercondutoras, montadas como na Fig. A.5.2. O magneto super condutor consiste de um enrolamento de fios de Nb-Ti colados numa matriz de epoxy.

São as seguintes as características do magneto:

Campo central - até 50 KGauss.

Homogeneidade do campo - 1 cm de diâmetro.

Figura A.5.2 - Esquema do criostato mais bobinas do Spectromag-4; Oxford Instruments, Inc.

Medidas e Resultados

A princípio, aproveitando a oportunidade de que neste sistema tínhamos a possibilidade de medidas até a temperatura 4,2K, tentamos esfriar (sem campo) a amostra até 4,2K à procura da transição de spin-flip, T_{SF} . No entanto o acoplante usado (cascopox) não suportava esta temperatura e o acoplamento se rompia. Dada a urgência com que deveríamos conduzir estas medidas, não foi tentado outros tipos de acoplantes e iniciamos o estudo com campo magnético.

Procedimento:- A amostra é aquecida inicialmente a aproximadamente 15K acima da temperatura de Transição. Liga-se o campo magnético, H , elevando-o até o calor desejado, e Field cooling então sob esse campo aplicado a amostra é esfriada até $\pm$ uns 30K abaixo de T_N ; numa razão de 0,3K/min. Com isto estávamos tentando produzir uma amostra "single- $\vec{Q}$ ". O campo de medida, H_m , é ajustado ao valor desejado e a amostra é então lentamente aquecida, (0,3K/min) e a atenuação registrada.

Medidas com $T_{\uparrow}$ e $T_{\downarrow}$ bem como $H_{m\uparrow}$ e $H_{m\downarrow}$ para $H_{m//}$ e $H_{m\perp}$ a [100] foram feitas.

Resultados

Medidas de atenuação na liga CR - 0,67% V com campo magnético aplicado, H_m até 4,8T, mostram que T_N não é alterada, isto é, $T_N(H_m = 0) = T_N(H_m \neq 0)$.

A intensidade da transição,

a altura do pico - antipico, não mudou para nenhum valor do campo aplicado. O valor da atenuação nas fases ordenada e desordenada também permaneceu praticamente o mesmo, ver Figura A.5.3 e explicação no caption.

De acordo com o modelo de domínios apresentado, a atenuação na fase ordenada, deveria diminuir para medidas efetuadas com campo magnético.

Se este modelo de domínios de polarização (desenvolvido para descrever a atenuação no Cr puro, se aplicar á nossas ligas, podemos supor que os campos aplicados não foram suficientes para produzir tal efeito. Pode-se observar na Figura A.5.1, que no cromo puro para $\vec{q} \perp \vec{Q}$ e $H_m // \vec{q}$, a atenuação de onda longitudinal, (50 MHz) em $T = 129K$ cai de 17 dB/cm para $H = 0$, para aproximadamente zero em $H = 30$ Kgauss.

Figura A.5.3 - Medidas de atenuação longitudinal, [100] na liga Cr - 0,67% V em função do campo aplicado. A amostra foi inicialmente esfriada através de TN com campo magnético aplicado a direção [010], com isto pretendíamos produzir um single-Q. As medidas foram realizadas á uma temperatura fixa $T = 220,4 \pm 0,1K$, (fase ordenada) com campo aplicado paralelo á direção [100]. Essas medidas foram feitas para $H \uparrow$ e $H \downarrow$. Esses resultados deverão ser repetidos para as outras amostras e então deverão ser interpretadas com base no modelo de domínios.

Uma outra observação foi feita nas 2 séries de medidas realizadas com campo magnético é que para $H = 39$ Kgauss, perpendicular a $\vec{q}$, portanto $\vec{Q} \perp \vec{q}$, o Field cooling valor da atenuação para $\vec{H}_m \perp \vec{q}$ era maior (13,5%) que o valor da atenuação para $\vec{H}_m // \vec{q}$.

Do que foi apresentado podemos dizer que os resultados são poucos para que se possa afirmar algo sobre os efeitos do campo magnético na transição PM - AF dessas ligas, bem como sobre a validade do modelo.

Necessitamos, portanto, retomar as medidas e se possível com campos maiores que os 39Kgauss utilizados; (isto será possível com o sistema de bobinas supercondutoras recentemente adquirido pelo DF UFSCar). Várias combinações de $\vec{q}$, H e H_m deverão ser feitas e todas as amostras serem medidas.
FC

APENDICE 6

Programas para calcular e plotar atenuação e constante elástica teórica e experimental

C ATENUACAO VERSUS VD EM LIGAS DE CROMO-VANADIO

```

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
INTEGER*2 JF,NE
LOGICAL*1 TEXTO(80),NAME(40)
REAL*4 XDIM,YDIM
REAL*4 XE(1000),YE(1000),XEC(1000),C11(1000),A2(1000)
DIMENSION ALFA(1000),VO(1000),GAMA(1000),AL1(1000),AL2(1000),B2(1000)
DIMENSION B12(1000),P(1000),VO(10000),XE1(1000),YE1(1000)
DATA IC/0/
TYPE 100
100  FORMAT ('$ NOME DO ARQUIVO COM A ATENUACAO=')
    ACCEPT 110,II,(NAME(I),I=1,II)
110  FORMAT (Q,40A1)
    CALL ASSIGN (2,NAME)
    READ (2) TEXTO
    READ (2) XDIM,YDIM,NE
    NP=NE
    DO 1090 I=1,NP
        READ (2) JF,XE(I),YE(I)
        XE1(I)= DBLE(XE(I))
        YE1(I)= DBLE(YE(I))
1090  CONTINUE
    TYPE 101
101  FORMAT('$ NOME DO ARQUIVO COM CONST. ELAST.=')
    ACCEPT 110,II,(NAME(I),I=1,II)
    CALL ASSIGN (3,NAME)
    DO I=1,1000
        IF(I.EQ.1) READ(3,700) NPT
        READ(3,800,END=1), XEC(I),C11(I)
    END DO
1  TYPE*, 'ENTRE OS VALORES: C1,C2'
    READ (5,*,END=1000), C1,C2
2  TYPE*, 'ENTRE OS VALORES: D,B1,F1'
    READ (5,*) D,B1,F1
    C110=2.0E12
    R0=7.2
    W=1.D0
    DELTA=(C2-C1)/NPT
    DO 3 I=1,NPT
        VO(I)=SQRT(C110*C11(I)/R0)
        P(I)=W/(2*VO(I))
        VD(I)=(C1+(I-1)*DELTA)*VO(I)
        A2(I)=D*1.0E10/C110/C11(I)
        GAMA(I)=1.D0 - VD(I)/VO(I)
        B2(I)=(F1/VO(I)**2)*(VD(I)**2)
        B12(I)=(B1+B2(I))**2
        AL1(I)=P(I)*A2(I)*GAMA(I)*B1
        AL2(I)=((GAMA(I)**2)+B12(I))
        ALFA(I)= AL1(I)/AL2(I)
3  CONTINUE
    IF(IC.NE. 0) THEN
        CALL CLEAR
        CALL CLGRAF
    ENDIF
    CALL PLOT(1,1,NP,XE1,YE1,1,1)
    CALL PLOT(1,1,NPT,VO,ALFA,0,1)
    IC=1
    GOTO1
1070 CONTINUE
    CALL CLEAR
    CALL CLGRAF
    TYPE 1100

```

```

1100  FORMAT('S SALVA OS DADOS PARA O PLOTTER [Y/N] ?')
      ACCEPT 1200,IY
1200  FORMAT(1A4)
      IF(IY.NE.'Y') GO TO 2000
      CALL SMXMN(NPT,VD,XMIN,XMAX)
      DELTX = (XMAX-XMIN)/NP
      XE1(1)= XMIN
      DO 4 I= 1,NP
      IF(I.EQ.NP) GO TO 4
      XE1(I+1) = XE1(I) + DELTX
4      CONTINUE
      TYPE 400
      ACCEPT *,XMIN,XMAX,YMIN,YMAX
400   FORMAT('S ENTRE OS MINIMOS E MAXIMOS DA ESCALA
      1"REAL" XMIN,XMAX,YMIN,YMAX')
      CALL ESCALA(XE1,YE1,NP,1000,XMIN,XMAX,YMIN,YMAX)
700   FORMAT(I5)
800   FORMAT(2E15,7)
      DO I=1,NP
          IF (I.EQ.1 ) WRITE(4,700)NP
          WRITE(4,800) XE1(I),YE1(I)
      END DO
      CALL ESCALA(VD,ALFA,NPT,1000,XMIN,XMAX,YMIN,YMAX)
      DO 5 I=1,NPT
          IF(I.EQ.1) WRITE(4,700)NPT
          WRITE(4,800) VD(I),ALFA(I)
5      CONTINUE
2000  STOP
      END
      SUBROUTINE SMXMN(N,X,XMIN,XMAX)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
      DIMENSION X(N)
      XMIN = X(1)
      XMAX = X(1)
      IXMIN = 1
      IXMAX = 1
      DO 1 I = 2, N
      IF (X(I) .LT. XMIN) THEN
          XMIN = X(I)
          IXMIN = I
      ENDIF
      IF (X(I) .GT. XMAX) THEN
          XMAX = X(I)
          IXMAX = I
      ENDIF
      CONTINUE
      RETURN
      END
      SUBROUTINE ESCALA(XX,YY,NPE,IDIM,XMIN,XMAX,YMIN,YMAX)
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      DIMENSION XX(IDIM),YY(IDIM)
      PYMIN = 1.0E+38
      PYMAX = - 1.0E+38
      DO I=1,NPE
          IF ( PYMIN .GT. YY(I) ) PYMIN = YY(I)
          IF ( PYMAX .LT. YY(I) ) PYMAX = YY(I)
      END DO
      DIFMIN = PYMIN - YMIN
      DIFX = XMAX - XMIN
      AL = 1.000
      IF ( DIFX .LT. 0.0 ) AL = -1.000
      PASSO = ABS(DIFX)/NPE
      RAZAO = PASSO/(XX(2) - XX(1))

```

```

600  FORMAT(I7)
      DO I = 1, NPE
          XX(I) = XMIN + AL*(I-1)*PASSO
          A = (YMAX - YMIN)/(PYMAX - PYMIN)
          PLY = YY(I) - PYMIN
          YY(I) = A * PLY + YMIN
          TYPE *, I, XX(I), YY(I)
      END DO
800  FORMAT(2E15,7)
700  FORMAT(I5)
      RETURN
      END

```

C
C

CONSTANTE ELASTICA EM LIGAS DE CR-V

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)

INTEGER*2 JF,NE

LOGICAL*1 TEXTO(80),NAME(40)

REAL*4 XDIM,YDIM

REAL*4 XE(1000),YE(1000),XEC(1000),C11(1000),A2(1000)

DIMENSION BETA(1000),B12(1000),B2(1000),VD(1000),GAMA(1000)

DIMENSION BL1(1000),AL2(1000),CE(1000),G(1000),

1VD(1000),XE1(1000),YE1(1000),

DATA IC/0/

TYPE 100

100 FORMAT ('S NOME DO ARQUIVO COM C,ELASTICA EXP,=')

ACCEPT 110,II,(NAME(I),I=1,II)

110 FORMAT (Q,40A1)

CALL ASSIGN (2,NAME)

READ (2) TEXTO

READ (2) XDIM,YDIM,NE

NP=NE

DO 1 I=1,NP

READ (2) JF,XE(I),YE(I)

XE1(I)= DBLE(XE(I))

YE1(I)= DBLE(YE(I))

1 CONTINUE

TYPE 101

101 FORMAT(' S NOME DO ARQUIVO COM CONST. ELAST,=')

ACCEPT 110,II,(NAME(I),I=1,II)

CALL ASSIGN(3,NAME)

DO I=1,1000

IF(I.EQ.1) READ(3,700)NPT

READ(3,800,END=11), XEC(I),C11(I)

END DO

11 TYPE*, 'ENTRE OS VALORES:C1,C2'

READ (5,*,END = 1000) C1,C2

2 TYPE*, 'ENTRE OS VALORES:D,B1,F'

READ (5,*) D,B1,F

C110= 1.0E12

RO=7.2

DELTA=(C2-C1)/NPT...

DO 3 I=1,NPT

A2(I) = D/(C11(I)*C110)

VO(I) = SQRT(C110*C11(I)/RO)

VD(I)=(C1+(I-1)*DELTA)*VO(I)

GAMA(I)=1.00 - VD(I)/VO(I)

B2(I)=(F1/VO(I)**2)*(VD(I)**2)

B12(I)=B1+B2(I)

G(I)=GAMA(I)**2

BL1(I)=G(I) + (F1/VO(I)**2)*(VD(I)**2)*B12(I)

AL2(I)=G(I)+B12(I)**2

BETA(I)= 1.000+ A2(I)*BL1(I)/AL2(I)

CE(I)= (VO(I)**2)*RO*(BETA(I)**2)

3 CONTINUE

IF (IC,NE. 0) THEN

CALL CLEAR

CALL CLGRAF

ENDIF

CALL PLOT(1,1,NP,XE1,YE1,1,1)

CALL PLOT(1,1,NPT,VD,CE,0,1)

IC=1

GOTO11

1000 CONTINUE

CALL CLEAR

```

CALLCLGRAF
TYPE 1100
1100 FORMAT('SSALVA OS DADOS PARA O PLOTTER [Y/N] ?')
ACCEPT 1200,IY
1200 FORMAT(1A4)
IF(IY .NE. 'Y') GO TO 2000
CALL SMXMN(NPT,VD,XMIN,XMAX)
DELT=(XMAX-XMIN)/NP
XE1(1)= XMIN
DO 41 I=1,NP
    IF(I .EQ. NP ) GO TO 41
    XE1(I+1) = XE1(I) + DELT
41 CONTINUE
TYPE 400
400 FORMAT('S ENTRE OS MINIMOS E MAXIMOS DA ESCALA
1 'REAL' XMIN,XMAX,YMIN,YMAX= ')
ACCEPT *, XMIN,XMAX,YMIN,YMAX
CALL ESCALA(XE1,YE1,NP,1000,XMIN,XMAX,YMIN,YMAX)
700 FORMAT(15)
800 FORMAT(2E15,7)
DO I=1,NP
    IF(I.EQ.1 ) WRITE(4,700) NP
    WRITE(4,800) XE1(I),YE1(I)
END DO
CALL ESCALA(VD,CE,NPT,1000,XMIN,XMAX,YMIN,YMAX)
DO 5 I=1,NPT
    IF(I.EQ.1) WRITE(4,700)NPT
    WRITE(4,800) VD(I),CE(I)
5 CONTINUE
2000 STOP
END
SUBROUTINE SMXMN(N,X,XMIN,XMAX)
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
DIMENSION X(N)
XMIN = X(1)
XMAX = X(1)
IXMIN = 1
IXMAX = 1
DO 1 I = 2, N
IF (X(I) .LT. XMIN) THEN
    XMIN = X(I)
    IXMIN = I
ENDIF
IF (X(I) .GT. XMAX) THEN
    XMAX = X(I)
    IXMAX = I
ENDIF
CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE ESCALA(XX,YY,NPE,IDIM,XMIN,XMAX,YMIN,YMAX)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
DIMENSION XX(IDIM),YY(IDIM)
PYMIN = 1.E+38
PYMAX = - 1.E+38
DO I=1,NPE
    IF(PYMIN .GT. YY(I) ) PYMIN = YY(I)
    IF ( PYMAX.LT. YY(I) ) PYMAX = YY(I)
END DO
DIFMIN = PYMIN - YMIN
DIFX = XMAX - XMIN
AL = 1,000
IF ( DIFX .LT. 0.000 ) AL = -1,000

```

```

PASSO = ABS(DIFX)/NPE
RAZAO = PASSO/(XX(2) - XX(1) )
600  FORMAT(I7)
    DO I=1,NPE
        XX(I) = XMIN + AL*(I-1)*PASSO
        A = (YMAX - YMIN)/(PYMAX - PYMIN)
        PLY = YY(1) - PYMIN
        YY(I) = A* PLY+ YMIN
        TYPE *,I,XX(I),YY(I)
    END DO
800  FORMAT(2E15,7)
700  FORMAT(I5)
    RETURN
    END

```


APÊNDICE 7

I - Relações Termodinâmicas

Seja o sistema

As relações termodinâmicas para este sistema podem ser obtidas do diagrama:

Vamos exemplificar como obtemos as equações de Maxwell deste diagrama:

Escrevendo os potenciais

$$(1) \quad dU = TdS + \sigma d\epsilon - M dH \Rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\epsilon, H}; \sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial \epsilon} \right)_{S, H}; M = - \left(\frac{\partial U}{\partial H} \right)_{S, \epsilon}$$

$$(2) \quad dF = -SdT + HdM - \epsilon d\sigma$$

$$(3) \quad dG = -SdT - \epsilon d\sigma + HdM$$

$$(4) \quad dH = TdS - \epsilon d\sigma - M dH$$

Potencial dU

Determinação de $\sigma(S, \epsilon, H)$

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S} \right)_{\epsilon, H} dS + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \right)_{S, H} d\epsilon + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{S, \epsilon} dH \quad (5)$$

De (1) temos $\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial \epsilon} \right)_{s, H}$

substituindo temos

$$d\sigma = \left(\frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\partial U}{\partial \epsilon} \right)_{s, H} \right)_{\epsilon, H} ds + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \right)_{s, H} d\epsilon + \left(\frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{\partial U}{\partial \epsilon} \right)_{s, H} \right)_{s, \epsilon} dH$$

trocando a ordem das derivadas,

$$d\sigma = \left(\frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{\epsilon, H} \right)_{s, H} ds + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \right)_{s, H} d\epsilon + \left(\frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{\partial U}{\partial H} \right)_{s, \epsilon} \right)_{s, H} dH$$

mas de (1) $\left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{\epsilon, H} = T$ e $\left(\frac{\partial U}{\partial H} \right)_{s, \epsilon} = -M$

$$\Rightarrow d\sigma = \left(\frac{\partial T}{\partial \epsilon} \right)_{s, H} ds + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \right)_{s, H} d\epsilon - \left(\frac{\partial M}{\partial \epsilon} \right)_{s, H} dH \quad (6)$$

Comparando (5) e (6) obtemos 2 das relações de Maxwell deste sistema

$$(I) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial s} \right)_{\epsilon, H} = \left(\frac{\partial T}{\partial \epsilon} \right)_{s, H} \\ \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{s, \epsilon} = - \left(\frac{\partial M}{\partial \epsilon} \right)_{s, H} \equiv e \end{cases} \quad \text{(constante de interação magnetoelástica)}$$

de (6) para um processo adiabático (nosso problema) $ds=0$ temos a equação para $\sigma(\epsilon, H)$

$$\sigma(\epsilon, H) = \left(\frac{d\sigma}{d\epsilon} \right)_{s, H} \epsilon + e H$$

definindo $\left. \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right|_{s,H} \equiv C_s$ (constante elástica adiabática)

temos a equação de estado:

$$\sigma(\varepsilon, H) = C_s \varepsilon + e_s H$$

Determinação de $M(s, \varepsilon, H)$

$$dM = \left. \frac{\partial M}{\partial s} \right|_{\varepsilon, H} ds + \left. \frac{\partial M}{\partial \varepsilon} \right|_{s, H} d\varepsilon + \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{s, \varepsilon} dH \quad (a)$$

mas de (1) temos $M = - \left. \frac{\partial U}{\partial H} \right|_{s, \varepsilon}$, substituindo nos

1º e 2º termos de (a)

$$dM = - \left(\frac{\partial}{\partial s} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial H} \right|_{s, \varepsilon} \right) \right)_{\varepsilon, H} ds - \left(\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial H} \right|_{s, \varepsilon} \right) \right)_{s, H} d\varepsilon + \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{s, \varepsilon} dH$$

trocando a ordem das derivadas

$$dM = - \left(\frac{\partial}{\partial H} \left(\left. \frac{\partial M}{\partial s} \right|_{\varepsilon, H} \right) \right)_{s, \varepsilon} ds - \left(\frac{\partial}{\partial H} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial \varepsilon} \right|_{s, H} \right) \right)_{s, \varepsilon} d\varepsilon + \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{s, \varepsilon} dH$$

de (1)

$$\left. \frac{\partial U}{\partial s} \right|_{\varepsilon, H} = T \quad \text{e} \quad \left. \frac{\partial U}{\partial \varepsilon} \right|_{s, H} = \sigma \quad \Rightarrow$$

$$(b) \quad dM = - \left. \frac{\partial T}{\partial H} \right|_{s, \varepsilon} ds - \left. \frac{\partial \sigma}{\partial H} \right|_{s, \varepsilon} d\varepsilon + \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{s, \varepsilon} dH$$

usando as definições $\frac{dM}{dH} \equiv \chi$ e $\frac{\partial \sigma}{\partial H} = e$ (definida anteriormente)

e para um processo adiabático temos a equação de estado:

$$M(\epsilon,H) = -e\epsilon + \chi H$$

e comparando (a) e (b)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,\epsilon} = -\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_{\epsilon,H}$$

outra relação

de Maxwell

Usando os outros potenciais dF, dG e dH e procedendo de maneira análoga nós podemos obter outras equações de estado, e outras relações de Maxwell que estão resumidas abaixo.

Potencial		Potencial	
$dF = -SdT + \sigma d\epsilon - MdH$	Relações de Maxwell	$dG = -SdT - \epsilon d\sigma + HdM$	Relações de Maxwell
<div>V. Dep. V. IND.</div> <div>σ, M, S H, ϵ, T</div>	$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\epsilon,H} = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,\epsilon}$	<div>V. Dep. V. IND.</div> <div>T, ϵ, M S, σ, H</div>	$\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_{S,H} = -\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial S}\right)_{\sigma,H}$
σ, M, S H, ϵ, T	$\left(\frac{\partial M}{\partial \epsilon}\right)_{T,H} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right)_{T,H}$	T, ϵ, M S, σ, H	$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,\sigma} = -\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_{\sigma,H}$
σ, M, S H, ϵ, T	$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{\epsilon,H} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \epsilon}\right)_{T,H}$	T, ϵ, M S, σ, H	$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial H}\right)_{S,\sigma} = \left(\frac{\partial M}{\partial \sigma}\right)_{S,H}$
$dH = Tds - \epsilon d\sigma - HdM$	Relações de Maxwell		
<div>V. Dep. V. IND.</div> <div>S, H, ϵ T, M, σ</div>	$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,\sigma} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_{\sigma,H}$		
S, H, ϵ T, M, σ	$\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_{T,M} = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{\sigma,M}$		
S, H, ϵ T, M, σ	$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_{\sigma,M} = \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma}\right)_{T,M}$		

Cálculo de C_{11} e α

Conjunto de equações a ser resolvido.

$$(1) \quad \frac{\partial \sigma}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

$$(2) \quad \epsilon = \frac{\partial u}{\partial x}$$

$$(3) \quad \sigma(\epsilon, H) = C_{11}^0 \epsilon + e H$$

(já considerando que a constante elástica associada à propagação desta onda é C_{11})

$$(4) \quad M(\epsilon, H) = -e \epsilon + \chi^0 H$$

$$(5) \quad J_m = \mu p_m H + D \frac{\partial p_m}{\partial x} \quad \text{com } p_m = p_{m0} + p_m'$$

$$(6) \quad \frac{\partial J_m}{\partial x} = \frac{\partial p_m}{\partial t}$$

$$(7) \quad \frac{\partial H}{\partial x} = -p_m$$

Vamos assumir uma onda plana $u = u_0 e^{i(\omega t - kx)}$, de frequência ω e vetor de onda k , e que

$$(8) \quad p_m = p_{m0} + p_m' = p_{m0} + p_{m1} e^{i(\omega t - kx)}$$

$$(9) \quad M = M_0 + M' = M_0 + M_1 e^{i(\omega t - kx)}$$

$$(10) \quad H = H_0 + H' = H_0 + H_1 e^{i(\omega t - kx)}$$

Substituindo (3) e (2) em (1)

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + e \frac{\partial H}{\partial x} \quad (11)$$

Derivando (5) em relação a x temos

$$\begin{aligned} \frac{\partial J_m}{\partial x} = & \mu p_{m0} \frac{\partial H'}{\partial x} + \mu p_m' \frac{\partial H'}{\partial x} + \mu H_0 \frac{\partial p_m'}{\partial x} + \mu H' \frac{\partial p_m'}{\partial x} + \mu p_m \frac{\partial H_0}{\partial x} + \mu H \frac{\partial p_{m0}}{\partial x} + \mu \frac{\partial^2 p_m'}{\partial x^2} \\ & + \mu \frac{\partial^2 p_{m0}}{\partial x^2} \end{aligned}$$

Considerando apenas termos de 1ª ordem, e que p_{m0} e H_0 na escala de tempo do ultrassom, ficam apenas variam muito pouco com o 1º, 3º e 7º termos, isto é

$$\frac{\partial J_m}{\partial x} = \mu p_{m0} \frac{\partial H'}{\partial x} + \mu H_0 \frac{\partial p_m'}{\partial x} + \mu \frac{\partial^2 p_m'}{\partial x^2} \quad (12)$$

de (6) e (7) nós temos que $\frac{\partial J_m}{\partial x} = - \frac{\partial^2 M}{\partial x \partial t}$ e $\frac{\partial M}{\partial x} = - p_m'$
substituindo em (12) temos:

$$- \frac{\partial^2 M}{\partial x \partial t} = \mu p_{m0} \frac{\partial H'}{\partial x} - \mu H_0 \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - \mu \frac{\partial^3 M}{\partial x^3} \quad (13)$$

de (9) temos:

$$\frac{\partial M}{\partial x} = - i k M \quad ; \quad \frac{\partial M}{\partial t} = i \omega M$$

$$\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} = - k^2 M$$

substituindo em (13)

$$-i\omega \frac{\partial M}{\partial x} = \mu \rho_{m0} \frac{\partial H}{\partial x} + i k \mu H_0 \frac{\partial M}{\partial x} + \omega k^2 \frac{\partial M}{\partial x}$$

$$\frac{\partial M}{\partial x} (-i\omega - i k \mu H_0 - \omega k^2) = \mu \rho_{m0} \frac{\partial H}{\partial x}$$

de (4) temos que $\frac{\partial M}{\partial x} = -e \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} + \chi_0 \frac{\partial H}{\partial x} = -e \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \chi_0 \frac{\partial H}{\partial x}$

$$e \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} (i\omega + i k \mu H_0 + \omega k^2) - \frac{\partial H}{\partial x} \chi_0 (i\omega + k \mu H_0 - i \omega k^2) = \mu \rho_{m0} \frac{\partial H}{\partial x}$$

Juntando e x e

$$e^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} (i\omega + i k \mu H_0 + \omega k^2) = e \left(\mu \rho_{m0} + i \chi_0 (\omega + k \mu H_0 - i \omega k^2) \right) \frac{\partial H}{\partial x}$$

de (11) temos

$$e \frac{\partial H}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - C_{11}^0 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

$$e^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} (i\omega + i k \mu H_0 + \omega k^2) = \left[\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - C_{11}^0 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right] \times \left[\mu \rho_{m0} + i \chi_0 (\omega + k \mu H_0 - i \omega k^2) \right]$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \left[e^2 (i\omega + i k \mu H_0 + \omega k^2) + C_{11}^0 (\mu \rho_{m0} + \chi_0 (i\omega + i k \mu H_0 + \omega k^2)) \right] =$$

$$= \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \left[\mu \rho_{m0} + \chi_0 (i\omega + i k \mu H_0 + \omega k^2) \right]$$

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \left[C_{11}^0 + \frac{e^2 (i\omega + i k \mu H_0 + \omega k^2)}{\mu \rho_{m0} + \chi_0 (i\omega + i k \mu H_0 + \omega k^2)} \right]$$

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11}^0 \left[1 + \frac{e^2}{C_{11}^0 \chi_0} \frac{i\omega + i k \mu H_0 + 10 k^2}{\frac{\mu \rho_{mo}}{\chi_0} + (i\omega + i k \mu H_0 + 10 k^2)} \right] \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11}^0 \left[1 + \frac{e^2}{C_{11}^0 \chi_0} \frac{i(\omega + k \mu H_0) + 10 k^2}{i(\omega + k \mu H_0) + 10 k^2 + \frac{\mu \rho_{mo}}{\chi_0}} \right] \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

substituindo $\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -\omega^2 u$ e $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = -k^2 u$

$$-\omega^2 u = -k^2 u \frac{C_{11}^0}{\rho} \left[1 + \frac{e^2}{C_{11}^0 \chi_0} \frac{i(\omega + k \mu H_0) + 10 k^2}{i(\omega + k \mu H_0) + 10 k^2 + \frac{\mu \rho_{mo}}{\chi_0}} \right]$$

$$\frac{\omega^2}{k^2} = \frac{C_{11}^0}{\rho} \left[1 + \frac{e^2}{C_{11}^0 \chi_0} \frac{10 \frac{k^2}{\omega^2} \omega^2 + i\omega \left(1 + \mu H_0 \frac{k}{\omega}\right)}{i\omega \left(1 + \frac{\mu H_0 k}{\omega}\right) + 10 \frac{k^2}{\omega^2} \omega^2 + \frac{\mu \rho_{mo}}{\chi_0}} \right]$$

chamando $\frac{\omega}{k} = v_s$; $v_d = -\mu H_0$; $\omega_0 = \frac{V_A^2}{10}$ e

$$\omega_c = \frac{\mu \rho_{mo}}{\chi_0}$$

temos:

$$V_s^2 = \frac{C_{11}^0}{\rho} \left[1 + \frac{e^2}{C_{11}^0 \chi_0} \frac{\frac{\omega^2}{\omega_0} + i\omega \left(1 - \frac{v_d}{v_s}\right)}{i\omega \left(1 - \frac{v_d}{v_s}\right) + \left(\frac{\omega^2}{\omega_0} + \omega_c\right)} \right]$$

chamando $\left(1 - \frac{V_d}{V_s}\right) = \delta$

$$V_s^2 = \frac{C_{11}^0}{\rho} \left[1 + \frac{e^2}{C_{11}^0 \chi_0} \frac{i\delta + \frac{\omega}{\omega_0}}{i\delta + \left(\frac{\omega}{\omega_0} + \frac{\omega_c}{\omega}\right)} \right]$$

multiplicando numerador e denominador por $\left(\frac{\omega}{\omega_0} + \frac{\omega_c}{\omega}\right) - i\delta$
temos

$$V_s^2 = \frac{C_{11}^0}{\rho} \left[1 + \frac{e^2}{C_{11}^0 \chi_0} \frac{i\delta \left(\frac{\omega}{\omega_0} + \frac{\omega_c}{\omega} - \frac{\omega}{\omega_0}\right) + \frac{\omega}{\omega_0} \left(\frac{\omega}{\omega_0} + \frac{\omega_c}{\omega}\right) + \delta^2}{\delta^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} + \frac{\omega_c}{\omega}\right)^2} \right]$$

$$V_s^2 = \frac{C_{11}^0}{\rho} \left[1 + \frac{e^2}{C_{11}^0 \chi_0} \frac{\delta^2 + \frac{\omega}{\omega_0} \left(\frac{\omega}{\omega_0} + \frac{\omega_c}{\omega}\right) + i\delta \frac{\omega_c}{\omega}}{\delta^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} + \frac{\omega_c}{\omega}\right)^2} \right]$$

$$V_s = \sqrt{\frac{C_{11}^0}{\rho}} \left[1 + \frac{e^2}{C_{11}^0 \chi_0} \frac{\delta^2 + \frac{\omega}{\omega_0} \left(\frac{\omega}{\omega_0} + \frac{\omega_c}{\omega}\right) + i\delta \frac{\omega_c}{\omega}}{\delta^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} + \frac{\omega_c}{\omega}\right)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

para pequenas amplitudes $(1+x)^n \approx 1 + nx$

$$V_s = \sqrt{\frac{C_{11}^0}{\rho}} \left[1 + \frac{e^2}{2 C_{11}^0 \chi_0} \frac{\delta^2 + \frac{\omega}{\omega_0} \left(\frac{\omega}{\omega_0} + \frac{\omega_c}{\omega}\right) + i\delta \frac{\omega_c}{\omega}}{\delta^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} + \frac{\omega_c}{\omega}\right)^2} \right]$$

definindo

$$R \equiv \frac{e^2}{2C_{11}\chi_0}$$

temos

$$V_s = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \left[1 + R \frac{\gamma^2 + \frac{\omega}{\omega_0} \left(\frac{\omega}{\omega_0} + \frac{\omega_c}{\omega} \right)}{\gamma^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} + \frac{\omega_c}{\omega} \right)^2} + R \frac{i\gamma \frac{\omega_c}{\omega}}{\gamma^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} + \frac{\omega_c}{\omega} \right)^2} \right]$$

que é a equação (IV.9) da pag. 83

REFERÊNCIAS

- (1) NEEL, L.; Ann. de Physique 5, 236 (1936)
- (2) BRIDGMAN, P.W., Proc. Am. Acad. Arts. Sci. 68, 27 (1932)
- (3) SHULL, C.G. and WILKINSON, M.K., Rev. Mod. Phys. 25, 100 (1953)
- (4) FINE, M.E., GREINER, E.S. and ELLIS, W.C., J. of Metals 191, 56 (1951)
- (5) ARROT, A.; "Antiferromagnetismo em Metais e Ligas" em "Magnetism", vol. II.B; Ed. G. Rado and H. Suhl, (1966) (Academic Press, NY)
- (6) CORLISS, L., HASTINGS, J., WEISS, R.; Phys. Rev. Letters 3, 311 (1959)
- (7) BYKOV, V.N., NAUK, D.A.; SSSR 128, 1153 (1959)
- (8) BACON, G.E.; Acta Cryst 14, 823 (1961)
- (9) SHIRANE, G. and TAKEI, W.J.; J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. BIII, 35 (1962)
- (10) BROWN, P.J. et al; Proc. Phys. Soc. (London) 85, 1185 (1965)
- (11) KOEHLER, W.C. et al; Phys. Rev. 151, 405 (1966)
- (12) HASTINGS, J.M.; Bull. Am. Phys. Soc. (2) 5, 455 (1960)
- (13) GRAEBNER, J. and MARCUS, J.A.; J. Appl. Phys. 37, 1262 (1966)
- (14) MOLLER, H.B. et al; Sol. State Comm. 2, 109 (1964)
- (15) ARROT, A., WENNER, S.A., KENDRICK, H.; Phys. Rev. Letters 14, 1022 (1969)

- (16) BASTOW, T.J., STREET, R.; Phys. Rev. 141, 510 (1966)
- (17) WILLIAMS, I.S., GOPAL, E.S.R., STREET, R.; J. Phys. F. 9 ,
No 3, 431 (1979)
- (18) GRIER, B.H., SHERANE, G. and WERNER, S.A.; Phys. Rev. 31B,
2882 (1985)
- (19) FAWCETT, E., ROBERTS, R.B., DAY, R. and WHITE, G.K.;
Europhysics letters 1(9), 473 (1986)
- (20) WILKINSON, M.K., et al; Phys. Rev. 127, 2080 (1962)
- (21) OVERHAUSER, A.W.; Phys. Rev. 128, 1437 (1962)
- (22) LOMER, W.M.; Proc. Phys. Soc. 80 (1962)
- (23) FEDDERS, P.A., and MARTIN, P.C.; Phys. Rev. 143, No 1 (1966)
- (24) TREGO, A.L., and MACKINTOSH, A.R.; Phys. Rev. 166,
No 2 (1968)
- (25) FUKUDA, N., IWAMOTO, F., SAWADA, K; Phys. Rev. 135, A932
(1964)
- (26) PALMER, S.B. and LEE, E.M.; Phil. Mag. 24, 311 (1971)
- (27) CAMARGO, P.C., EHLERT, J.A. and BROTZEN, F.R.; J. Cryst.
Growth (1982)
- (28) ROBERT E. and REED HILL; "Physical Metallurgy Principles" ,
2nd Edition, D. Van. Nostrand Company
- (29) CULLITY, B.D.; "Elements of X-ray diffraction"
- (30) PAPADAKIS, E.P.; Journal of Acoust Soc. of Am., 1045 (1947)