

Doação: de autor
R\$ 500,00

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**ESTUDO DO CALOR ESPECÍFICO DE LIGAS
DE HEUSLER**

GILBERTO L. F. FRAGA

Tese realizada sob a orientação do Dr. Delmar E. Brandão, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Porto Alegre, dezembro de 1989.

FT 65.40 (Delmar E. Brandão)

Aos meus pais,
Võ Anna e
ã minha esposa

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

O presente trabalho foi realizado sob a orientação do Professor Delmar E. Brandão a quem agradeço de modo especial.

Aos Professores Affonso A. Gomes, Adalberto Vasques, Raul Rapp e João Alziro H. da Jornada pelas proveitosas discussões e por terem aceito fazer parte da banca examinadora.

Em particular gostaria de agradecer aos Professores Paulo Pureur e Julian Sereni pelas inúmeras sugestões e participação em várias etapas deste trabalho.

Agradeço também,

Aos Professores do Grupo de Resistividade: Júlio Kunzler, Jacob Schaft, Mário Baibich e Wido Schreiner pelo apoio.

Ao Professor Moacir Índio da Costa Jr. e aos bolsistas de iniciações científicas Marco Aurélio Boff e Marcelo Engel da Silva pelo auxílio no tratamento computacional dos dados experimentais.

Aos Técnicos do IF-UFRGS: Joel, Eri, Bello, Geraldo, Nilo, Danilo, Otelo, Iraí, Mauro Finn e Arthur pela assistência na parte experimental.

Ao Luiz Antônio pelo Hélio líquido.

À Zuleica e Ana pela ajuda na bibliografia.

Ao Senhor Cleto Tartarelli pelos desenhos.

À Zaida Beatriz pelos trabalhos de datilografia concernentes e periféricos a esta fase.

À Maria Cecília pela datilografia preliminar dos manuscritos.

Ao Waldomiro pelo trabalho de reprodução.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Meus agradecimentos.

ÍNDICE

RESUMO	5
ABSTRACT	6
I INTRODUÇÃO	7
II CALOR ESPECÍFICO	9
2.1 Introdução	9
2.2 Calor específico eletrônico	13
2.3 Calor específico de rede	18
2.3.1 Modelo de Einstein	21
2.3.2 Modelo de Debye	23
2.3.3 Fonons macios	26
2.4 Calor específico da rede magnética	27
2.5 Calor específico Schottky	32
III EQUIPAMENTO DE MEDIDA	37
3.1 Introdução	37
3.2 A termodinâmica do porta-amostra	39
3.2.1 O método de relaxação	41
3.2.2 O método adiabático	42
3.2.3 O pulso térmico	43
3.3 Calorímetro	45
3.4 Conjunto periférico de vácuo e de gases	50
3.5 Sistema elétrico e equipamento eletrônico	54
3.6 Utilização do calorímetro: operações	59
3.7 Medidas do desempenho do calorímetro	63
IV AS LIGAS DE HEUSLER	69

4.1	Introdução	69
4.2	Identificação da estrutura	71
4.3	Propriedades magnéticas	72
4.4	Efeitos hiperfinos	74
4.5	Ondas de spins	74
4.6	Estrutura de bandas	77
4.7	Resistividade elétrica	79
V	MEDIDA DO CALOR ESPECÍFICO DE LIGAS DE HEUSLER ...	82
5.1	Introdução	82
5.2	Obtenção das amostras	83
5.3	Resultados experimentais	86
5.3.1	As ligas $X_2Mn Sn$ ($X = Co, Ni, Cu, Pd$)	88
5.3.2	As ligas $X_2Mn In$ ($X = Ni$ e Pd)	103
5.3.3	A liga $Ni_2Mn Sb$	109
VI	DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	114
	APÊNDICES	131
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148

RESUMO

Nesta tese são discutidos resultados experimentais de calor específico de um conjunto de ligas de Heusler. As medidas foram realizadas utilizando-se um calorímetro adiabático convencional, especialmente construído para este fim, que foi utilizado entre 1,5 e 10 K.

A descrição do calorímetro assim como o seu funcionamento também são apresentados. O campo magnético efetivo sobre o núcleo de Mn foi determinado para duas das ligas estudadas. A quase totalidade das ligas apresenta elevada densidade de estados eletrônicos ao nível de Fermi. O estudo sistemático das densidades de estados das ligas aponta para o carácter "hole-like" das superfícies equienergéticas, ao redor de E_F . À exceção da liga de cobalto, todas as demais apresentam anomalias no espectro de rede, descritas por um termo de Einstein (fonons-macios).

ABSTRACT

In this thesis experimental results for the specific heat of a set of Heusler alloys are discussed. The measurements were performed by using a conventional adiabatic calorimeter, specially designed to this end; it was operated in the temperature range of 1,5 to 10 K. The description of the calorimeter and its operational details are also presented. The magnetic effective field on the Mn nucleus was determined for two of the studied alloys. A high density of electronic states at the Fermi level was detected for all but one of the alloys studied. The systematic study of these alloys' density of states points to a hole-like character of the energy surfaces about E_F . All of the alloys, except the cobalt based one, present a lattice spectrum anomalously described by Einstein's term (soft-phonons).

I INTRODUÇÃO

As ligas de Heusler são compostos intermetálicos ternários do tipo X_2YZ , onde X e Y geralmente são elementos de transição e Z um elemento "sp". Com tratamento térmico adequado estas ligas se ordenam na estrutura cúbica $L2_1$, também conhecida como estrutura Heusler.

O interesse por estas ligas surgiu no início do século, quando Heusler obteve uma liga ferromagnética a partir de elementos não magnéticos. A partir de então desenvolveu-se um intenso trabalho de pesquisa, envolvendo medidas de propriedades magnéticas, tais como: campos hiperfinos, determinação de momentos magnéticos, temperaturas de Curie, etc.

O estudo das propriedades de transporte eletrônico nestas ligas evidenciaram a existência de mecanismos de espalhamento cuja amplitude varia bastante de liga para liga. Estes fatos, somados a quase inexistência de medidas de calor específico, motivaram a realização do presente trabalho.

Neste trabalho desenvolve-se um estudo sistemático do calor específico de 7 ligas de Heusler: X_2MnSn ($X = Co, Ni, Cu$

e Pd), $X_2\text{Mn In}$ ($X = \text{Ni e Pd}$) e $\text{Ni}_2\text{Mn Sb}$. Para este fim foi construído um calorímetro para operar em baixas temperaturas.

No capítulo II estão apresentadas as várias contribuições para o calor específico de metais. O terceiro Capítulo é dedicado às técnicas experimentais, onde é feita a descrição do equipamento de medidas e sua operação. No Capítulo IV é feito um apanhado geral dos principais trabalhos envolvendo ligas de Heusler. Os resultados experimentais estão no Capítulo V e a discussão destes resultados junto com as conclusões estão no Capítulo VI.

II CALOR ESPECÍFICO

2.1 Introdução

O estudo do calor específico dos sólidos é relevante não apenas sob o ponto de vista do conhecimento de suas propriedades termodinâmicas, como também pela análise, em função da temperatura, dos processos de excitação térmica das diferentes formas de interação existentes entre os constituintes microscópicos destes materiais. Esta análise torna-se particularmente importante nos seguintes casos: a) Em baixas temperaturas ($T \leq 4,2K$), quando os sistemas sólidos estão próximos a seus estados fundamentais; b) Ao redor das temperaturas de transição de ordem, qualquer que seja a natureza desta ordem.

São diversas as formas de expressar o calor específico: por unidade de massa, por unidade de volume, por mol, por átomo-grama, etc. Experimentalmente o calor específico é, em geral, determinado a pressão constante. De forma genérica, a definição de calor específico pode ser expressa por:

$$C_a(T, A) = \frac{1}{A} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_a = \frac{T}{A} \left(\frac{dS}{dT} \right)_a \quad (2.1)$$

onde T é a temperatura absoluta, dQ a quantidade de calor entregue (função de caminho termodinâmico), dT o abalo térmico sofrido e dS a variação de entropia ocorrida na amostra. O índice "a" indica a condição de contorno da medida: $a = p$ no caso em que a medida é feita a pressão constante; $a = V$ no caso em que o volume foi mantido constante. A quantidade $\left(\frac{dQ}{dT}\right)_a$ corresponde à capacidade calorífica da amostra. Ao dividi-la pela massa M da amostra ($A=M$) expressa-se o calor específico por unidade de massa. Frequentemente o calor específico é expresso por mol ($A = v =$ número de moles contidos na amostra) ou, ainda, por unidade de volume ($A = V$).

A relação termodinâmica existente entre os calores específicos molares a pressão e a volume constante é dada por:

$$C_V(T, v) = C_P(T, v) - \frac{TV}{v} \frac{\alpha^2}{K} \quad (2.2)$$

onde α é o coeficiente da expansão térmica:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.3)$$

e K é o coeficiente de compressibilidade:

$$K = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.4)$$

Para sólidos, em geral, é válida a aproximação

$$C_V(T, v) \approx C_P(T, v)$$

até a temperatura ambiente. No limite, para $T \rightarrow 0$, tem-se que:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_a (T, v) = 0 \quad (2.5)$$

O calor específico a volume constante e por unidade de volume pode ser expresso em termos da dispersão quadrática média da energia E da amostra:

$$C_V (T, V) = \frac{1}{V} \frac{1}{K_B T^2} \overline{(\Delta E)^2} \quad (2.6)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann e $(\Delta E)^2$ é a dispersão quadrática média de E , definida por:

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{(E - \bar{E})^2} \quad (2.7)$$

Em linguagem termodinâmica, toda a quantidade de calor entregue ao material, acarreta um aumento de sua entropia. Sob o ponto de vista microscópico esta energia se transfere às partículas que o constituem, modificando a ocupação dos níveis energéticos de partícula. As vibrações térmica da rede cristalina são descritas teoricamente em termos das "quasi-partículas", denominadas fonons. Também as excitações térmicas da rede de spins de materiais magnéticos são descritas como "quasi-partículas" denominadas magnons. Os materiais condutores apresentam ainda, o sistema de partículas responsável pela condução elétrica, formado pelos elétrons da banda de condução. A dinâmica de cada um destes sistemas de partículas (ou "quasi-partículas") que constituem (ou que descrevem) um sólido depende basicamente dos

seguintes fatores: a) dos elementos (átomos) que o constituem; b) da distribuição geométrica destes átomos; c) das distâncias que os separam; d) das interações entre os mesmos.

Resolvido o problema microscópico, obtém-se, entre outras as seguintes informações a respeito de cada um dos sistemas de partículas acima referidos: a) espectro de energia; b) relações de dispersão; c) densidade de estados, por unidade de energia. Estes são os ingredientes necessários para que se proceda o tratamento estatístico do sólido e daí se determine seu comportamento termodinâmico. No caso do calor específico por unidade de volume e a volume constante de um sólido, cada sistema de partículas colabora com seu calor específico, expresso por:

$$C_V(T, V) \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{1}{V} \left(\frac{dE}{dT} \right)_V = \frac{d}{dT} \int \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \quad (2.8)$$

onde:

ϵ = nível de energia de partícula

$g(\epsilon) d\epsilon$ = número de estados de partículas existentes entre ϵ e $\epsilon + d\epsilon$, por unidade de volume do material.

$f(\epsilon)$ = probabilidade de ocupação do nível de energia ϵ , de partícula à temperatura T.

A distribuição $f(\epsilon)$ depende, obviamente, do caráter fermiônico (Spin semi-inteiro) ou bosônico (Spin inteiro) das partículas que constituem um dado sistema. Fonons e magnons seguem estatística de bosons. Muito embora haja uma frequência máxima para suas energias estes sistemas apresentam capacidade calo

rífica crescente com T , já que a ocupação de seus níveis de energia é ilimitada. No caso de elétrons em que a ocupação de cada nível de energia de partículas é no máximo igual a dois, o caráter crescente da capacidade calorífica, em função de T , é garantido pela existência ilimitada de níveis de partícula, em sua estrutura de bandas.

Até aqui foram referidos, apenas, os três sistemas de partículas que mais fortemente colaboram para a capacidade térmica dos sólidos. É necessário, no entanto, considerar também os demais mecanismos físicos de absorção de energia que podem ocorrer nestes materiais.

Assim, nos casos em que tais mecanismos apresentam um número limitado (pequeno) de níveis de energia, com espaçamento da ordem de $K_B T_0$, as curvas de calor específico correspondentes apresentam um máximo em torno da temperatura T_0 . Isto ocorre, geralmente, na região de baixas temperaturas, devido as energias envolvidas. Um exemplo destes mecanismos é o do acoplamento dos momentos magnéticos nucleares, que origina o chamado efeito Schottky nuclear.

2.2 Calor específico eletrônico

Para sólidos cristalinos condutores a expressão do calor específico eletrônico a volume constante é linear com a temperatura:

$$C_V (T, A) = \gamma_V (A) T \quad (2.9)$$

onde $\gamma_V (A)$ é o coeficiente de calor específico eletrônico a volume constante, que pode ser expresso por unidade de volume ($A = V$), por mol ($A = v$) ou por unidade de massa ($A = M$):

$$\gamma_V (V) = \frac{\pi^2}{3} K_B^2 g(\epsilon_F) \quad (2.10)$$

$$\gamma_V (v) = V_{\text{mol}} \gamma_V (V) \quad (2.11)$$

$$\gamma_V (M) = \frac{1}{\rho} \gamma_V (V) \quad (2.12)$$

em que:

K_B = constante de Boltzmann,

$g(\epsilon_F)$ = densidade de estados eletrônicos degenerados em spin por unidade de volume e por unidade de energia, ao nível de Fermi (ϵ_F),

V_{mol} = volume molar do sólido,

ρ = densidade do sólido.

Na ausência de degenerência de spin devem ser consideradas as contribuições de cada sub-banda de spin paralelo (\uparrow) e antiparalelo (\downarrow) ao campo magnético:

$$\gamma_V (V) = \frac{\pi^2}{6} K_B^2 [g_{\uparrow}(\epsilon_F) + g_{\downarrow}(\epsilon_F)] \quad (2.13)$$

Para elétrons, degenerados em spin, e na aproximação de elétrons livres, tem-se que:

$$g_s(\epsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{N/V}{\epsilon_F} \quad (2.14)$$

onde N é o número de elétrons s contidos no volume V e ϵ_F é a energia de Fermi do material.

É interessante referir-se, aqui, à importância dos efeitos dinâmicos provocados pela estrutura cristalina sobre a cinética dos elétrons de condução. Estes efeitos ficam descritos pelas relações de dispersão $\epsilon(\vec{k})$ calculadas a $T = 0$, que permitem definir as superfícies equienergéticas dos estados eletrônicos, em função dos vetores de propagação \vec{k} , no espaço recíproco. Em teoria quasi-clássica dos elétrons em metais tem-se que, sob a ação de um campo elétrico externo aplicado \vec{E} , os elétrons de condução sofrem a aceleração dada por:

$$\dot{\vec{v}} = \frac{\partial}{\partial t} \vec{v} = \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon(\vec{K})}{\partial \vec{K}} \right\} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon(\vec{K})}{\partial \vec{K} \partial \vec{K}} : e \vec{E} \quad (2.15)$$

onde "e" é a carga eletrônica e \hbar a constante de Planck. A partir de (2.15), observando que $e \vec{E}$ expressa a força externa \vec{F} aplicada à partícula de carga "e", pode-se definir o "tensor de massa efetiva" \overleftrightarrow{M} , tal que $\overleftrightarrow{M} : \dot{\vec{v}} = \vec{F}$, donde:

$$\overleftrightarrow{M}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon(\vec{K})}{\partial \vec{K} \partial \vec{K}} \quad (2.16)$$

Para o caso mais simples de elétrons "s", cuja relação de dispersão é dada por $\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ (indicando superfícies equienergéticas com simetria esférica) segue-se de (2.16) que

$\leftrightarrow \quad \leftrightarrow \quad \leftrightarrow$
 $M = mI$, onde I é o tensor identidade. Assim, os elétrons "s" se comportam como elétrons livres, dentro da rede cristalina.

A determinação experimental do coeficiente do calor específico eletrônico de um material γ_{exp} , permite sua comparação com o valor calculado γ_{calc} , correspondente aos elétrons "s" do mesmo material. Daí surge o conceito de "massa térmica", m_t , dos elétrons de condução de um material:

$$m_t = m \frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{calc}} \quad (2.17)$$

onde "m" é a massa de elétron em repouso.

Mesmo para os metais alcalinos, em que a configuração eletrônica favorece a existência de bandas de condução formadas por elétrons "s", verifica-se que as massas térmicas são maiores do que "m". Isto indica que as superfícies equienergéticas de Fermi destes metais devem se aproximar ou mesmo tocar as paredes das celas de Wigner - Zeitz do espaço recíproco, perdendo esfericidade. Na tabela (2.1) são apresentados os valores da razão $\gamma_{exp} / \gamma_{calc}$ de alguns dos metais que foram utilizados na fabricação das ligas estudadas no presente trabalho.

Tabela 2.1 - Elementos químicos constituintes de ligas de Heusler do presente trabalho. Coeficiente teórico do calor específico para elétrons - s ($\gamma_v(v)$), coeficiente experimental do calor específico eletrônico $\gamma_v^*(v)$ em $\text{mJ/K}^2\text{mol}$.

PARÂMETROS	ELEMENTOS									
	Cu	Mn	In	Sn	Sb	Ni	Co	Pd		
Configuração	$3d^{10}4s^1$	$3d^54s^2$	$5s^25p^1$	$5s^25p^2$	$5s^25p^3$	$3d^84s^2$	$3d^74s^2$	$4d^{10}5s^0$		
Estrutura	FCC	CUB	TET	TET	RHL	FCC	HEX	FCC		
$\gamma_v(v)$	0,503	--	1,233	1,410	--	--	--	--		
$\gamma_v^*(v)$	0,695	9,20	1,69	1,78	0,11	7,02	4,73	9,42		
$\gamma_v^*(v)/\gamma_v(v)$	1,38	--	1,37	1,26	--	--	--	--		

2.3 Calor específico de rede

A excitação térmica da rede cristalina contribui de maneira significativa para o calor específico dos sólidos. A rede cristalina armazena em sua estrutura, sob a forma de movimento oscilatório de seus átomos, parte da energia ΔQ entregue ao sólido. Cada material apresenta um espectro característico de modos vibratórios, denominados "modos normais". Ao movimento correlacionado dos átomos da rede cristalina costuma-se associar a propagação de quasi-partículas, denominadas fonons. Assim, o acionamento elementar de um modo normal da rede cristalina pode ser descrito pela criação de um fonon, caracterizado pelo número de onda \vec{q} (definido no espaço recíproco) e pela energia a ele associada: $\hbar \omega_{\vec{q}}$, onde $\omega_{\vec{q}}$ é a frequência angular correspondente ao modo normal. O número de fonons com energia $\hbar \omega_{\vec{q}}$, existente no material a uma dada temperatura absoluta T , é dado pela distribuição $f(\hbar \omega_{\vec{q}})$, de Bose-Einstein:

$$f(\hbar \omega_{\vec{q}}) = \frac{1}{\exp(\hbar \omega_{\vec{q}}/K_B T) - 1} = n_{\vec{q}} \quad (2.18)$$

O número de vetores de ondas \vec{q} contidos em uma zona de Brillouin é igual ao número N de celas unitárias existentes no volume V do cristal. Assim, para um material que apresente n átomos por cela unitária cada átomo podendo oscilar em três estados de polarização (um longitudinal e dois transversos à propagação do movimento oscilatório), a expressão da energia total da rede cristalina à temperatura T é dada por:

$$\epsilon(T) = \sum_{\text{polarização}} \sum_{\vec{q}} \left(n_{\vec{q}} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\vec{q}} \quad (2.19)$$

onde a soma sobre \vec{q} se estende a todos os N vetores de ondas da zona de Brillouin e a soma sobre as polarizações leva em conta as relações de dispersão correspondentes aos ramos acústicos e óticos do material em seus estados de propagação longitudinal e transversos. A soma sobre $\frac{1}{2} \hbar \omega_{\vec{q}}$ corresponde à energia de ponto - zero, cuja origem é essencialmente quântica. Pode-se passar à forma integral, sobre \vec{q} , válida para sólidos cristalinos:

$$\sum_{\vec{q}} \rightarrow \int d\vec{q} = \frac{V}{(2\pi)^3} \iiint d^3\vec{q} \quad (2.20)$$

A expressão do calor específico por unidade de volume e a volume constante (2.8), fica, pois [1]:

$$C_V(T, V) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \epsilon(T)}{\partial T} \right)_V = \frac{K_B}{(2\pi)^3} \sum_{\text{polarizações}} \int_0^{q_{\text{máx}}} \int \int \frac{(\hbar\omega_q/K_B T)^2 \exp(\hbar\omega_q/K_B T)}{[\exp(\hbar\omega_q/K_B T) - 1]^2} d^3q \quad (2.21)$$

Observando-se que para uma estrutura com n átomos por cela unitária, com N celas unitárias no volume V , o número de modos normais existentes é dado por $\mathcal{N} = 3 n N$, pode-se, formalmente, simplificar a expressão (2.21), introduzindo um "espectro de rede", pela definição de $D(\omega)$, tal que $D(\omega)d\omega$ seja a fração de modos normais com frequência entre ω e $\omega + d\omega$, $\left(\int_0^{\omega_{\text{máx}}} D(\omega)d\omega = 1 \right)$, tal que:

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\text{polarizações}} \int_0^{q_{\text{máx}}} \int \int d^3q = 3 n N \int_0^{\omega_{\text{máx}}} D(\omega) d\omega \quad (2.22)$$

Obtém-se, assim, que:

$$C_V(T, V) = \frac{3nNK_B}{V} \int_0^{\omega_{\text{máx}}} \frac{(\hbar\omega/K_B T)^2 \exp(\hbar\omega/K_B T)}{[\exp(\hbar\omega/K_B T) - 1]^2} D(\omega) d\omega \quad (2.23)$$

Obviamente, toda a informação relativa à geometria e a dinâmica da rede cristalina do material está contida no espectro de rede $D(\omega)$. A aparente simplicidade da expressão (2.23) envolve, pois, a solução do problema complexo das relações de dispersão do material.

A seguir, discute-se a obtenção das soluções aproxima-

das para o calor específico da rede cristalina: os modelos de Einstein e de Debye, bem como se comenta a abordagem ao problema de "fonons macios".

2.3.1 Modelo de Einstein

No modelo de Einstein, todos os átomos que constituem um sólido são considerados osciladores harmônicos quânticos desacoplados, com três graus de liberdade, vibrando com uma mesma frequência angular ω_E . O espectro de rede é descrito, neste caso, pela função δ de Dirac:

$$D(\omega)d\omega \rightarrow \delta(\omega - \omega_E)d\omega \quad (2.24)$$

onde ω_E é a frequência de Einstein.

Obtém-se, de (2.23), que:

$$C_V(T, V) = \frac{3 n N K_B}{V} \frac{(\hbar\omega_E/K_B T)^2 \exp(\hbar\omega_E/K_B T)}{[\exp(\hbar\omega_E/K_B T) - 1]^2} \quad (2.25)$$

Define-se a temperatura de Einstein, θ_E :

$$K_B \theta_E \equiv \hbar\omega_E \quad (2.26)$$

donde:

$$C_V(T, V) = \frac{3 n N K_B}{V} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{[\exp(\theta_E/T) - 1]^2} \quad (2.27)$$

No limite de altas temperaturas ($T \gg \theta_E$), a expressão se reduz a:

$$C_V(T, V) = \frac{3 n N K_B}{V} \quad (2.28)$$

expresso por mol, obtém-se a lei fenomenológica de Dulong & Petit:

$$C_V(T, \nu) = 3m_a N_A K_B = 3m_a R \quad (2.29)$$

onde N_A é o número de Avogadro e m_a é o número de átomos que compõem uma molécula.

As expressões assintóticas de (2.25), para o limite de baixas temperaturas são dadas por:

$$C_V(T, V) = \frac{3 n N K_B}{V} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \exp(-\theta_E/T) \quad (2.30)$$

$$C_V(T, \nu) = 3m_a R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \exp(-\theta_E/T) \quad (2.31)$$

Estas expressões, no entanto, não descrevem perfeitamente o comportamento do calor específico da rede cristalina a baixas temperaturas: os dados experimentais não apresentam queda exponencial de C_V com T . A hipótese de Einstein simplifica

demasiadamente a descrição do problema físico a baixas temperaturas e esta simplificação é corrigida no modelo de Debye. Para altas temperaturas, no entanto, quando são acionados os modos normais óticos, cujas relações de dispersão são "estreitas" em termos de frequência, o modelo de Einstein passa a descrever de forma satisfatória o comportamento da rede cristalina.

2.3.2 Modelo de Debye

A descrição dos modos normais acústicos, feita pelo modelo de Debye é, em geral, adequada para o limite de baixas temperaturas, onde a relação de dispersão de $\omega_{\mathbf{q}}$ é definida como sendo linear:

$$\omega_{\mathbf{q}} = s q \quad s = |\nabla_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}}| \quad (2.32)$$

A velocidade "s" de propagação do som no material é suposta constante e a zona de Brillouin é considerada esférica, com volume igual ao da zona de Brillouin verdadeira. Sendo finito o número de modos normais \mathcal{N} , fica definida uma frequência de corte, ω_D , denominada frequência de Debye, bem como o vetor de onda correspondente, \vec{q}_D , que define a esfera de Debye:

$$\mathcal{N} = 3 n N = 3 n \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi q_D^3 \quad (2.33)$$

donde se obtém, usando (2.32):

$$\omega_D = s \left(\frac{6\pi^2}{3n} \right)^{1/3} \quad (2.34)$$

onde v_c é o volume da célula unitária do material, ($v_c = V/N$).

A fração de modos normais dN pode ser expressa, no modelo de Debye, por:

$$\frac{dN}{N} = \frac{4}{3} \frac{q^2 dq}{\pi q_D^3} = \frac{3 \omega^2 d\omega}{\omega_D^3} = D(\omega) d\omega \quad (2.35)$$

Substituindo esta relação na expressão do calor específico por unidade de volume, a volume constante (2,23), obtém-se:

$$C_V(T, V) = \frac{3 n N K_B}{V} \int_0^{\omega_D} \frac{(\hbar \omega / K_B T)^2 \exp(\hbar \omega / K_B T)}{[\exp(\hbar \omega / K_B T) - 1]^2} \frac{3 \omega^2}{\omega_D} d\omega \quad (2.36)$$

Introduzindo-se a temperatura de Debye, θ_D , definida a partir da relação:

$$K_B \theta_D \equiv \hbar \omega_D \quad (2.37)$$

e efetuando a substituição de variáveis:

$$z = \hbar \omega / K_B T \quad (2.38)$$

a expressão (2.36) se reduz a:

$$C_V(T, V) = \frac{9 n N K_B}{V} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{z^4 e^z}{(e^z - 1)^2} dz \quad (2.39)$$

No limite de altas temperaturas, $T \gg \theta_D$, esta expressão se reduz a:

$$C_V (T, V) = \frac{3 n N K_B}{V} \quad (2.40)$$

ou sua correspondente, por mol:

$$C_V (T, v) = 3m_a N_A K_B = 3m_a R \quad (2.41)$$

ou seja, recuperamos a lei de Dulong & Petit.

No limite de baixas temperaturas, em que $\theta_D/T \rightarrow \infty$, a integral de (2.39) tende a $4\pi^4/15$ e obtêm-se:

$$C_V (T, V) = \frac{12 \pi^4}{5} \frac{n N K_B}{V} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (2.42)$$

conhecida como "lei - T^3 do calor específico", para baixas temperaturas. Expresso por mol, tem-se:

$$C_V (T, v) = \frac{12 m_a \pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (2.43)$$

onde m_a é o número de átomos que constitui uma molécula.

Para a maioria dos materiais a aproximação de Debye descreve bastante bem o calor específico de rede, na faixa de baixas temperaturas ($T \ll \theta_D/10$), onde a aproximação linear (2.32) é válida. Esta é a razão pela qual a temperatura de Debye, θ_D , é tabulada como um parâmetro relevante na física dos sólidos;

θ_D é a mais conveniente escala de temperatura para o movimento dinâmico da rede, já que $K_B \theta_D$ representa a energia do maior quantum que pode ser excitado entre os modos normais. Pode-se, também, associar θ_D à velocidade média do som "s", no cristal pela relação $K_B \theta_D = \hbar q_D s$. Esta fórmula, no entanto, deriva de uma hipótese demasiadamente simplificadora, (2.35), para o espectro de rede $D(\omega)$. Cálculos exatos mostram que $D(\omega)$ apresenta diversos picos, correspondentes a modos de diferentes polarizações que se propagam com diferentes velocidades no material. Para frequências elevadas, $D(\omega)$ apresenta um pico considerável devido à forte dispersão existente próximo à fronteira da zona de Brillouin. É interessante lembrar o teorema de Van Hove, que prevê a existência de quatro tipos distintos de singularidades para o espectro de rede $D(\omega)$, devendo um espectro real, apresentar pelo menos três delas.

2.3.3 Fonons macios

O conceito de fonons macios foi introduzido por Cochran [2] ao estudar as transições martensíticas que ocorrem em cerâmicas ferroelétricas do tipo BaTiO_3 . O "amolecimento" de um modo ou de uma família de modos vibracionais pode ser originado por instabilidades na rede cristalina que induzem anomalias no espectro de rede $D(\omega)$. Estas instabilidades são detectadas pela modificação de certas constantes elásticas do material. As relações de dispersão, medidas por difração de nêutrons (espalhamento inelástico), tornam explícita a ocorrência de modificações da

dinâmica da rede, responsáveis pelo fenômeno. As medidas do calor específico de tais materiais refletem, por sua vez, a presença destes "modos macios", que podem modificar o comportamento T^3 do calor específico da rede, a baixas temperaturas [3].

Verificou-se, experimentalmente, a existência de fonons macios em diversos materiais que apresentam transformações martensíticas, tais como: $Zn_2 Cu Au$ (liga de Heusler) [4], $TiNi$ [5, 6], $Au Cd$ [7], etc. Muito embora não se possa relacionar diretamente a instabilidade dinâmica da rede à transição martensítica, é possível que tanto os fonons macios como as transformações martensíticas tenham origem microscópica comum.

2.4 Calor específico da rede magnética

A dinâmica, a baixas temperaturas, da rede de momentos magnéticos de um material, pode ser descrita pela criação e destruição das quasi-partículas denominadas magnons. A cinética destas quasi-partículas se dá ao longo do plano perpendicular à direção dos momentos magnéticos e corresponde, fisicamente, à propagação correlacionada das perturbações térmicas elementares absorvidas pela rede magnética. Cada excitação elementar desta rede constitui-se num magnon, caracterizado pelo vetor de propagação \vec{q} e pela energia elementar $\hbar\omega_{\vec{q}}$. Utilizando-se argumentos clássicos para a descrição da precessão de um momento magnético sob a ação de um campo magnético, pode-se deduzir a relação de dispersão para materiais ferromagnéticos, válida para

$|\vec{q}| = 0$, em sistemas cúbicos [8]:

$$\hbar\omega = 2 J S a^2 q^2 \quad (2.44)$$

onde S é o spin ao qual se associa o momento magnético, " a " é o parâmetro de rede da estrutura magnética constituída pelos spins e J é a integral de troca. Para materiais anti-ferromagnéticos obtém-se:

$$\hbar\omega = 4 \sqrt{3} J S a q \quad (2.45)$$

válida para $qa \ll 1$ e sistema cúbico simples.

A expressão da energia média total, $\bar{E}_{FM}(T)$, à temperatura T , da rede ferromagnética, é dada por:

$$\bar{E}_{FM}(T) = \int_0^{\omega_{\text{máx}}} \hbar\omega n_{\omega} D(\omega) d\omega \quad (2.46)$$

onde n_{ω} é o número de ocupação do modo ω , à temperatura T , expresso pela distribuição de Bose-Einstein e $D(\omega) d\omega$ expressa o número de modos normais com frequência entre ω e $\omega + d\omega$, dado por $N(\omega + d\omega) - N(\omega) = dN(\omega)$, onde

$$N(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} q_{\omega}^3 = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{\hbar\omega}{2 J S a^2} \right)^{3/2} \quad (2.47)$$

donde

$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{\hbar}{2 J S a^2} \right)^{3/2} \omega^{1/2} d\omega \quad (2.48)$$

Obtém-se, assim, para $\bar{E}_{FM}(T)$:

$$\bar{E}_{FM}(T) = \frac{\hbar^{5/2}}{4\pi^2} \frac{V}{(2JSa^2)^{3/2}} \int_0^{\omega_{\text{máx}}} \frac{\omega^{3/2}}{\exp(\hbar\omega/K_B T) - 1} d\omega \quad (2.49)$$

A integração é expressa em termos de uma variável adimensional $x = \hbar\omega/K_B T$, podendo-se, assim, escrever:

$$E_{FM}(T) = \frac{V(K_B T)^{5/2}}{4\pi^2 (2JSa^2)^{3/2}} \int_0^{x_{\text{máx}}} \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx \quad (2.50)$$

Pode-se obter, agora, a expressão do calor específico por unidade de volume e à volume constante, válida para $K_B T \ll \hbar\omega_{\text{máx}}$, quando $x_{\text{máx}} \rightarrow \infty$:

$$C_V(T, V) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 0,113 K_B \left(\frac{K_B T}{2JSa^2} \right)^{3/2} \quad (2.51)$$

bem como as expressões de $C_V(T, v)$ e $C_V(T, M)$:

$$C_V(T, v) = 6,691 K_B \frac{N}{v} \left(\frac{T}{\theta_C} \right)^{3/2}, \quad T \ll \theta_C \quad (2.52)$$

$$C_V(T, M) = 6,691 \frac{K_B N}{V\rho} \left(\frac{T}{\theta_C} \right)^{3/2}, \quad T \ll \theta_C \quad (2.53)$$

onde ρ é a densidade do material e define-se a temperatura θ_C pela relação

$$K_B \theta_C = \hbar\omega_{\text{máx}} = 2JS a^2 q^2_{\text{máx}}$$

No caso anti-ferromagnético, tem-se que:

$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2} \frac{\hbar^3}{(4\sqrt{3} J S a)^3} \omega^2 d\omega \quad (2.54)$$

onde está embutido o fator dois correspondentes à existência de dois momentos magnéticos por cela unitária da rede de spins. A energia total à temperatura T, da rede anti-ferromagnética é dada por:

$$\bar{E}_{AF}(T) = \frac{V}{\pi^2} \frac{\hbar^4}{(4\sqrt{3} J S a)^3} \int_0^{\omega_{\text{máx}}} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/K_B T) - 1} d\omega \quad (2.55)$$

O calor específico por unidade de volume e à volume constante é dado por:

$$C_V(T, V) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{K_B (K_B T)^3}{\pi^2 (4\sqrt{3} J S a)^3} \int_0^{x_{\text{máx}}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.56)$$

onde foi feita a mesma substituição de variáveis do caso ferromagnético. Para $K_B T \ll \hbar\omega_{\text{máx}}$, pode-se considerar o limite de integração $x_{\text{máx}} \rightarrow \infty$ e a integral se reduz a $4\pi^4/15$). Define-se a temperatura θ_N , pela relação:

$$K_B \theta_N \equiv \hbar\omega_{\text{máx}} = 4\sqrt{3} J S a q_{\text{máx}} \quad (2.57)$$

Considerando, ainda, a expressão do número N de celas magnéticas do material:

$$N_m = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} q_{\text{m\`{a}x}}^3 = \frac{V}{6\pi^2} q_{\text{m\`{a}x}}^3 \quad (2.58)$$

obtém-se para a (2.56):

$$C_V(T, V) = \frac{8\pi^4}{5} K_B \frac{N_m}{V} \left(\frac{T}{\theta_N} \right)^3 \quad (2.59)$$

bem como, por mol e por unidade de massa:

$$C_V(T, \nu) = \frac{8\pi^4}{5} K_B \frac{N_m}{\nu} \left(\frac{T}{\theta_N} \right)^3 \quad (2.60)$$

$$C_V(T, M) = \frac{8\pi^4}{5} K_B \frac{N_m}{V\rho} \left(\frac{T}{\theta_N} \right)^3 \quad (2.61)$$

Para relação de dispersão do tipo genérico

$$\hbar\omega \sim q^\alpha \quad (2.62)$$

onde α é um número inteiro, é fácil verificar que a expressão do calor específico apresenta a forma:

$$C = B_n T^{n/\alpha} \quad (2.63)$$

onde n é a dimensionalidade da rede magnética.

Deve-se observar, no entanto, que as relações de dispersão para magnons podem apresentar um "gap" para $q = 0$ (ou seja, $\omega \neq 0$ para $q \rightarrow 0$) tal como ocorre na liga anti-ferromagnética $MnFe_2$ [9]. Esta é uma diferença fundamental entre magnons e fonons: a rede de massas apresenta, sempre, modos nor-

mais acústicos, para os quais $\omega \rightarrow 0$ com $q \rightarrow 0$.

2.5 Calor específico Schottky

Os mecanismos de absorção de energia térmica, até aqui descritos, envolvem sistemas de partículas e/ou "quasi-partículas" não interagentes. Estes sistemas caracterizam-se por apresentarem um grande número de níveis de energia, constituindo bandas ou ramos de energias permitidas. É possível, no entanto, existirem mecanismos de interação em sólidos, envolvendo um pequeno número de estados possíveis, que apresentam um espectro discreto de níveis de energia. A energia térmica que o material absorve, via modificação da ocupação destes níveis de energia, constitui o que genericamente se denomina "anomalia do calor específico" ou "anomalias Schottky", pois como tal se manifesta, modificando a forma "normal" das curvas de calor específico. Sendo o espaçamento ΔE entre os níveis de energia da ordem de $K_B T_S$, $\Delta E \sim K_B T_S$, tem-se que para temperaturas da ordem de T_S ocorre a contribuição anômala. Tal contribuição passa por um máximo e cai a zero para $T \gg T_S$. Isto acontece porque as temperaturas abaixo de T_S apenas o nível de energia fundamental está populado. A medida que a temperatura aumenta, aproximando-se de T_S , vão sendo populados níveis de energia mais alta, ou seja, aumenta o calor específico do material. Para temperaturas maiores que T_S todos os níveis de energia estarão igualmente populados e não mais haverá absorção térmica anômala, caindo a zero esta contribuição para o calor específico do material. Exemplos de

anomalias Schottky são encontrados nas interações de campos elétricos cristalinos com as distribuições de cargas eletrônicas ao redor dos átomos da rede. Os campos elétricos cristalinos são gerados pela distribuição não homogênea de cargas nos sítios da rede. Ao interagir com os orbitais atômicos, caracterizados por uma determinada distribuição de cargas locais, o campo cristalino levanta a degenerência destes estados, dando origem ao espectro de energias responsável pela anomalia Schottky. O desdobramento ΔE dos níveis degenerados, provocado pela ação de campos elétricos cristalinos em metais e compostos de terras-raras corresponde, em geral, a temperaturas de ordem de dezenas de graus Kelvin ($\Delta E = K_B T$). No volume nuclear podem ocorrer interações hiperfinas elétricas e magnéticas. No primeiro caso o momento de quadripolo elétrico nuclear interage com o gradiente de campo elétrico existente, sendo as energias de desdobramento, ΔE , correspondentes a temperaturas da ordem do milikelvin. No caso magnético o momento magnético nuclear interage com o campo magnético interno do material, sendo as energias de desdobramento, ΔE , correspondentes a temperaturas da ordem de dezenas de milikelvin. As anomalias Schottky nucleares geralmente apresentam um máximo abaixo de 1 K.

A expressão para o calor específico anômalo de Schottky, correspondente a $n + 1$ níveis de energia E_i , cuja ocupação seja dada pela distribuição canônica:

$$n_j = \frac{\exp(-E_j/K_B T)}{\sum_{i=0}^n \exp(-E_i/K_B T)} \quad (2.64)$$

é obtida a partir da expressão da energia média $\bar{E}(T)$, à temperatura T :

$$\bar{E}(T) = \frac{\sum_{i=0}^n E_i n_i}{\sum_{i=0}^n \exp(-E_i/K_B T)} = \frac{\sum_{i=0}^n E_i \exp(-E_i/K_B T)}{\sum_{i=0}^n \exp(-E_i/K_B T)} \quad (2.65)$$

Supondo-se que existam N_A sistemas idênticos de tais níveis, por mol do material, obtêm-se para o valor da energia média devida aos mesmos, à temperatura T e por mol:

$$\bar{E}(T) = \frac{N_A \sum_{i=0}^n E_i \exp(-E_i/K_B T)}{\sum_{i=0}^n \exp(-E_i/K_B T)} \quad (2.66)$$

esta expressão pode ser reescrita como:

$$\bar{E}(T) = \frac{N_A \left\{ E_0 + E_1 \exp\left[-(E_1-E_0)/K_B T\right] + \dots + E_n \exp\left[-(E_n-E_0)/K_B T\right] \right\}}{1 + \exp\left[-(E_1-E_0)/K_B T\right] + \dots + \exp\left[-(E_n-E_0)/K_B T\right]} \quad (2.67)$$

onde os níveis de energia são supostos ordenados:

$$E_n > E_{n-1} > \dots > E_0 \dots$$

Para $T \ll (E_1-E_0)/K_B$, o valor médio da energia se reduz a:

$$\bar{E}(T) = N_A E_0 = \bar{E}_{\min} \quad (2.68)$$

ou seja, o nível fundamental é o único populado. Para $T \gg (E_n-E_0)/K_B$, obtêm-se para o valor médio da energia:

$$\bar{E}(T) = N_A \frac{\sum_{i=0}^n E_i}{n+1} = N_A \bar{E} = \bar{E}_{\text{máx}} \quad (2.69)$$

O calor específico, por mol e a volume constante dado por:

$$C_V(T, v) = \left(\frac{\partial \bar{E}(T)}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{(K_B T)^2} \frac{\sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n (E_i^2 - E_i E_j) \exp \left[-(E_i + E_j)/K_B T \right]}{\sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n \exp \left[-(E_i + E_j)/K_B T \right]} \quad (2.70)$$

que pode ser escrito como,

$$C_V(T, v) = \frac{R}{(K_B T)^2} \overline{(\Delta E)^2} \quad (2.71)$$

onde, para $T \gg 2E_n/K_B$, a dispersão quadrática média é dada por:

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{\sum_{i=0}^n (E_i - \bar{E})^2}{n+1} \quad (2.72)$$

e \bar{E} está definido em (2.65).

Um exemplo de anomalia Schotlky é encontrado em um sistema constituído de N átomos não interagentes, possuindo momento magnético $\vec{\mu}$ e sob a ação de um campo magnético \vec{H} ao longo da direção z .

A energia média de um átomo (eq. 2.65) é dada por

$$\bar{E}(T) = - \frac{\sum_{-J}^{+J} e^{g\mu_0 H m / K_B T}}{\sum_{-J}^{+J} e^{g\mu_0 H m / K_B T}} g\mu_0 m H = -\bar{\mu}_z H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2.73)$$

onde μ_0 é a unidade de momento magnético (magneton de Bohr), e g é o fator giromagnético.

A equação (2.73) também pode ser escrita como

$$\bar{E} = g\mu_0 JH B_j(\eta) \quad (2.74)$$

onde $\eta = g\mu_0 H / K_B T$,

e

$$B_j(\eta) \equiv \frac{1}{J} \left[\left(J + \frac{1}{2}\right) \coth \left(J + \frac{1}{2}\right) \eta - \frac{1}{2} \coth \frac{1}{2} \eta \right] \quad (2.75)$$

é a função de Brillouin.

No limite $\eta \gg 1$

$$\bar{E}(T) = -g\mu_0 JH \frac{J+1}{J} \eta$$

O calor específico, por mol e a volume constante é dado por

$$C_V(T, v) = N_A \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{R\mu^2 H^2}{3(K_B T)^2} \frac{(J+1)}{J} \quad (2.76)$$

III EQUIPAMENTO DE MEDIDA

3.1 Introdução

Os métodos de medida do calor específico podem ser classificados, segundo seus princípios básicos de funcionamento, em: adiabático, de aquecimento contínuo, de relaxação etc. Salvo o método adiabático, todos os demais tem sua aplicação condicionada à condutividade térmica das amostras. O método adiabático ainda apresenta a vantagem de manter a amostra sempre próxima do equilíbrio termodinâmico, pela aplicação de pequenos pulsos térmicos. Sua maior limitação refere-se à dificuldade de automatização da coleta de dados.

Deve-se observar que, além da diversidade de métodos de medida do calor específico, cada calorímetro apresenta, em geral, suas peculiaridades de projeto, relativas a dimensões e formas de suas peças e componentes, aos materiais utilizados em sua construção e, principalmente, a variações introduzidas no próprio método. O detalhamento destas peculiaridades, no entanto, nem sempre é divulgado na literatura.

As dificuldades inerentes às técnicas de medida do ca-

lor específico, somadas à necessidade de existência de uma forte infra-estrutura de apoio, tornam estas técnicas pouco comuns. A implantação de um sistema de medidas do calor específico no Laboratório de Resistividade do IF-UFRGS é consequência natural do desenvolvimento dos trabalhos de pesquisa em propriedades macroscópicas de sólidos, nele desenvolvidos. Foi a partir da necessidade de conhecimento de maior número de parâmetros físicos relativos às ligas de Heusler (ligas metálicas ordenadas) que se iniciou o projeto do calorímetro aqui descrito. Trata-se de um calorímetro adiabático, construído para utilizar amostras de massa igual ou superior a duas gramas. Em sua primeira etapa o mesmo vem operando unicamente com He^4 , na faixa de temperatura de 1,5 até 10 K. Em etapa subsequente, em que será utilizado também He^3 , o calorímetro poderá operar desde 0,3 até 10 K.

No que se segue, procura-se detalhar o projeto do sistema de medida do calor específico, em seus três componentes básicos: calorímetro, sistema de vácuo e de gases e sistema elétrico e eletrônico. Analisa-se, também, o desempenho do calorímetro em termos dos parâmetros físicos obtidos a partir de uma medida do calor específico do cobre (adotado internacionalmente como padrão). A termodinâmica do porta-amostra é discutida em 3.2. A descrição do calorímetro é feita em 3.3, onde se detalha a geometria do liquefator de He^3 e do depósito de He^3 líquido, da chave térmica, da blindagem, do porta-amostra, dos sensores térmicos e dos aquecedores. Em 3.4 está descrito o conjunto periférico de gases e de vácuo, detalhando-se o diagrama de fluxo dos gases dos reservatórios, das bombas de vácuo e do calorí

metro, com as respectivas válvulas de comando e medidores de pressão. Em 3.5 apresenta-se o esquema de ligações elétricas e o diagrama em blocos do equipamento eletrônico de medidas e de saída de dados. Em 3.6 descreve-se a seqüência de operações normalmente executadas para colocar em funcionamento o calorímetro. São detalhados os tempos médios de duração de cada operação. Em 3.7 analisa-se o desempenho técnico do calorímetro em termos das medidas de seu tempo de relaxação e do calor específico de uma amostra de cobre (elemento-padrão para calorimetria a baixas temperaturas). São apresentadas as curvas do calor específico $C(T) \times T$ para o porta-amostra, e de $C(T)/T \times T^2$ para o cobre.

3.2 A termodinâmica do porta-amostra

Um calorímetro é um sistema termodinâmico que pode ser representado de forma esquemática (figura 3.1) como sendo constituído de um porta-amostra conectado a um reservatório (blindagem) por uma resistência térmica R_T . Dependendo do valor desta resistência térmica teremos dois métodos de medida do calor específico: o método adiabático e o método de relaxação térmica. Em ambos os casos temos que monitorar a evolução temporal da temperatura do porta-amostra após a injeção de calor.

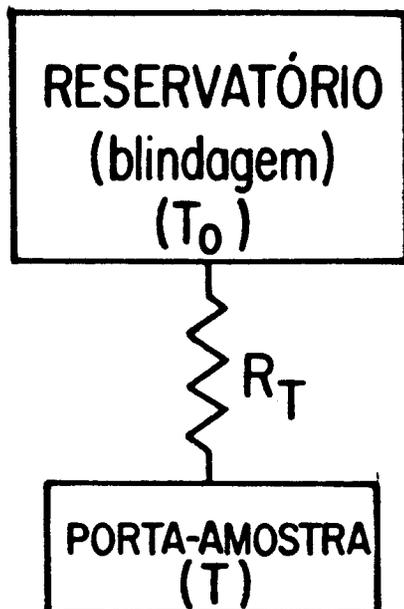


Figura 3.1 - Representação esquemática de um calorímetro.

A equação de balanço para a densidade de calor no interior do porta-amostra pode ser escrita como

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_q = \sigma_q \quad (3.1)$$

onde q é a densidade de calor, \vec{J}_q a densidade da corrente de calor e σ_q a densidade de fonte de calor.

Integrando a equação (3.1) no volume do porta-amostra e fazendo a aproximação linear $\nabla T = -\vec{J}_q/K$ onde K é a condutividade térmica entre o porta-amostra e o reservatório, a equação torna-se

$$C \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{R_T} (T - T_0) = \sigma_Q \quad (3.2)$$

onde $C = \partial Q / \partial T$ é a capacidade térmica do porta-amostra, $R_T = \ell / kA$ a resistência térmica, T_0 a temperatura da blindagem térmica e ℓ / A está relacionado com a geometria do porta-amostra. Na ausência de outra fonte de calor, σ_Q torna-se a potência fornecida ao porta-amostra para a medida do calor específico.

Após desligarmos a fonte de potência ($\sigma_Q = 0$), o porta-amostra atinge o equilíbrio térmico com a blindagem de acordo com a equação

$$T(t) = T_0 + \Delta T e^{-t/\tau} \quad (3.3)$$

onde $\tau = R_T C$ é o tempo de relaxação térmica.

Na situação estacionária ($\partial T / \partial t = 0$) temos

$$\sigma_Q = \frac{\Delta T}{R_T} = \frac{\Delta T}{\tau} C \quad (3.4)$$

3.2.1 O método de relaxação

No método de relaxação a amostra é submetida, inicialmente, a uma situação estacionária, descrita pela expressão (3.4), seguida de um estado de relaxação propriamente dito (3.3). Assim estando a temperatura da blindagem estabilizada em T_0 , eleva-se a temperatura do conjunto amostra-porta-amostra a uma tem

peratura $T + \Delta T$ através da potência aplicada σ_Q . Quando a situação estacionária é atingida mede-se σ_Q e ΔT , e pela equação (3.4) determina-se R_T . A seguir desliga-se o aquecedor (em $t=0$) e determina-se τ de acordo com a curva de relaxação (3.3). Pela relação $\tau = R_T C$ é calculada a capacidade calorífica, $C(T)$. O método é apropriado para amostrar pequenas e com boa condutividade térmica. É importante para este método que o tempo de relaxação interno entre a amostra e o porta-amostra, seja muito menor que τ , caso contrário não teremos uma única exponencial descrevendo a relaxação.

3.2.2 O método adiabático

Neste método procura-se isolar termicamente uma amostra de massa conhecida (M), mantida a pressão constante (p), com a finalidade de acrescentar-lhe quantidades bem determinadas de calor (ΔQ) e de medir as correspondentes variações de temperaturas (ΔT). Determina-se, assim, o calor específico molar a pressão constante:

$$C_p(T, v) = \frac{M_A}{M} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad (3.5)$$

onde M_A é a massa molar da amostra.

A condição de adiabacidade, indispensável para a aplicação do método, é satisfeita quando o tempo de duração, Δt , do pulso térmico for muito menor do que o de relaxação τ . Es-

te método é o mais adequado para grandes amostras e o de melhor precisão sendo, por isso, o mais usado em medidas de calor específico.

3.2.3 O pulso térmico

Como não é possível isolar completamente o porta-amostra da blindagem, existirá sempre um fluxo de calor entre estas duas peças básicas do calorímetro, desde que haja diferença de temperatura entre as mesmas. Isto acontece mesmo quando a condição de adiabaticidade ($\tau \gg \Delta t$) é satisfeita. O transporte parasita de calor por irradiação, por convecção e por condução (estes ocorrendo, principalmente, através dos fios das ligações elétricas) faz com que o método deixe de ser perfeitamente adiabático, afetando a precisão na determinação do ΔT envolvido na definição do calor específico.

Embora estes efeitos de fugas térmicas possam ser minimizados mantendo-se a temperatura da blindagem próxima da temperatura do porta-amostra, é possível eliminá-los quase que completamente fazendo-se uma análise gráfica dos pulsos térmicos. Estas correções são feitas monitorando-se a temperatura em função do tempo em um registrador gráfico antes e depois da injeção do pulso de potência.

Na condição $t \ll \tau$ a exponencial que descreve a relaxação térmica do porta-amostra, antes e após a injeção do pulso

térmico (equação 3.3), pode ser aproximada por uma reta.

Procura-se trabalhar com um bom acoplamento térmico entre a amostra e o porta-amostra, de modo a tornar o tempo de relaxação entre estas duas peças (denominado tempo de relaxação interno, τ_i) muito menor do que o tempo de relaxação τ , entre porta-amostra e blindagem. Desta forma minimiza-se o "efeito de superaquecimento", facilmente observável nos registros gráficos no final dos pulsos térmicos. Para minimizar as correções devidas às entradas parasitas de calor, limita-se o tempo de duração, Δt , dos pulsos térmicos: $2 \leq \Delta t \leq 4s$. Minimizam-se, igualmente, as diferenças entre as entradas parasitas antes e após os pulsos térmicos, limitando-se o valor do abalo térmico ΔT , provocado pela injeção da quantidade de calor ΔQ . Com todas estas precauções, as correções gráficas necessárias para a determinação das temperaturas inicial (T_i) e final (T_f), de cada pulso, tornam-se bastante simples: determina-se o tempo médio $\bar{t} = (t_i + t_f)/2$ (ver fig. 3.2) e obtêm-se, por extrapolação, os valores de T_i e T_f , em \bar{t} . Na figura 3.2 pode-se observar que estas extrapolações efetuam as correções relativas às potências parasitas que ocorrem entre t_i e \bar{t} e entre \bar{t} e t_f . Observe-se a diferença entre as pendentes de calor parasita antes e após o pulso, bem como o efeito de superaquecimento, na parte final do mesmo, com a ocorrência de relaxação interna (amostra-porta-amostra), logo após t_f .

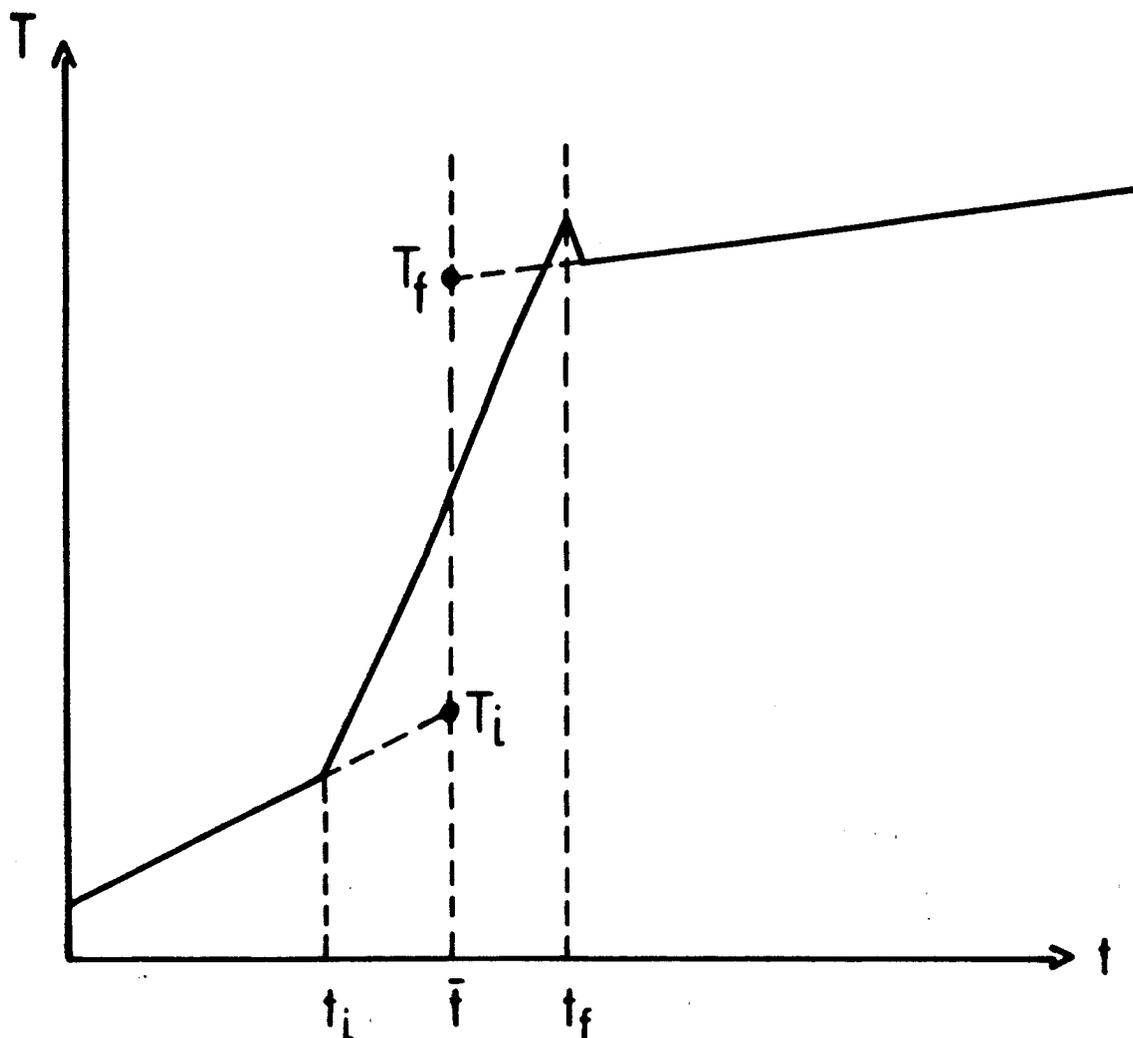


Figura 3.2 - Análise gráfica do pulso térmico.

3.3 Calorímetro

Os calorímetros utilizados para a medida do calor específico a baixas temperaturas ($T < 4,2$ K), trabalham mergulhados em hélio líquido. Para a manutenção deste banho utilizam-se, normalmente, dois tubos Dewar: um interno, contendo hélio líquido e outro externo, contendo nitrogênio líquido, em que mergulha o primeiro. Desta forma reduz-se a perda, por evaporação, de hélio líquido. O calorímetro aqui descrito está contido em uma câmara metálica (G), (ver fig. 3.3), que é mantida imersa em hé-

lio líquido, sustentada pelos tubos de aço inox (A), que a conectam às linhas de vácuo e de gases. São necessários cuidados especiais para evitar a entrada indesejada de calor no calorímetro. A entrada de calor por condução ao longo dos tubos de aço inox (A) é minimizada pelo emprego de tubos longos ($\approx 50\text{cm}$) e de paredes finas ($\epsilon \leq 0,3\text{mm}$). A entrada de calor por radiação infravermelha é blindada pelo emprego de peças construídas em chapa de aço inox, com a forma de meia-lua, colocadas adequadamente tanto interna como externamente aos tubos de aço inox (A). As trocas térmicas por convecção, no interior da câmara (G) são minimizadas pela realização de alto-vácuo ($p \leq 10^{-6}$ mm Hg). A câmara do calorímetro é formada pela peça flangeada (E), à qual se soldam os tubos de aço inox (A), e pelo tubo flangeado (G), ambos em latão. A câmara do calorímetro mede 26cm de comprimento, por 5cm de diâmetro externo. O vedamento a vácuo desta câmara é feito mediante o emprego da junta metálica (C), construída em fio de índio ($\phi \approx 1\text{mm}$). No interior da câmara do calorímetro estão alojados: o liquefator de He^3 (F), cujo volume útil é de 16cm^3 ; o reservatório de He^3 (K), com volume total de 21cm^3 ; a blindagem térmica (O), que envolve a chave térmica (M) e porta-amostra (P). Todas estas peças são construídas em cobre. O porta-amostra é suspenso, adiabaticamente, pelos estais (N), em fio de nylon ($\phi = 0,15\text{mm}$). A amostra (Q) é fixada ao porta-amostra por compressão. Na fig. 3.4 estão detalhadas as duas peças (D) que compõem o porta-amostra. Na peça de cima está alojado o sensor térmico (E) e o aquecedor (F). Os estais de suspensão desta peça passam pelos orifícios (C). As duas peças que compõem o porta-amostra são fixadas uma a outra pelo parafuso existente

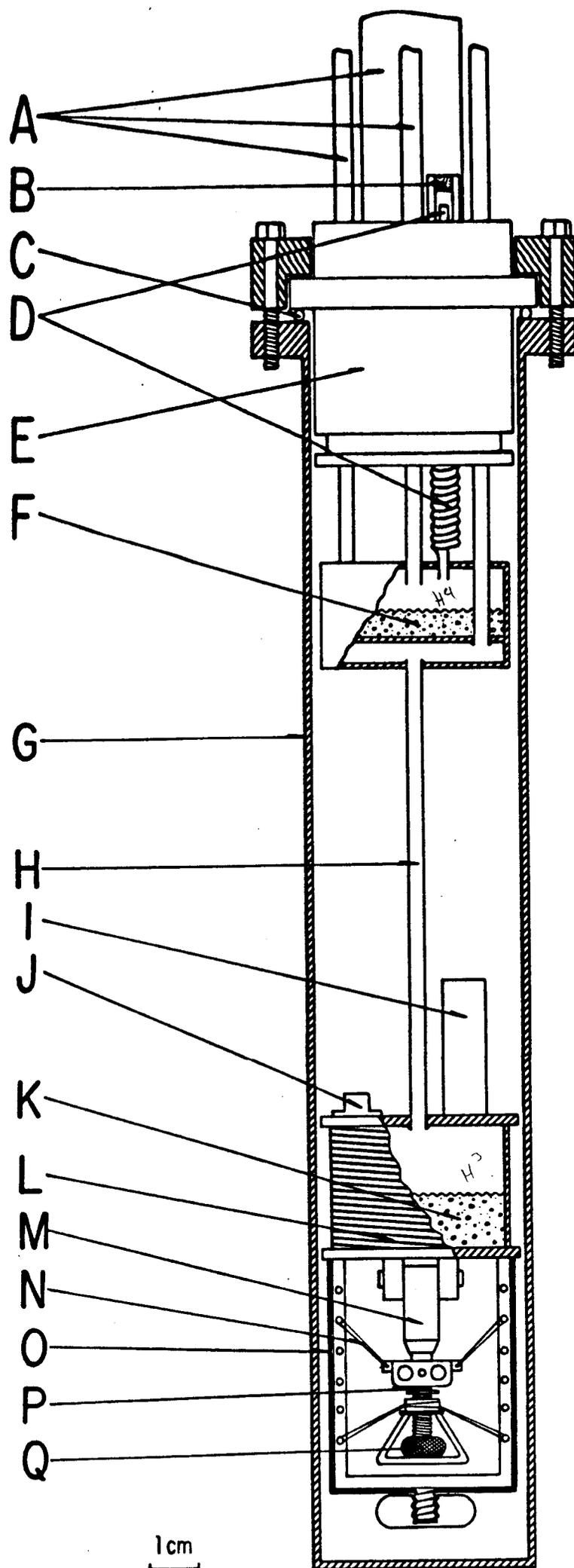


Figura 3.3 - Esquema do Calorímetro: A - Tubos de aço inox; B - Septo poroso; C - Junta de vedação; D - Tubo capilar; E - Peça flangeada; F - Liquefator de He^3 ; G - Câmara do calorímetro; H - Tubo de aço inox; I - Régua de terminais; J - Sensor térmico; K - Reservatório de He^3 ; L - Resistência de aquecimento; M - Chave térmica; N - Blindagem térmica; O - Blindagem térmica; P - Suporte da amostra; Q - Amostra.

na peça de cima. Este parafuso serve de elemento de compressão da amostra, que é colocada no alojamento (G) da peça de baixo. A peça de cima do porta-amostra possui uma haste em sua parte superior, pela qual a chave térmica (B) o coloca em contato térmico com o reservatório de He^3 . A abertura e o fechamento da chave térmica são feitos por comando mecânico externo, que se transmite a mesma pela haste de aço inox (A). É importante ressaltar o fato de que a utilização de chave térmica permite abreviar em várias horas o tempo de resfriamento da amostra, já que os vínculos térmicos naturais do porta-amostra (fios de ancoragem, fios elétricos, etc.) são projetados de modo a tornar mínimas as trocas térmicas do mesmo com as demais partes do calorímetro. Durante todo o processo de resfriamento da amostra a chave térmica é mantida fechada, ou seja, ligando termicamente o porta-amostra ao reservatório de He^3 . A obtenção de temperaturas abaixo de 4,2 K é feita por processo de bombeamento de hélio líquido. Assim, para atingir a temperatura de liquefação de He^3 , procede-se ao bombeamento de He^4 líquido contido no liquefator (F), fig. 3.3. A admissão de He^4 líquido no liquefator é feita pelo tubo capilar (D), em aço inox, cuja extremidade superior está imersa no banho de hélio líquido do Dewar, sendo protegida contra agentes obturadores (cristais de nitrogênio, etc.) pelo septo poroso (B). O liquefator está ligado ao depósito de He^3 pelo tubo de aço inox (H). Completada a liquefação do gás He disponível, corta-se o bombeio de He^4 e inicia-se o bombeio de He líquido, contido no depósito de He^3 . O monitoramento da temperatura do reservatório de He^3 é feito pelo sensor (J), fig. 3.3. A temperatura do porta-amostra é determinada pelo sensor (E), fig.

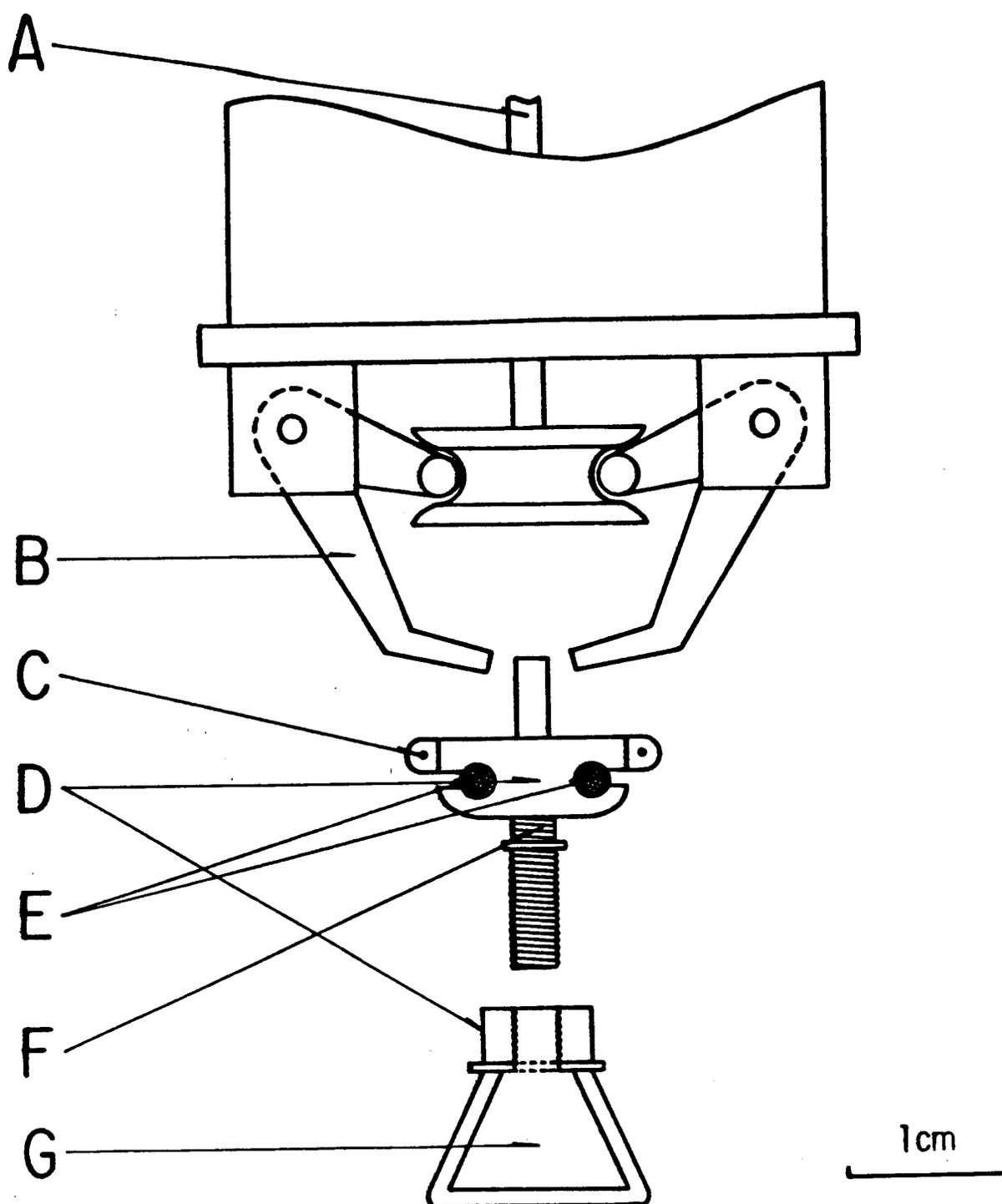


Figura 3.4 - Esquema da Chave Térmica e do Porta-amostras: A - Haste de comando da chave; B - Garras da chave; C - Orifício de fixação da parte superior do porta-amostras; D - Porta-amostras; E - Alojamentos para sensores térmicos; F - Resistência de aquecimento; G - Alojamento da amostra.

3.4. Atingida a temperatura mínima desejada, procede-se a abertura da chave térmica, isolando-se termicamente o porta-amostra do resto do calorímetro. O bombeio de He^3 é mantido, de modo a compensar as entradas parasitas de calor no reservatório. O calorímetro, a partir de então, está pronto para operar.

3.4 Conjunto periférico de vácuo e de gases

Na fig. 3.5 está esquematizado o conjunto periférico de vácuo e de gases do calorímetro. Este conjunto é composto pelos seguintes sistemas: a) de alto-vácuo; b) de bombeamento de He^4 ; c) de armazenamento e de bombeamento de He^3 . Embora independentes em seu funcionamento, os três sistemas podem ser interligados, a fim de atender a situações excepcionais. No projeto de instalação de todo o conjunto periférico de vácuo e de gases, bem como no de suporte do calorímetro, foram tomados cuidados especiais no sentido de atenuar a propagação de todas as perturbações mecânicas até o porta-amostra. Esta energia mecânica (choques, vibrações, etc.) degenera em calor, que interfere na medida do calor específico, especialmente abaixo de 1 K. Assim, para amortecer as flutuações periódicas de pressão de bomba sobre o calorímetro, utilizam-se os reservatórios de pressão (P1, P2, P3). Estes reservatórios, construídos em latão, tem a forma cilíndrica, com 100cm de comprimento e 10cm de diâmetro e estão instaladas em uma coluna de aço cuja base está engastada no piso do laboratório. Utilizam-se tubos flexíveis (sanfona dos) de aço inox nas ligações dos reservatórios às bombas de vá

cuo (B1, B2, B3 e B4) e ao calorímetro. Desta forma atenua-se a propagação da vibração das bombas ao calorímetro. Para minimizar o efeito da trepidação do solo, instalou-se o calorímetro sobre um suporte cuja base se apoia em areia contida em cava aberta no piso. O suporte possui robustez e massa adequadas para amortecer a propagação das componentes rápidas de abalos mecânicos. A fig. 3.5 apresenta o calorímetro (C), imerso em hélio líquido contido em tubo Dewar (D). Este, por sua vez, está mergulhado em nitrogênio líquido, contido em Dewar de maior diâmetro. O sistema de alto-vácuo do calorímetro é composto pela bomba rotativa B3 (Edwards/8) e pela bomba difusora B4, cuja entrada está acoplada a um condensador a nitrogênio-líquido ("trapp"). O sistema de alto-vácuo está ligado ao reservatório P3, sendo a pressão de entrada de bomba monitorada pelos medidores M8 (vácuo primário) e M9 (alto-vácuo). A pressão de entrada do calorímetro é monitorada pelos medidores M5 (vácuo primário) e M4 (alto-vácuo). Este mesmo sistema de alto-vácuo é usado para evacuar o volume entre paredes do Dewar de hélio líquido, no início da operação, quando se efetua a primeira transferência de hélio líquido. A transferência de hélio líquido é feita pelo tubo de transferência (E), em aço inox, cuja extremidade inferior mergulha no reservatório alimentador e a outra-extremidade se situa dentro do tubo Dewar. Conforme descrito em 3.3, a liquefação de He^3 é feita mediante bombeamento de He^4 -líquido, contido dentro do liquefator (K), fig. 3.3. O sistema de bombeamento de He^4 é composto pela bomba rotativa (B2) (Edwards/18), com vazão de $20\text{m}^3/\text{h}$, pelo reservatório de pressão P2 e pelos medidores de pressão M6 (1 a 800 mmHg) e M7 (10^{-3} a 1 mmHg). As saídas da

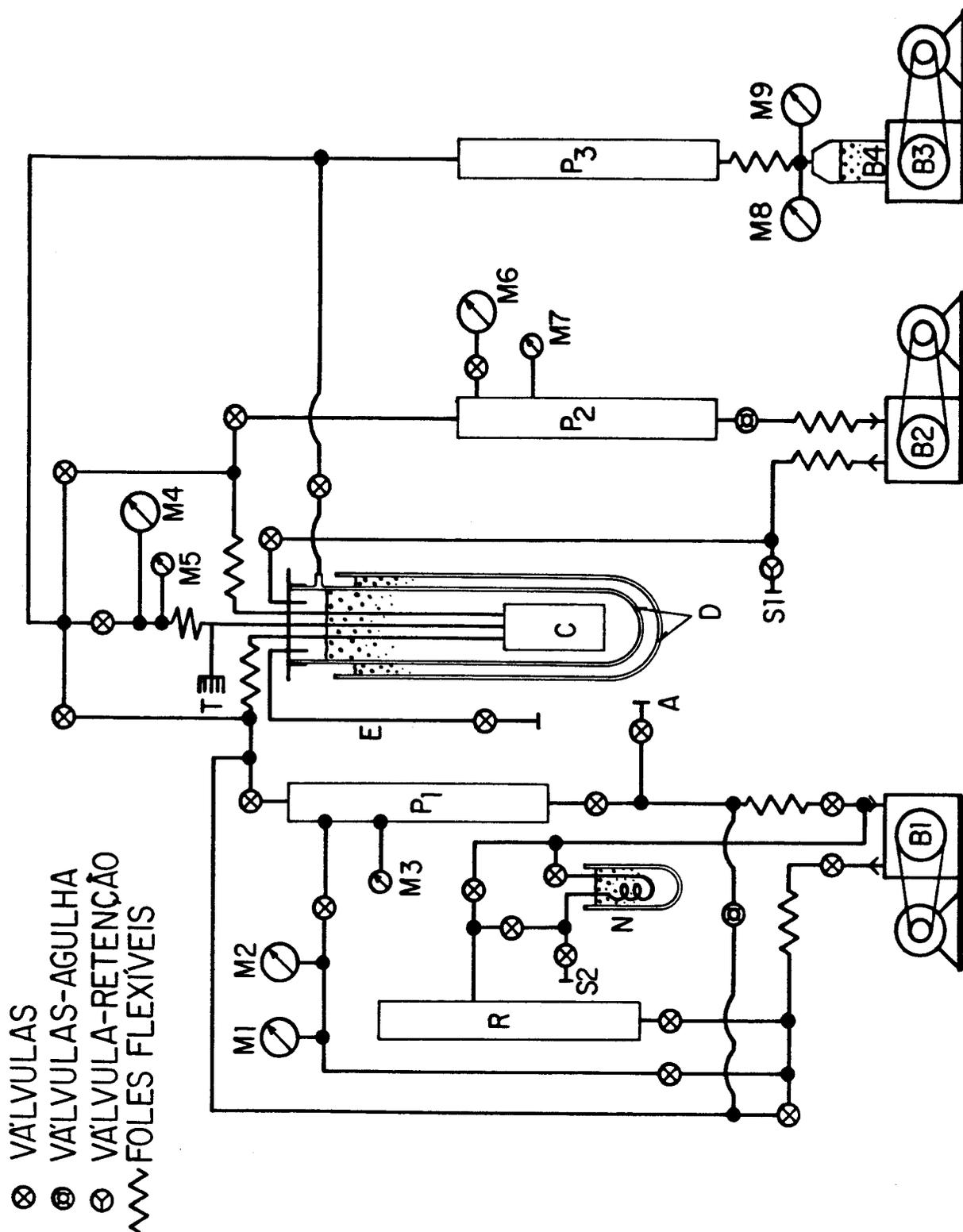


Figura 3.5 - Esquema do conjunto periférico de gases e de vácuo do calorímetro: A - Admissão de gás He^3 ; B₁, B₂, B₃ - Bombas rotativas; B₄ - Bomba difusora; C - Calorímetro; D - Tubos Dewar; E - Tubo de transferência de hélio líquido; M₁, ..., M₇ - Medidores de pressão; N - Purga de He^3 ; P₁, P₂, P₃ - Reservatórios de pressão; R - Reservatório de He^3 ; S₁ - Saída de He^4 ; S₂ - Saída da purga de He^3 ; T - Terminal de cabos elétricos.

bomba rotativa e do Dewar de hélio líquido são conectadas à linha de recuperação de gás hélio, por S1. O sistema de armazenamento e de bombeio de He^3 é composto pelo reservatório de He^3 gasoso (R), pela bomba rotativa (B1) (Pfeiffer Duo 030A), de alta-vazão ($30 \text{ m}^3/\text{h}$), pelo reservatório de pressão (P1), pelos medidores de pressão M1 (5 a 800 mm de Hg), M2 (0,1 a 20mm de Hg) e M3 (10^{-3} a 1mm de Hg). As operações de carga (e de descarga) do gás He^3 contido no reservatório são feitas através de (A). A pressão do gás He^3 , no reservatório (R), é mantida menor do que 760mm de Hg, de modo a minimizar o processo de fuga de He^3 , por vazamentos. Pelo monitoramento da pressão no reservatório de He^3 é possível detectar a existência de vazamento de gases para dentro do mesmo. Neste caso, realiza-se a operação de limpeza do gás He^3 , utilizando-se a purga (N), que consiste em um reservatório contendo carvão ativado, pelo qual circula o gás contaminado, mantido o reservatório à temperatura de nitrogênio líquido. Completada a limpeza do gás He^3 , procede-se a descontaminação do carvão ativado por processo de bombeamento (com bomba auxiliar), pela saída S2. Para dar início ao processo de liquefação do gás He^3 (que ocorre dentro do calorímetro, no liquefator (F, fig. 3.3), é suficiente a abertura das válvulas que comunicam o reservatório (R) ao calorímetro. Pelo monitoramento da pressão de He^3 no reservatório (R) pode-se acompanhar o processo de liquefação. Completado este, inicia-se o processo de abaixamento da temperatura do He^3 contido no reservatório de He^3 líquido (K, fig. 3.3), mediante bombeio. A bomba rotativa B1 é acionada, podendo-se acompanhar o retorno do gás He^3 pela leitura da pressão do gás no reservatório (R), em M1. Atingida a tem

peratura desejada, limita-se a vazão de bomba em valor tal que compense as entradas parasitas de calor no calorímetro, mantendo constante a temperatura do reservatório de He³ líquido.

3.5 Sistema elétrico e equipamento eletrônico

Na fig. 3.6 pode-se observar o diagrama em blocos do equipamento eletrônico do calorímetro, bem como o esquema das ligações elétricas existentes. Do porta-amostra até a régua de terminais I, as ligações elétricas dentro do calorímetro são feitas em fio de manganina, de pequeno diâmetro ($\phi = 0.064\text{mm}$), de modo a minimizar as entradas parasitas de calor, por condução; as ligações seguem em fio de cobre ($\phi = 0,08\text{mm}$) até o conector T, fig. 3.5. Do conector T até os aparelhos eletrônicos, as ligações elétricas são feitas por cabos coaxiais, cuja malha é adequadamente aterrada, para minimizar a entrada de sinais espúrios, por indução. O equipamento eletrônico utilizado se distribui em três circuitos independentes (ver fig. 3.6), que cumprem as seguintes funções: a) injeção de pulso térmico no porta-amostra; b) medida da temperatura do porta-amostra; c) controle da temperatura do reservatório de He³ e da blindagem.

A injeção de pulsos térmicos é feita via aquecedor do porta-amostra (F, fig. 3.4), cuja resistência R ($R \approx 160 \Omega$) é construída em fio Evanohm ($\phi = 0,08\text{mm}$). Para gerar os pulsos utiliza-se uma fonte de corrente DC, de estabilidade térmica de 200 ppm/°C e de ruído eletrônico menor do que $1:10^7$. Para a

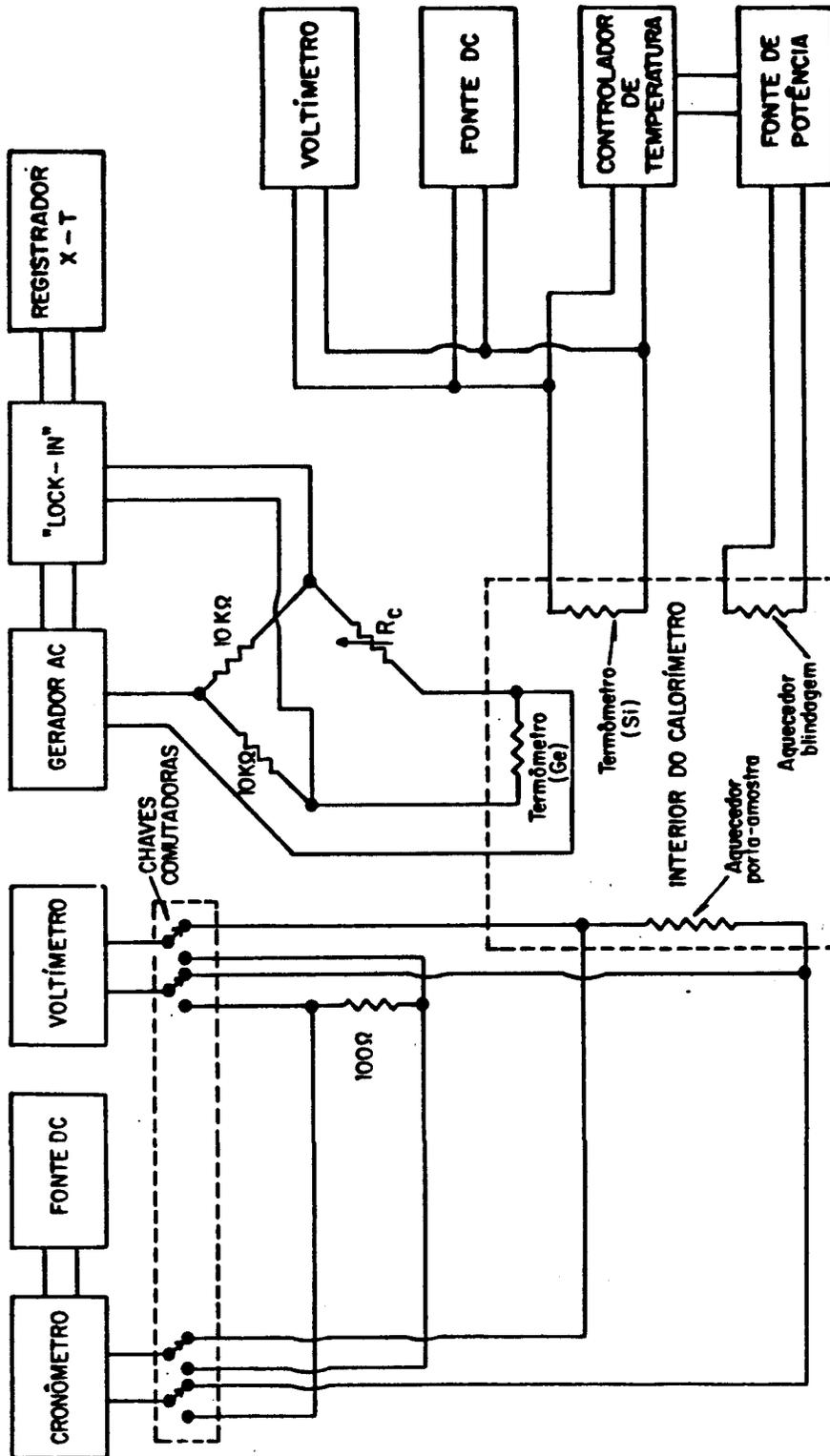


Figura 3.6 - Esquema de ligações elétricas e diagramas em blocos do equipamento eletrônico de medidas e de saída de dados.

determinação da energia térmica em cada pulso:

$$\Delta Q = C(T) \cdot \Delta T = V \cdot I \cdot \Delta t \quad (3.6)$$

São utilizados um voltímetro digital de 6 1/2 dígitos (HP-3456 A) e um cronômetro digital de 10^{-2} segundos de resolução. O valor da corrente I é obtido via leitura da ddp V_I , estabelecida sobre uma resistência padrão secundário R_O ($R_O = 100 \Omega$), instalada em circuito auxiliar. Para a determinação da corrente ($I = V_I/R_O$), aciona-se o circuito auxiliar por meio das chaves comutadoras assinaladas no circuito de potência, fig. 3.6. O valor da corrente I é mantido inalterado durante cinco a dez pulsos térmicos sucessivos. Utiliza-se a técnica de quatro-pontos (dois bornes de corrente e dois bornes de tensão) tanto na determinação de V_I , quanto na de V . A ddp V se estabelece pela passagem da corrente I sobre a resistência R do aquecedor do porta-amostra; as medidas de V e V_I são feitas pelo voltímetro digital. Para a medida do tempo de duração de cada pulso (Δt), utiliza-se um cronômetro digital, cujo acionamento (conta-para) é simultâneo ao da corrente I , geradora do pulso. O tempo de duração não é mantido constante para todos os pulsos, mas seu valor é limitado entre dois e quatro segundos.

A determinação da temperatura do porta-amostra é feita pela medida da resistência de um sensor de germânio (E, fig.3.4) fabricado e calibrado de 1,5 a 15 K pela Scientific Instruments, Inc. (ver apêndice A). Esta medida é feita pela técnica AC, utilizando uma ponte Kelvin (ver fig. 3.6), um gerador de tensão senoidal, um amplificador sensitivo à fase(lock-in) Stanford Research

Systems - SR 530) e um registrador gráfico X-t. Num dos braços da ponte está instalado o sensor de germânio (ver fig. 3.6). No outro braço da ponte existe uma caixa de resistências decádicas, (General Radio-1433 F) que permite efetuar leituras com passo mínimo de $0,1 \Omega$, desde zero até $100 \text{ k}\Omega$. O gerador de tensão senoidal alimenta o circuito da ponte, permitindo selecionar frequência e amplitude de sinal. A frequência de trabalho (97 Hz) é escolhida fora das condições de ressonância da frequência da rede de alimentação (60 Hz). A amplitude pico-a-pico do sinal é mantida menor do que 20 mV, de modo a não ultrapassar o valor utilizado na calibração do sensor (20 mV). Para determinar o valor da resistência elétrica do sensor de germânio, $R(T)$, correspondente à temperatura T, basta ajustar convenientemente a leitura da resistência da caixa ôhmica, R_c , de modo a obter sinal de saída nulo do amplificador sensitivo à fase. Nesta situação a ponte está balanceada, com $R_c = R(T)$. O sinal de saída analógico do amplificador sensitivo à fase é injetado no registrador gráfico X-t, o que permite obter a resposta térmica do sistema porta-amostra mais amostra, quando da entrega de um pulso térmico ΔQ (ver fig. 3.7).

O controle da temperatura do reservatório de He^3 e da blindagem (K e O, fig. 3.3) é feito via aquecedor da blindagem,^(L) cuja resistência R ($\approx 635 \Omega$) é construída em fios Evanohm ($\phi = 0,127 \text{ mm}$). Para o monitoramento e controle da temperatura do porta-amostra utiliza-se um sensor térmico de silício (semicondutor), instalado sobre o reservatório de He^3 (J, fig. 3.3), alimentado pela fonte de corrente DC ($I_{\text{Si}} = 10 \mu\text{A}$). A ddp estabele

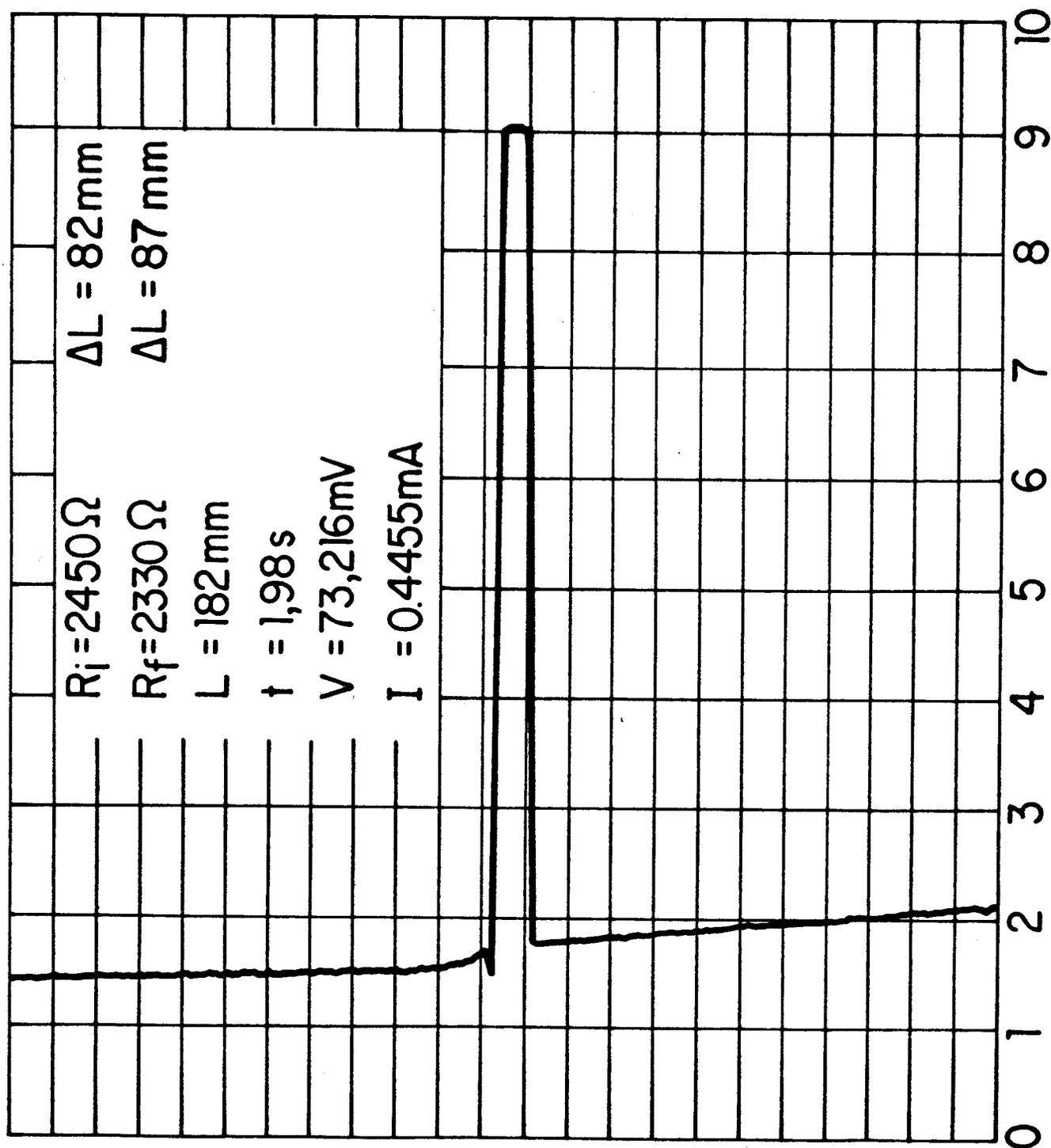


Figura 3.7 - Pulso térmico tal como obtido no registorador gráfico X-t.

cida pela passagem desta corrente sobre o sensor é medida por um voltímetro digital de 4 1/2 dígitos (Keithley - 195A) - (ver fig. 3.6). Esta ddp é entregue ao controlador de temperatura, que a compara com o valor da ddp correspondente à temperatura desejada e aciona, convenientemente, a fonte de potência do aquecedor. Os esquemas completos dos circuitos elétricos estão detalhados no apêndice B.

3.6 Utilização do calorímetro: operações

Conforme já referido, o calorímetro aqui descrito pode utilizar amostras de massa entre 2 e 5g, cuja forma seja compatível com a geometria do porta-amostra.

Instalado o corpo de prova no porta-amostra e completadas as operações de fechamento do calorímetro, procedem-se os testes de funcionamento do mesmo. Verifica-se, primeiramente, a operacionalidade de todos os circuitos elétricos, bem como da aparelhagem eletrônica envolvida. Realiza-se, então, o teste de alto-vácuo, após o qual pode ser dado início à operação de degaseificação do calorímetro. Esta operação é feita mediante bombeamento a quente do calorímetro ($\sim 45^\circ\text{C}$), durante cerca de 8 horas. Concluída a degaseificação pode-se iniciar a primeira etapa de resfriamento, instalando o Dewar interno (para hélio líquido) e carregando-o com nitrogênio líquido. Após cerca de 15 horas, o porta-amostra entra em equilíbrio térmico com o meio (77,3 K). Retira-se, então, o volume de nitrogênio líquido ain-

da existente no Dewar interno e a seguir instala-se o Dewar externo e procede-se o seu carregamento com nitrogênio líquido. Inicia-se, então, a segunda etapa de resfriamento, pela conexão, via tubo de transferência, do reservatório móvel de hélio líquido ao Dewar interno do calorímetro. Esta primeira operação de transferência é a mais prolongada (~ 30 min), e a que envolve maior volume de hélio líquido (~ 5 l). Concluída a transferência, dá-se início ao processo de liquefação do gás He^4 proveniente do reservatório R, fig. 3.5, pelo bombeio de hélio líquido contido no liquefator F, fig. 3.3. Este processo se completa em cerca de 30 min., com a liquefação total do gás disponível, que se deposita no reservatório de He^3 (K, fig. 3.3) à temperatura de equilíbrio de $\sim 2,6$ K. Durante o processo de liquefação acima descrito são gastos, aproximadamente, dois litros de hélio líquido (do Dewar interno). Para compensar esta perda procede-se, então, à segunda transferência de hélio líquido. O tempo de duração desta operação é de cerca de cinco minutos. Procede-se, então, à terceira e última etapa de resfriamento, pelo bombeamento do líquido contido no reservatório de He^3 , que assim é resfriado de $\sim 2,6$ a $\sim 1,45$ K, em cerca de 15 min. Pode-se, agora, iniciar o processo de medida do calor específico, mantendo-se ainda sob bombeio o hélio líquido contido no reservatório de He^3 , na vazão adequada a compensar as entradas parasitas de calor no calorímetro. Todo o equipamento eletrônico relativo ao sensoriamento térmico da blindagem, à medida da temperatura do porta-amostra e à injeção de pulso térmico no calorímetro é ligado já no início da segunda etapa de resfriamento. O amplificador sensitivo à fase ("lock-in") é colocado na configuração de

sensibilidade de $300 \mu\text{V}$. Este valor é adequado para a medida de variações de temperatura menores do que 1 mK , para $T \leq 2 \text{ K}$. Como a sensibilidade do sensor de Ge diminui com o aumento da temperatura (ver fig. A.1), deve-se aumentar a sensibilidade do amplificador sensitivo a fase, de modo a compensar o efeito do sensor. Assim, para $T \approx 10 \text{ K}$ trabalha-se com a sensibilidade de $20 \mu\text{V}$, no "lock-in". O ajuste do tempo de integração deste aparelho é mantido em $0,3 \text{ s}$. O registro gráfico da saída do amplificador sensitivo à fase é acionado após a conclusão da última etapa de resfriamento do calorímetro. Inicia-se, então, a injeção de pulsos de calor ΔQ no porta-amostra, cuja resposta térmica ΔT é colhida pelo registrador gráfico X-t (fig. 3.7). São observados limites mínimos e máximos para o tempo de duração Δt dos pulsos ($2 \leq \Delta t \leq 4 \text{ s}$) e seus respectivos abalos térmicos ΔT ($0,02T \leq \Delta T \leq 0,03T$). Para manter o abalo térmico dentro dos limites ajusta-se, periodicamente, o valor da corrente I , da fonte geradora do pulso. A medida que a temperatura do porta-amostra se eleva, pela injeção sucessiva de pulsos de calor, aumenta o fluxo de calor parasita do porta-amostra para o reservatório de He^3 . Este fluxo é observado no registrador X-t sob a forma de uma rampa de resfriamento do porta-amostra. Corrige-se, periodicamente, este efeito, elevando-se a temperatura do reservatório de He^3 . Esta correção é feita, até 2 K , pela diminuição da vazão de bombeio de He^3 . Acima de 2 K utiliza-se o regulador de temperatura da blindagem térmica (que é acoplada termicamente ao reservatório de He^3). O tempo gasto neste aquecimento é, em média, de quatro minutos. O registro gráfico das rampas acima referidas, antes e após cada pulso (fig. 3.7), permite corrigir as

leituras das temperaturas inicial e final, da influência das trocas parasitas de calor entre o porta-amostra e a blindagem. O intervalo de tempo entre dois pulsos sucessivos é, em média, de 6 minutos.

Os tempos de operação típicos do calorímetro aqui descritos, são, pois:

1. Instalação da amostra, fechamento do calorímetro e realização de testes de funcionamento: 2h
2. Desgaseificação a quente: 8h
3. Primeira etapa de resfriamento (até 77,3 K): 15h
4. Segunda etapa de resfriamento (até 2,6 K): 2h
5. Terceira etapa de resfriamento (até 1,45 K): 0,5h
6. Medida de 80 pulsos térmicos (1,5 a 10 K): 8h

Entre a instalação de uma amostra no calorímetro e o término da medida de seu calor específico decorre, em geral, cerca de 40 horas. O tempo efetivo de operações, envolvendo a atividade de duas pessoas junto ao calorímetro é de cerca de 12 horas.

O tratamento dos dados experimentais envolve, numa primeira etapa, a obtenção dos valores dos abalos térmicos ΔT , correspondentes aos pulsos de calor ΔQ , a partir do registro gráfico X-t. Esta operação gráfica está descrita em 3.2.3 e é bastante trabalhosa e dela deriva o maior erro de avaliação do calor específico ($\pm 2\%$). Os dados relativos aos pulsos de calor

$\Delta Q = V.I. \Delta t$, são todos obtidos a partir de leitura dos instrumentos de medida. A precisão destas medidas é melhor do que 0,5%. Numa segunda etapa, todos os dados são processados por um microcomputador UNITRON (modelo Apple II), cujo programa tem acesso a todas as informações relativas à curva de calibração do sensor térmico e do porta-amostra. Os dados, assim processados, são obtidos na forma tabelar e gráfica, via equipamento periférico adequado.

3.7 Medidas do desempenho do calorímetro

Foram realizadas duas medidas básicas para avaliar o desempenho técnico do calorímetro. A primeira constitui-se na determinação do tempo de relaxação τ , do porta-amostra. Este tempo rege a evolução temporal da temperatura do porta-amostra, $T(t)$, na busca do equilíbrio térmico com a blindagem, após a injeção de um pulso térmico.

$$T(t) = T_0 + \Delta T e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.7)$$

onde T_0 é a temperatura do reservatório de He^3 e da blindagem a ele acoplada termicamente. A determinação do tempo de relaxação do calorímetro foi efetuada à temperatura $T_0 = 4,2 \text{ K}$. O valor obtido para τ foi de 2.700 s. Comparado com o valor do tempo de duração, Δt , de um pulso térmico, ($\Delta t \approx 3\text{s}$), observa-se que este calorímetro satisfaz plenamente a condição de adiabaticidade: $\Delta t \ll \tau$.

A segunda avaliação do desempenho do calorímetro é a mais abrangente, pois diz respeito a sua resposta global. Trata-se da medida do calor específico de uma amostra de cobre, metal adotado internacionalmente como padrão para a calorimetria a baixas temperaturas [10]. O calor específico do cobre foi estudado por um grande número de pesquisadores, sendo sua funcionalidade, até $T = 6K$, descrita por:

$$C(T) = \gamma T + \beta T^3 \quad (3.8)$$

O termo linear corresponde ao calor específico eletrônico; o termo cúbico descreve o calor específico da rede (fonons) e a partir do coeficiente β determina-se o valor da temperatura de Debye.

Para a determinação do calor específico do cobre utilizou-se uma amostra de elevado teor de pureza (99,99%; Alfa-Ventron, USA), com massa de 4,622g. A medida foi realizada na faixa de temperatura compreendida entre 1,5 e 10 K. Na fig. 3.8, apresenta-se o gráfico relativo aos valores de $C(T)/T$, em função de T^2 . Conforme pode-se facilmente concluir da relação (4), este gráfico deve corresponder ao de uma reta que corta o eixo das ordenadas em γ e cujo coeficiente angular é dado por β . Na tabela 3.1 apresenta-se valores do coeficiente do calor específico eletrônico, γ , e da temperatura de Debye, θ_D , obtidos com o calorímetro aqui descrito e extraídos da literatura, para comparação. O erro experimental na determinação de γ e θ_D deriva, quase integralmente, da determinação gráfica das correções

das temperaturas inicial e final de cada pulso.

Tabela 3.1 - Coeficiente do calor específico eletrônico (γ) e temperatura de Debye (θ_D), do cobre.

Referência	γ (mJ/K ² mol)	θ_D (K)
este trabalho	0.696 \pm 0.002	339 \pm 5
(11)	0.688 \pm 0.002	343.8 \pm 0.5
(12)	0.691 \pm 0.006	342 \pm 2
(13)	0.696 \pm 0.005	344 \pm 2
(14)	0.695	343

Deve-se referir, finalmente, que a medida da capacidade calorífica de uma amostra, $C_A(T)$, é sempre feita de maneira indireta, ou seja, a capacidade calorífica total medida, $C_{TOT}(T)$, refere-se ao conjunto amostra mais porta-amostra. É, pois, indispensável conhecer a capacidade calorífica do porta-amostra, $C_{PA}(T)$, expressa em forma polinomial (como função contínua de T) para determinar $C_A(T)$:

$$C_A(T) = C_{TOT}(T) - C_{PA}(T) \quad (3.9)$$

A capacidade térmica do porta-amostra foi medida entre 1,5 e 10 K, num total de 78 pontos experimentais. A curva pontilhada

assim obtida ajustou-se, por mínimos quadrados, um polinômio de potências ímpares em T:

$$C(T) = \sum_{i=1}^n A_i T^{2i-1} \quad (3.10)$$

obtendo-se o melhor ajuste para $n = 8$. Apenas três pontos experimentais apresentaram desvio percentual maior do que três vezes o desvio percentual médio calculado. Eliminados estes três pontos, realizou-se um segundo ajuste polinomial que apresentou desvio percentual médio de 0,5%, não havendo necessidade de nova eliminação de pontos experimentais. O gráfico dos pontos experimentais e do polinômio, relativos ao ajuste final, está apresentado na figura 3.9.

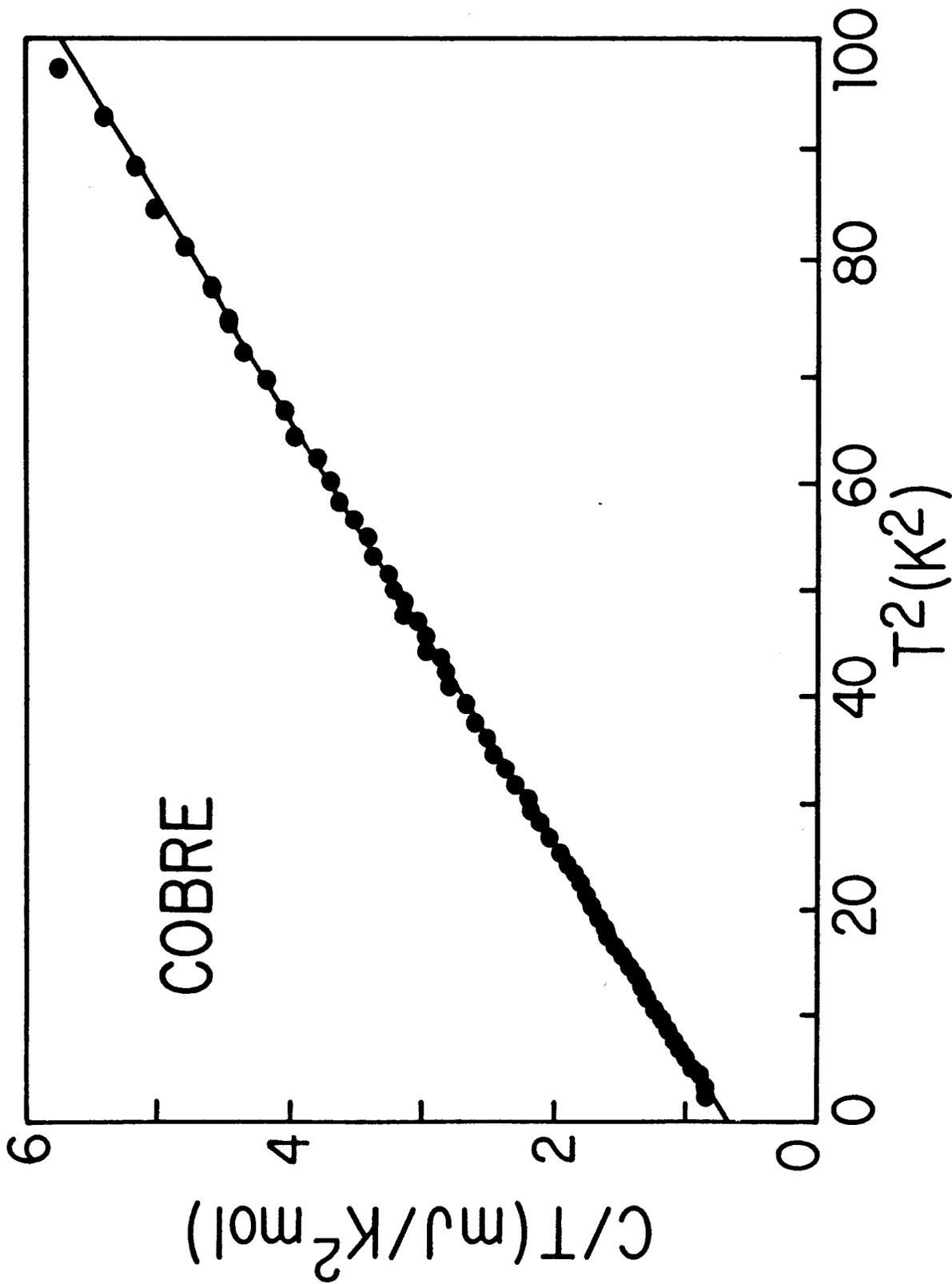


Figura 3.8 - Gráfico de C/T em função de T^2 , para uma amostra de cobre: pontos experimentais (●) e ajuste por mínimos quadrados de $C/T = \gamma + \beta T^2$ (—).

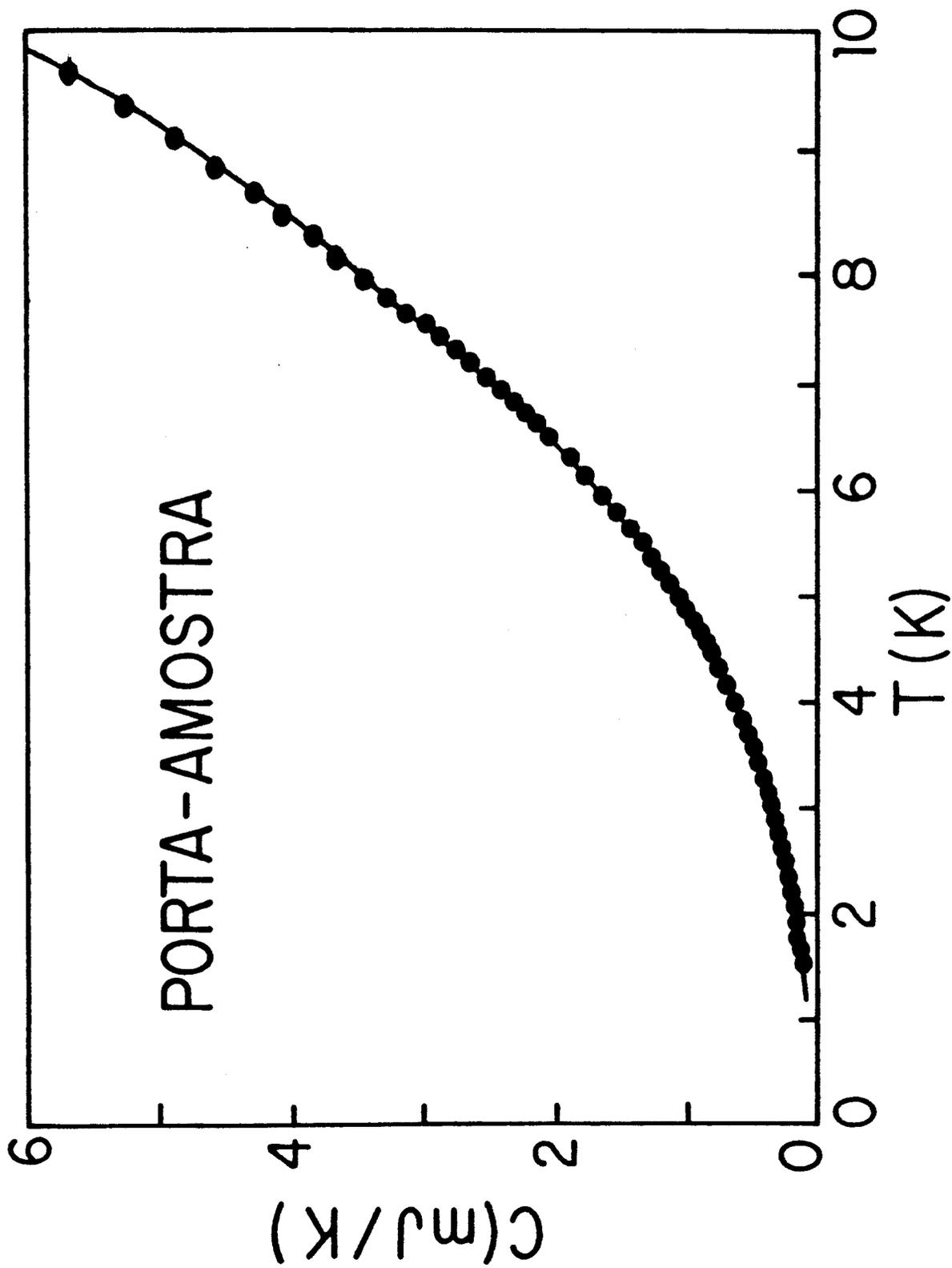


Figura 3.9 - Gráfico da capacidade calorífica do porta-amostra: pontos experimentais (●) e ajuste polinomial (—).

IV AS LIGAS DE HEUSLER

4.1 Introdução

As ligas de Heusler são compostos intermetálicos ternários com fórmula estequiométrica X_2YZ , onde X é um metal nobre ou de transição, Y geralmente é Mn e Z um metal sp. Com tratamento térmico adequado, as ligas de Heusler cristalizam na estrutura cúbica $L2_1$ (fig. 4.1).

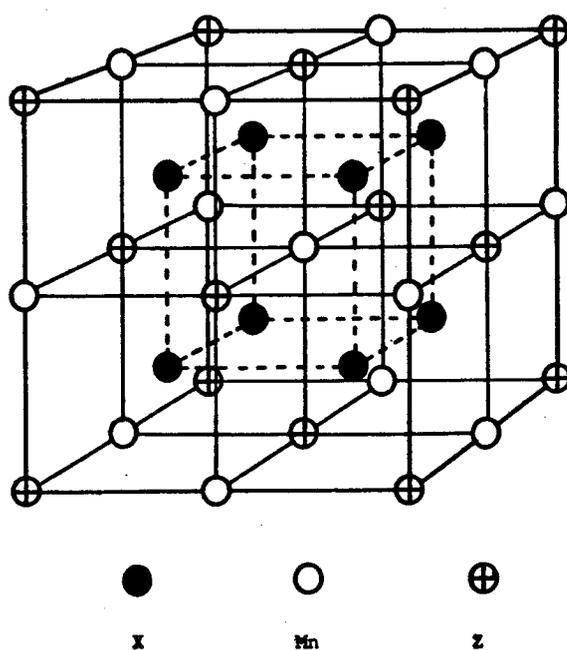


Fig. 4.1 - A estrutura Heusler $L2_1$.

É comum classificar as ligas de Heusler de acordo com o elemento majoritário (elemento X na configuração X_2YZ). Assim procedendo teremos as séries: Ni, Cu, Pd, Pt, etc. A combinação dos elementos químicos de acordo com a tabela 4.1 permite a obtenção de uma grande variedade de ligas. O fato de possuírem a mesma estrutura cristalina torna interessante a comparação dos resultados experimentais entre diferentes ligas, uma vez que as propriedades eletrônicas, as constantes elásticas e as interações magnéticas variam bastante, de acordo com os elementos químicos empregados na confecção das mesmas.

Ao longo do tempo, o número das ligas de Heusler vem aumentando com a descoberta de novas ligas; entre as mais recentes são particularmente interessantes as ligas contendo elementos terras-raras (TR), tais como: Au_2 TR In [15], Ag_2 TR In [16], Cu_2 TR In [17], Pd_2 y Sn [18].

Algumas destas ligas apresentam propriedades supercondutoras, observando-se, também, a existência de férmions pesados em baixas temperaturas.

Tabela 4.1 - Ocupação dos sítios em ligas de Heusler conhecidas

	Y					X			Z					
	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA		
1														
2									B	C	N	O		
3									Al	Si	P	S		
4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
5	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
6	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po

4.2 Identificação da estrutura

O interesse pelas ligas de Heusler surgiu em 1903 quando Heusler descobriu que era possível confeccionar ligas ferromagnéticas a partir de elementos não ferromagnéticos. As primeiras ligas ferromagnéticas obtidas por Heusler possuíam Cu - Mn e um terceiro elemento; alumínio, arsênico, antimônio, bismuto, boro ou estanho.

A partir de então seguiram estudos das propriedades magnéticas (Starck e Haupt, Ross e Gray) e estrutura cristalina (Young, Levi, Harang, Elis Persson, Potter). O trabalho mais importante para a identificação definitiva da estrutura Heusler foi, sem dúvida, o de Bradley e Rodgers. O objetivo do trabalho era determinar as posições dos átomos de manganês e relacionar a estrutura da liga Cu_2MnAl com suas propriedades magnéticas. Concluíram que as propriedades magnéticas dependem do tratamen-

to térmico empregado e concluíram também que os 16 átomos que formam a célula unitária correspondem a 4 estruturas cúbicas de face centrada interpenetrantes.

A desordem aleatória envolvendo os átomos do tipo Y e Z é conhecida como do tipo B2. Se por outro lado a desordem envolver átomos do tipo X e Z ou X e Y, ela é dita do tipo A2.

4.3 Propriedades magnéticas

A grande maioria das ligas de Heusler apresentam caráter ferromagnético e esta característica está diretamente relacionada com o ordenamento químico. Sabe-se, através de medidas por difração de neutrons que as ligas contendo Mn no sítio Y apresentam momento magnético localizado neste sítio de $\sim 4 \mu_B$. As ligas contendo Co no sítio X apresentam, também neste sítio, momento magnético localizado, de aproximadamente $1 \mu_B$.

Ligas contendo elementos do mesmo sub-grupo A da tabela periódica tendem a formar estruturas químicas e magnéticas similares.

Em particular, as ligas contendo elementos IVA são altamente ordenadas na estrutura $L2_1$ e são ferromagnéticas, enquanto que ligas contendo elementos IIIA tendem a se desordenarem e são algumas vezes antiferromagnéticas. Trabalhos envolvendo estudos do ordenamento magnético por difração de neutrons

foram feitos por Webster [19 - 27]. Para entender o ferromagnetismo destas ligas tem-se que responder basicamente a duas questões: a) Por que e como os átomos de Mn apresentam momento magnético localizado?; b) Como acontece o alinhamento destes momentos magnéticos?

Várias tentativas foram feitas no sentido de explicar o ferromagnetismo destas ligas, mas ainda não se tem uma resposta definitiva para estas questões.

O manganês, sendo um elemento de transição, possui camadas eletrônicas internas não preenchidas e, conseqüentemente, os elétrons 3d apresentam spin resultante não nulo. Numa visão simplificada pode-se supor que mesmo no estado cristalino os átomos de Mn continuem apresentando um momento magnético "localizado".

O fato das distâncias interatômicas Mn - Mn serem grandes ($\sim 4\text{Å}$), exclui a possibilidade de acoplamento direto das funções de onda destes elétrons "localizados". Em razão disto, o ferromagnetismo destas ligas tem que ser explicado através de interações indiretas entre os íons magnéticos via elétrons de condução (interação s - d). Neste tipo de interação os elétrons de condução (sp) se polarizam devido ao momento magnético localizado (d) e transportam esta informação a outro íon magnético. Como a polarização dos elétrons de condução é do tipo oscilatória, o ordenamento pode ser ferro ou anti-ferromagnético.

4.4 Efeitos hiperfinos

Pela medida de propriedades locais, usando-se o núcleo atômico como sonda, pode-se obter informações sobre os campos elétricos e magnéticos que atuam no volume nuclear, denominados "campos hiperfinos". As técnicas experimentais de ressonância Mössbauer, correlação angular e N.M.R. são as mais usadas nesta área de investigação. São relevantes os trabalhos de revisão [28] e [29], bem como o trabalho desenvolvido no IF-UFRGS, na década de 70, por Schaf [30].

Do ponto de vista teórico podem ser citados os modelos de Caroli e Blandin [31], Daniel e Friedel [32], Jena e Geldart [33] e Glandin e Campbell [34]. Todos os modelos usam a teoria R K K Y ou Friedel-Anderson para explicar os valores e sinais dos campos hiperfinos. Apesar de todos estes esforços não se conseguiu até a presente data uma concordância efetiva dos resultados experimentais com as previsões teóricas.

4.5 Ondas de spin

As propriedades magnéticas dinâmicas das ligas de Heusler foram investigadas por Ishikawa e seu grupo [35-37]. As relações de dispersão das ondas de spin para Cu_2MnAl , Pd_2MnSn e Ni_2MnSn foram observadas por espalhamento de neutrons (figuras 4.2, 4.3 e 4.4). Como pode ser visto na figura 4.5 a relação de dispersão para Cu_2MnAl abaixo de 20 meV é quadrática no

momentum transferido e praticamente isotr pica nas tr s principais dire es do cristal. Os resultados experimentais foram interpretados de acordo com a intera o s-d e o modelo de Anderson.

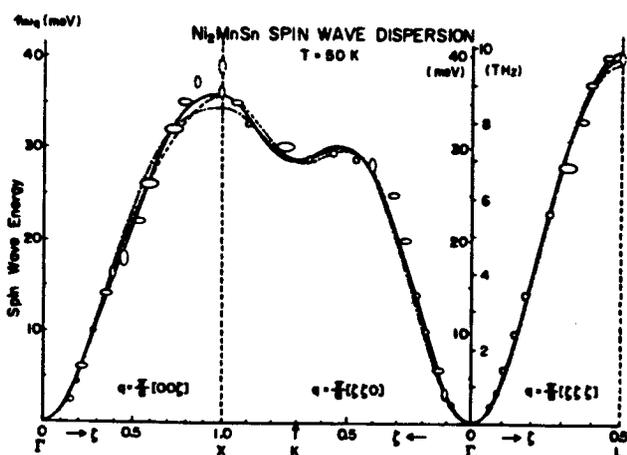


Figura 4.2

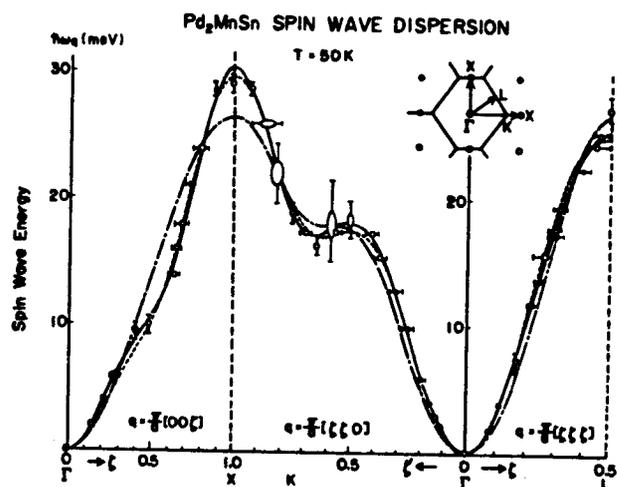


Figura 4.3

Rela es de dispers o de ondas de spins ao longo das dire es $[001]$, $[110]$ e $[111]$ em Ni_2MnSn e Pd_2MnSn medidas a 50 K. (Ishikawa et al [35])

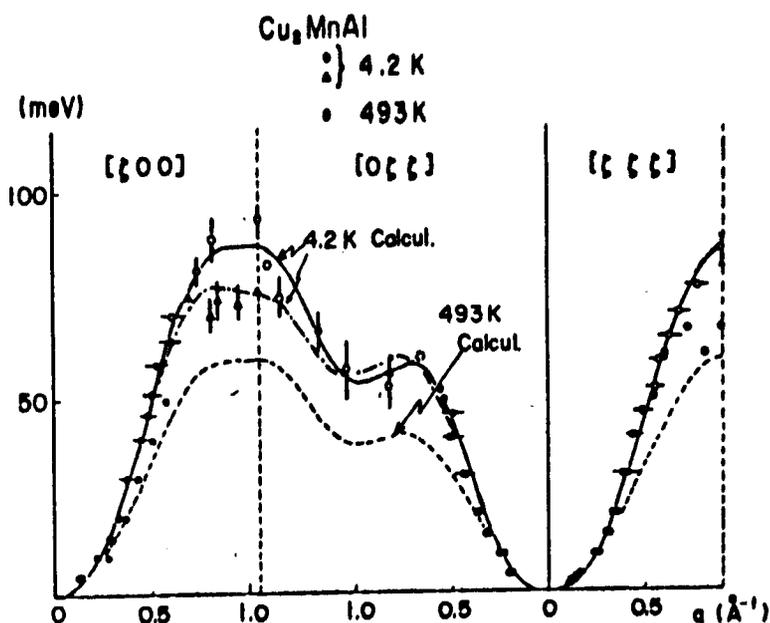


Figura 4.4 - Relações de dispersão de ondas de spins para as três principais direções, à 4K para Cu_2MnAl . (Tajima et all [65]).

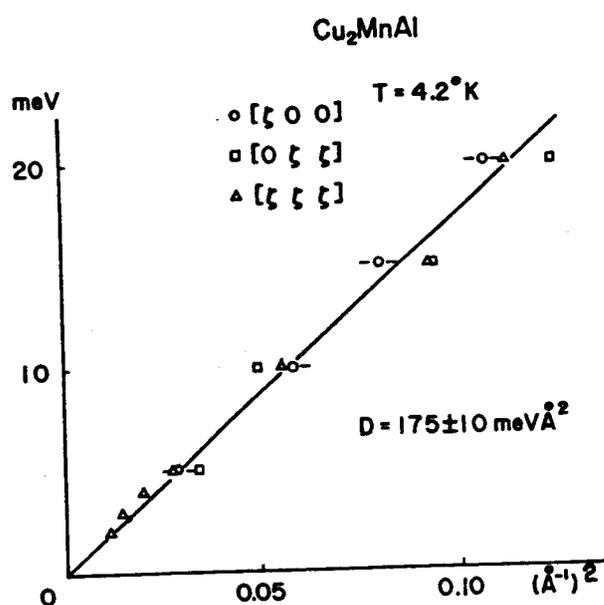


Figura 4.5 - Relações de dispersão para pequenos momenta transferidos. A energia para as ondas de spins está graficada contra q^2 (Tajima et all [65]).

4.6 Estrutura de bandas

Cálculos de estrutura de bandas auto-consistentes foram realizados por Kübler et alii [38], Silva et alii [39]; cálculos não auto consistentes foram publicados por Ishida et alii [40 - 44]. Este autor apresenta seus resultados agrupando as curvas de dispersão $E(k)$ (obtidas para diferentes direções do espaço - k) em dois grupos: para estados eletrônicos com spin \uparrow (majoritários) e estados eletrônicos com spin \downarrow (minoritários). Na figura 4.6 estão representadas estas relações de dispersão para a liga Ni_2MnSn , onde a linha tracejada corresponde ao nível de energia de Fermi. Para os estados eletrônicos de spin majoritário as curvas de dispersão situadas abaixo do nível de Fermi (que se apresentam achatadas, quase paralelas ao eixo horizontal), correspondem às bandas -d do Mn e do Ni. Para os estados eletrônicos de spin minoritário as curvas de dispersão abaixo do nível de Fermi (com andamento achatado, quase paralelo ao eixo horizontal) correspondem às bandas -d dos átomos de Ni, enquanto que as situadas acima do nível de Fermi são devidas às bandas -d dos átomos de Mn. Estas observações explicam, qualitativamente, a ausência de spin localizado nos átomos de Ni e a existência de spin localizado nos átomos de Mn. As figuras 4.6 mostram, ainda, que as bandas de energia ao nível de Fermi apresentam a forma semelhante a de bandas -s.

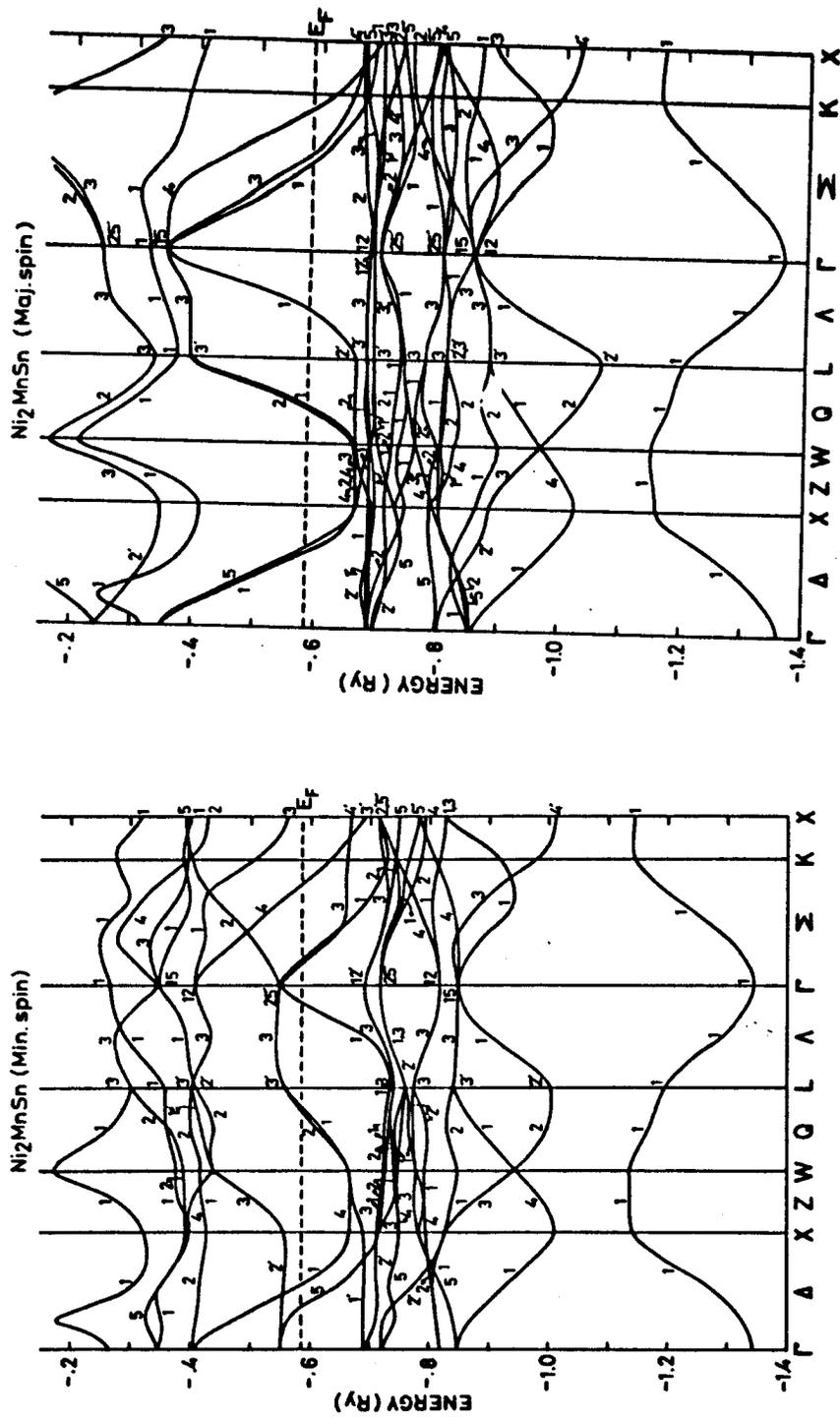


Figura 4.6 - Bandas de energia de spins majoritários e minoritários para Ni_2MnSn .

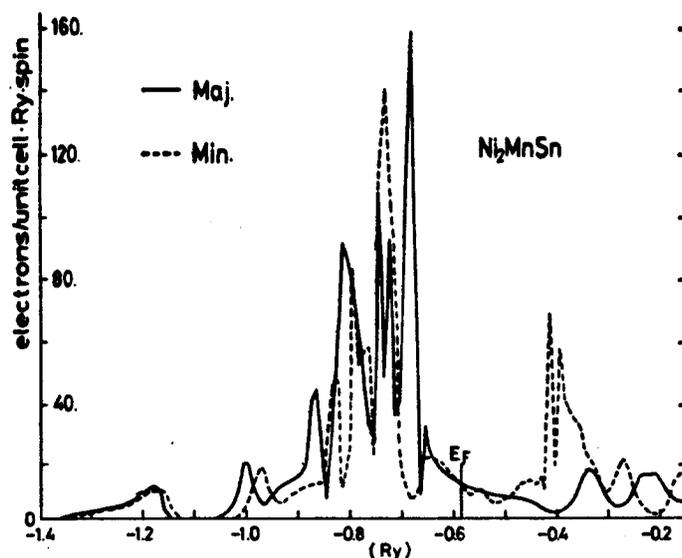


Figura 4.7 - Densidade de estados para os elétrons de spins majoritários e minoritários na liga Ni_2MnSn .

4.7 Resistividade elétrica

Entre os trabalhos publicados sobre ligas de Heusler, muito poucos envolvem medidas de propriedades de volume ("bulk properties") tais como resistividade elétrica. A grande maioria dos trabalhos publicados sobre medidas de resistividade elétrica em funções da temperatura foram realizados no laboratório de Resistividade do Instituto de Física da UFRGS. Podemos citar como referências os trabalhos de doutoramento de Schreiner [45], Kunzler [46] e os artigos de Hurd [47], McAlister [48]. Como pode ser visto na tabela 4.2, a resistividade elétrica em baixas temperaturas obedece a funcionalidade aT^n , com n assumindo valores entre 2 e 5. Sob o ponto de vista da identificação dos processos de espalhamento, no entanto, somente os casos T^5 são con

clusivos. Esta funcionalidade corresponde ao espalhamento intra-banda - s, elétron-fonon (espalhamento de Bloch-Grüneisen). Já em temperaturas intermediárias, abaixo de T_c , a resistividade elétrica é bem descrita pela expressão $\rho(T) = AT + BT^2$, onde o termo linear é atribuído, predominantemente, ao espalhamento elétron-fonon e o termo quadrático ao espalhamento magnético elétron - desordem de spin (que desaparece para temperaturas maiores que T_c). De uma maneira geral pode-se dizer que ainda não se tem um completo entendimento dos processos de espalhamento eletrônico que comandam o comportamento resistivo das ligas de Heusler, a baixas temperaturas.

Tabela 4.2 - Resistividade elétrica de algumas ligas de Heusler que fazem parte do presente trabalho.

Amostra	ρ_0 ($\mu\Omega\text{cm}$)	$T \leq 10\text{K}$ $\rho_i(T) = aT^n$		$150 \leq T \leq 300\text{K}$ $\rho_i(T) = AT + BT^2$	
		a ($\mu\Omega\text{cmK}^{-n}$)		n	
		$A \times 10^{-2}$ ($\mu\Omega\text{cm/K}$)	$B \times 10^{-4}$ ($\mu\Omega\text{cm/K}^2$)		
Ni_2MnSn	4,84	$1,1 \times 10^{-7}$	4,9	4,46	3,94
Pd_2MnSn	3,02	$1,0 \times 10^{-4}$	2,8	9,20	6,10
Ni_2MnIn	9,30	$1,73 \times 10^{-5}$	2,3	2,71	4,23
Pd_2MnIn	30,26	$5,6 \times 10^{-3}$	1,7	--	--
Ni_2MnSb	61,58	$7,5 \times 10^{-5}$	3,2	10,40	2,73

V MEDIDAS DO CALOR ESPECÍFICO DE LIGAS DE HEUSLER

5.1 Introdução

O estudo das propriedades do transporte eletrônico das ligas de Heusler vem sendo desenvolvido no laboratório de Resistividade do Instituto de Física já há vários anos. As medidas da resistividade elétrica, a baixas temperaturas, evidenciaram a existência de mecanismos de espalhamento cuja amplitude varia bastante, mesmo entre ligas vizinhas (caso das séries Ni_2MnZ e Pd_2MnZ , onde $Z = In, Sn, Sb$). Sob o ponto de vista das propriedades magnéticas o mesmo pode ser observado, sendo um exemplo típico o das ligas de Pd, onde Pd_2MnSn é ferromagnética, sendo sua vizinha, Pd_2MnIn , antiferromagnética. Verifica-se, no entanto, que o estudo sistemático destas ligas ainda está longe de permitir a descrição dos processos microscópicos, responsáveis pelas suas propriedades macroscópicas (propriedades de volume). Em particular, a literatura é quase omissa em relação às medidas do calor específico destes sistemas físicos. Estes fatos motivaram a realização do presente trabalho, já que as informações fornecidas pelas medidas do calor específico a baixas temperaturas (que correspondem a uma "espectroscopia integrada") estão basicamente ligadas aos estados de energia mais baixos de

elétrons, fonons, magnons e dos momentos nucleares, da substância. Assim, pela escolha adequada das ligas em estudo, tem-se a oportunidade de determinar as modificações introduzidas nestes espectros de energia, quando se varia a natureza dos elementos majoritários (X) ou sp (Z), das ligas.

Na tabela 5.1 estão relacionadas as ligas estudadas no presente trabalho, bem como seus parâmetros de rede (a_0), temperaturas críticas (T_c) e momentos magnéticos localizados (μ). Assinala-se o caráter ferromagnético de todas as ligas, à exceção da Pd_2MnIn , que é antiferromagnética, e a peculiaridade da liga Co_2MnSn , em que há dois sítios (Co e Mn) com momentos magnéticos localizados.

5.2 Obtenção das amostras

Com exceção da amostra de Co_2MnSn , todas as demais foram confeccionadas a partir de material já existente. Em alguns casos (Ni_2MnIn , Ni_2MnSn , Ni_2MnSb) foi feita a refusão de pedaços menores de material para a obtenção de amostras com massa suficiente para a medida do calor específico. O procedimento de fabricação das amostras Pd_2MnIn e Pd_2MnSn está detalhado na tese de doutoramento de Schreiner [45], e o das amostras da série do Níquel encontra-se descrito nas dissertações de mestrado de Fraga [49] e Ogiba [50]. As amostras de $\text{Pd}_2\text{Mn(In, Sn)}$ e Cu_2MnSn foram gentilmente cedidas por Wido Schreiner e Julio Kunzler respectivamente.

$\text{Co}_2\text{Mn Sn}$ - A amostra foi obtida através de fusão, em forno a resistência, a partir de elementos químicos com grau de pureza melhor que 99,97% (tabela 5.2). Os componentes, cuja massa foi determinada com precisão melhor que 10^{-4} g, foram colocados em cadinho de alumina e fundidos em vara de quartzo à pressão de aproximadamente 1 atmosfera de argônio. Posteriormente foram feitas duas refusões para garantir uma melhor homogeneidade na liga. A massa total obtida foi de 15 gramas e o controle de perda foi feito pesando-se a amostra após a primeira fusão; observou-se que as perdas ficaram menores do que 0,01%. A amostra foi cortada por serra diamantada.

$\text{Cu}_2\text{Mn Sn}$ - O processo de fabricação desta liga foi dividido em duas etapas. Inicialmente foi feita a fusão da liga Cu_2Mn e posteriormente adicionado Sn. O material foi colocado em cadinho de alumina e fundido à vácuo em uma vara de quartzo. A massa total ficou em 23g e as perdas foram menores do que 0,05%. Posteriormente o material foi refundido para adaptá-lo a geometria do porta-amostra. A amostra foi cortada em serra diamantada.

Das amostras estudadas, $\text{Ni}_2\text{Mn Sn}$ e $\text{Pd}_2\text{Mn Sn}$ são as únicas que possuem a fase Heusler ($L2_1$) em qualquer temperatura. Nestas amostra foi feito um tratamento térmico para diminuir tensões mecânicas internas ("Stress"). Já as demais ligas necessitam tratamento térmico na temperatura da fase $L2_1$ seguido de resfriamento rápido para o aprisionamento desta fase à temperatura ambiente.

Tabela 5.1 - As ligas de Heusler estudadas no presente trabalho e seus parâmetros de rede (a_0), temperaturas críticas (T_C) e momentos magnéticos localizados em sítios de rede (μ).

Amostra	a_0 (Å)	T_C (K)	μ (μ_B)
Co ₂ Mn Sn	6,000	829	3,6 (Mn) 0,75 (Co)
Ni ₂ Mn Sn	6,052	355	4,10 (Mn)
Cu ₂ Mn Sn	6,173	530	4,11 (Mn)
Pd ₂ Mn Sn	6,380	189	4,23 (Mn)
Ni ₂ Mn In	6,070	350	4,40 (Mn)
Pd ₂ Mn In	6,370	(142)	4,30 (Mn)
Ni ₂ Mn Sb	6,000	360	3,30 (Mn)

Tabela 5.2 - Pureza dos elementos químicos utilizados na confecção das amostras Cu₂Mn Sn e Co₂Mn Sn.

Elemento	Pureza (%)
Co	99,99
Cu	99,9
Mn	99,97
Sn	99,9999

Para a realização deste tratamento térmico, a amostra é colocada em vara de quartzo, à vácuo. Esta vara é posicionada verticalmente no interior de um forno a resistência elétrica, cuja temperatura é controlada a $\pm 2^{\circ}\text{C}$. A parte inferior do forno possui um fundo falso abaixo do qual foi colocado um recipiente com óleo à temperatura ambiente. Para a realização do resfriamento rápido, a vara é deslocada verticalmente para dentro do recipiente com óleo e, com um movimento brusco contra o fundo deste recipiente, promove-se a ruptura de sua extremidade inferior, colocando-se a amostra em contato com o óleo à temperatura ambiente. Uma fina camada de material que adere à superfície da amostra é retirada com o auxílio de uma lixa d'água. Na tabela 5.3 estão os tratamentos térmicos realizados de acordo com as referências bibliográficas também indicadas na tabela.

Das ligas tratadas termicamente, $\text{Cu}_2\text{Mn Sn}$ apresenta a peculiaridade de possuir a fase L2_1 a partir de 50°C abaixo de sua temperatura de fusão. Este fato dificulta bastante a obtenção desta liga na fase L2_1 , cada amostra apresentando uma mistura peculiar de outras fases.

Tabela 5.3 - As massas das amostras utilizadas na medida do calor específico e seus tratamentos térmicos

Amostra	Massa (g)	Tratamento térmico	Referências Bibliográficas
Co ₂ Mn Sn	4,5179	48hs à 720°C + resfriamento rápido	25
Ni ₂ Mn Sn	5,1879	48hs à 700°C + resfriamento lento	2, 3, 6
Cu ₂ Mn Sn	3,0586	48hs à 640°C + resfriamento rápido	7, 8
Pd ₂ Mn Sn	3,1968	48hs à 750°C + resfriamento lento	21
Ni ₂ Mn In	5,2689	64hs à 740°C + resfriamento rápido	2, 3, 5
Pd ₂ Mn In	2,7777	48hs à 740°C + resfriamento lento	22
Ni ₂ Mn Sb	4,7286	48hs à 750°C + resfriamento rápido	24

5.3 Resultados experimentais

O equipamento de medida do calor específico, utilizado no presente trabalho está descrito no Cap. III, onde se detalha, também, os processos de obtenção e de tratamento dos dados experimentais.

Todas as medidas foram realizadas na faixa de temperatura compreendida entre 1,5 e 8 K, efetuando-se, em média, 80 pontos de medida, por amostra.

As ligas foram agrupadas em duas seqüências básicas:

$X_2Mn Sn$, onde $X = Co, Ni, Cu, Pd$ e $X_2Mn In$, onde $X = Ni, Pd$.

5.3.1 ● a) AS LIGAS $X_2Mn Sn$ ($X = Co, Ni, Cu, Pd$):

Conforme descrito no Cap. II, a análise gráfica preliminar dos dados experimentais de calor específico é feita considerando-se as curvas $C/T \times T^2$. No caso de metais não magnéticos e sem anomalias Schottky (ver cap. II), estas curvas se reduzem a uma reta:

$$C/T = \gamma + \beta T^2 \qquad F(x) = \gamma + \beta x \qquad (5.1)$$

onde o coeficiente do calor específico eletrônico, γ , está relacionado linearmente com a densidade de estados eletrônicos ao nível de Fermi e o coeficiente do calor específico da rede cristalina, β , é função da temperatura de Debye, θ_D . Naturalmente, a concordância dos dados experimentais com a expressão (5.1) revela o intervalo de temperatura em que é válida a aproximação de Debye.

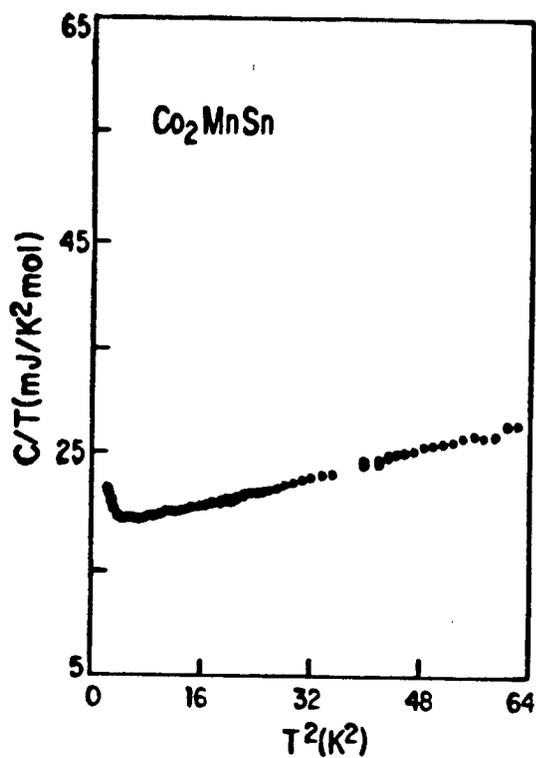


Figura 5.1

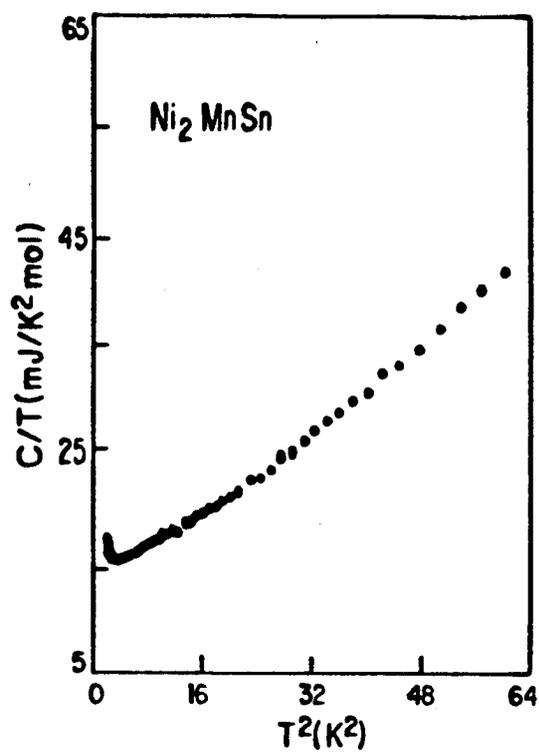


Figura 5.2

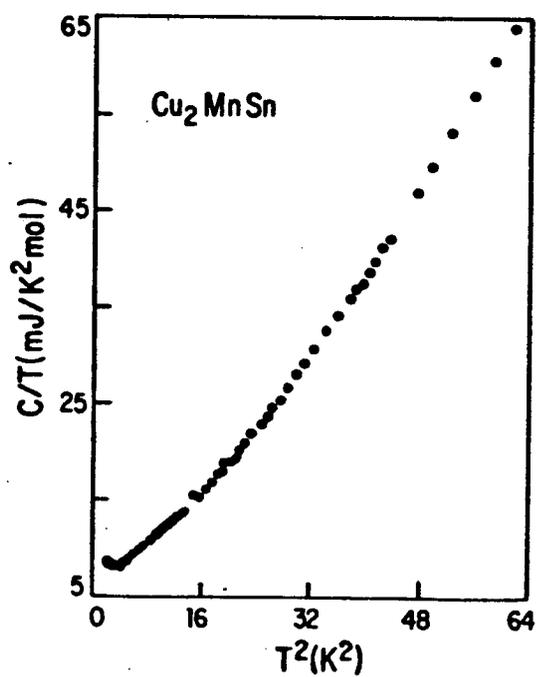


Figura 5.3

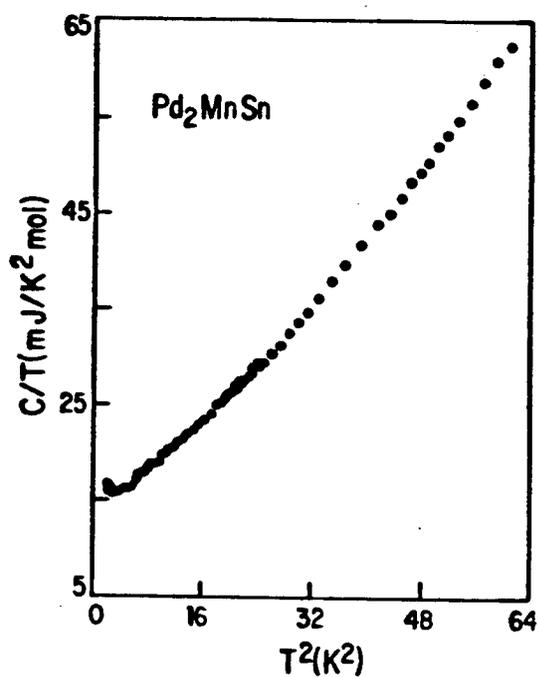


Figura 5.4

Valores de $C/T \times T^2$ correspondentes às ligas Co_2MnSn , Ni_2MnSn , Cu_2MnSn , Pd_2MnSn .

A análise gráfica preliminar, correspondente às amostras do tipo $X_2Mn Sn$ está apresentada nas figuras 5.1 a 5.4, onde pode-se observar, no extremo inferior das curvas, o aparecimento de anomalias Schottky. O trato linear das curvas se estende, aproximadamente, até 4 K.

Procedeu-se, a seguir, a análise numérica dos dados experimentais, restrita à região de validade da aproximação de Debye e levando-se em consideração a anomalia Schottky acima identificada:

$$C(T) = AT^{-2} + \gamma T + \beta T^3 \quad (5.2)$$

Os valores dos coeficientes A , γ e β , bem como as faixas de temperatura em que foram realizados os ajustes do polinômio (5.2) aos pontos experimentais estão contidos na tabela 5.4. Tais ajustes foram feitos pelo método dos mínimos quadrados, utilizando-se um microcomputador UNITRON, modelo Apple II. Na figura 5.5 estão representados os gráficos de $C/T \times T^2$, correspondentes aos pontos experimentais e ao polinômio (5.2), assim redefinido. Pode-se observar, agora, que a parte inferior das curvas (correspondentes às anomalias Schottky), estão bem descritas e que a região linear se estende a temperaturas acima de 4 K.

Das ligas que compõe este trabalho, $Cu_2Mn Sn$ é a única cujo calor específico já havia sido medida por outros pesquisadores. Fenander [52] mediu o calor específico desta liga entre

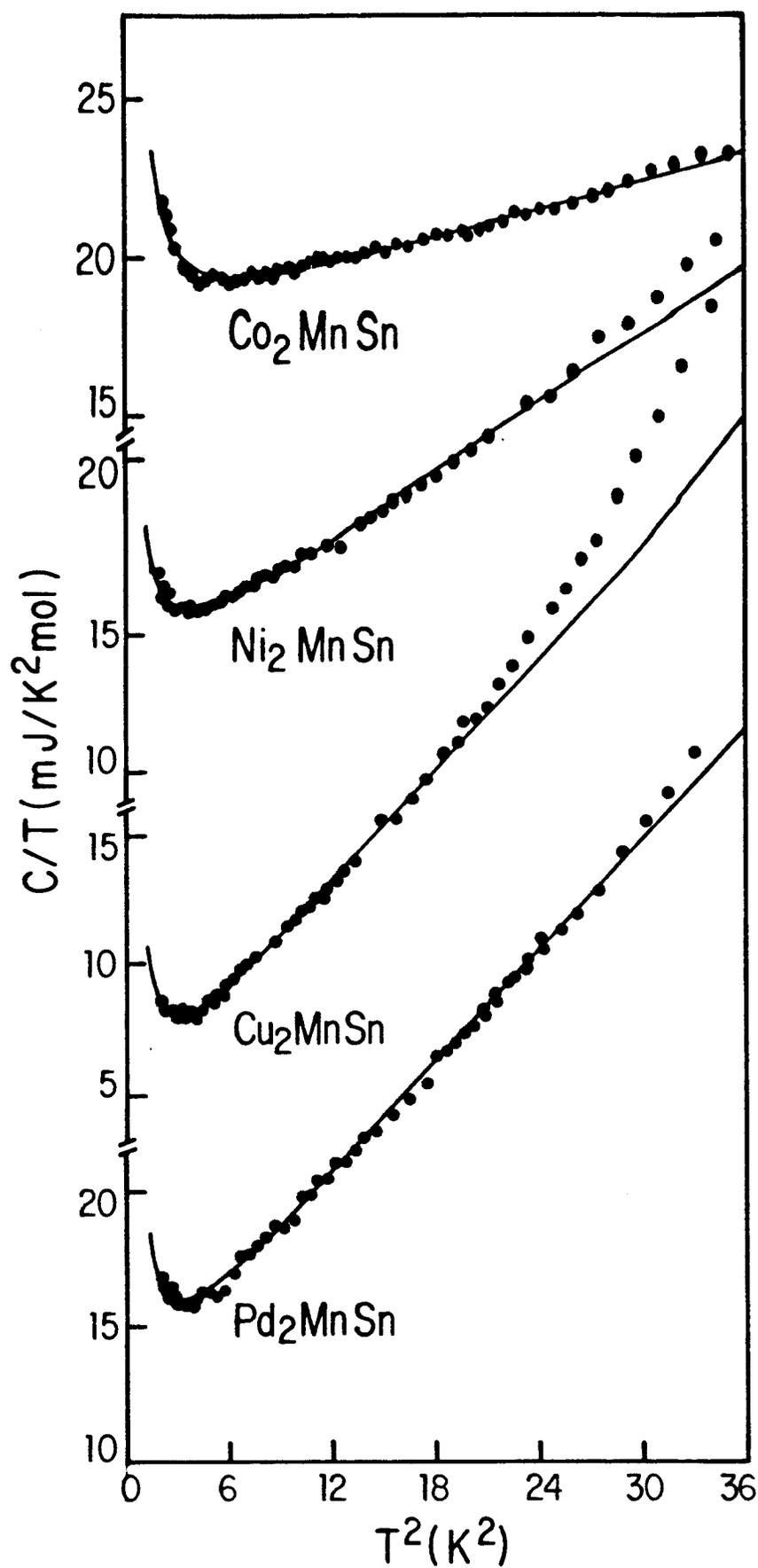


Figura 5.5 - Os valores de C/T relativos aos pontos experimentais: (●) e ao polinômio (5.2): (—).

1,4 e 3,7 K, obtendo os seguintes parâmetros:

$$A = 12,4 \text{ m J K /mol}; \quad \gamma = 8,0 \text{ m J/K}^2 \text{ mol} \quad \text{e} \quad \beta = 0,612 \text{ m J/K}^4 \text{ mol}$$

As discrepâncias entre estes valores e os da tabela 5.4 devem-se, provavelmente, a desordens estruturais provocadas pela necessidade da realização do tratamento térmico em temperatura próxima da fusão da liga.

Para determinar a funcionalidade do mecanismo responsável pelo aumento do calor específico em relação à funcionalidade adotada em (5.2), que ocorre nas ligas Ni₂Mn Sn, Cu₂Mn Sn e Pd₂Mn Sn para $T \geq 4\text{K}$, foram determinadas as diferenças $\Delta C(T)$, definidas por:

$$\Delta C(T) = C_{\text{exp}}(T) - AT^{-2} - \gamma T - \beta T^3 \quad (5.3)$$

Tabela 5.4 - Valores dos coeficientes A, γ e β e as faixas de temperatura consideradas no ajuste do polinômio (5.2) aos pontos experimentais. As temperaturas de Debye (θ_D) foram obtidas a partir de β .

AMOSTRA	A (m J K/mol)	γ (m J/K ² mol)	β^4 (m J/K ⁴ mol)	FAIXA DE TEMPERATURA DO AJUSTE
Co ₂ Mn Sn	10,8 ± 0,5	17,7 ± 0,2	0,152 ± 0,003 ($\theta_D = 370$ K)	1,5 - 5 K
Ni ₂ Mn Sn	6,8 ± 0,2	13,7 ± 0,2	0,363 ± 0,003 ($\theta_D = 277$ K)	1,5 - 5 K
Cu ₂ Mn Sn	7,4 ± 0,4	4,6 ± 0,2	0,678 ± 0,004 ($\theta_D = 225$ K)	1,5 - 4,1 K
Pd ₂ Mn Sn	8,6 ± 0,8	12,2 ± 0,2	0,684 ± 0,004 ($\theta_D = 224$ K)	1,5 - 4,2 K

Obs.: 1 mol definido pela fórmula X₂YZ.

onde $C_{\text{exp}}(T)$ corresponde aos valores experimentais e os coeficientes A , γ e β são os contidos na tabela 5.4.

Tendo em vista os resultados obtidos por Mori [4], relativos à ligas de Heusler em que foi detectada a existência de fonons macios, aplicou-se às diferenças $\Delta C(T)$ o tratamento gráfico adequado à identificação deste tipo de mecanismo. Assim, utilizou-se a relação (2.31) do Cap. II, que descreve o calor específico de Einstein para $T \ll \theta_E$, escrevendo-se:

$$\Delta C(T) = \left(\frac{K}{T}\right)^2 e^{-\theta_E/T} \quad (5.4)$$

onde K é uma constante e θ_E é a temperatura de Einstein. A análise gráfica foi feita em termos de $\ln(T^2 \Delta C) \times 1/T$. Conforme pode-se observar, na figura 5.6, as diferenças $\Delta C(T)$ obedecem a relação (5.4), evidenciando a existência de fonons macios nas ligas $\text{Cu}_2\text{Mn Sn}$, $\text{Pd}_2\text{Mn Sn}$ e $\text{Ni}_2\text{Mn Sn}$.

A partir destas constatações, realizou-se uma segunda análise numérica dos dados experimentais, considerando-se, agora, um polinômio contendo um termo de Einstein, C_E , além do termo normal de Debye, C_D :

$$C_V(T, v) = A^* T^{-2} + \gamma^* T + (1 - p) C_D + p C_E \quad (5.5)$$

onde $C_V(T, v)$ é o calor específico, por mol e a volume constante, considerando-se a molécula-grama correspondente à fórmula

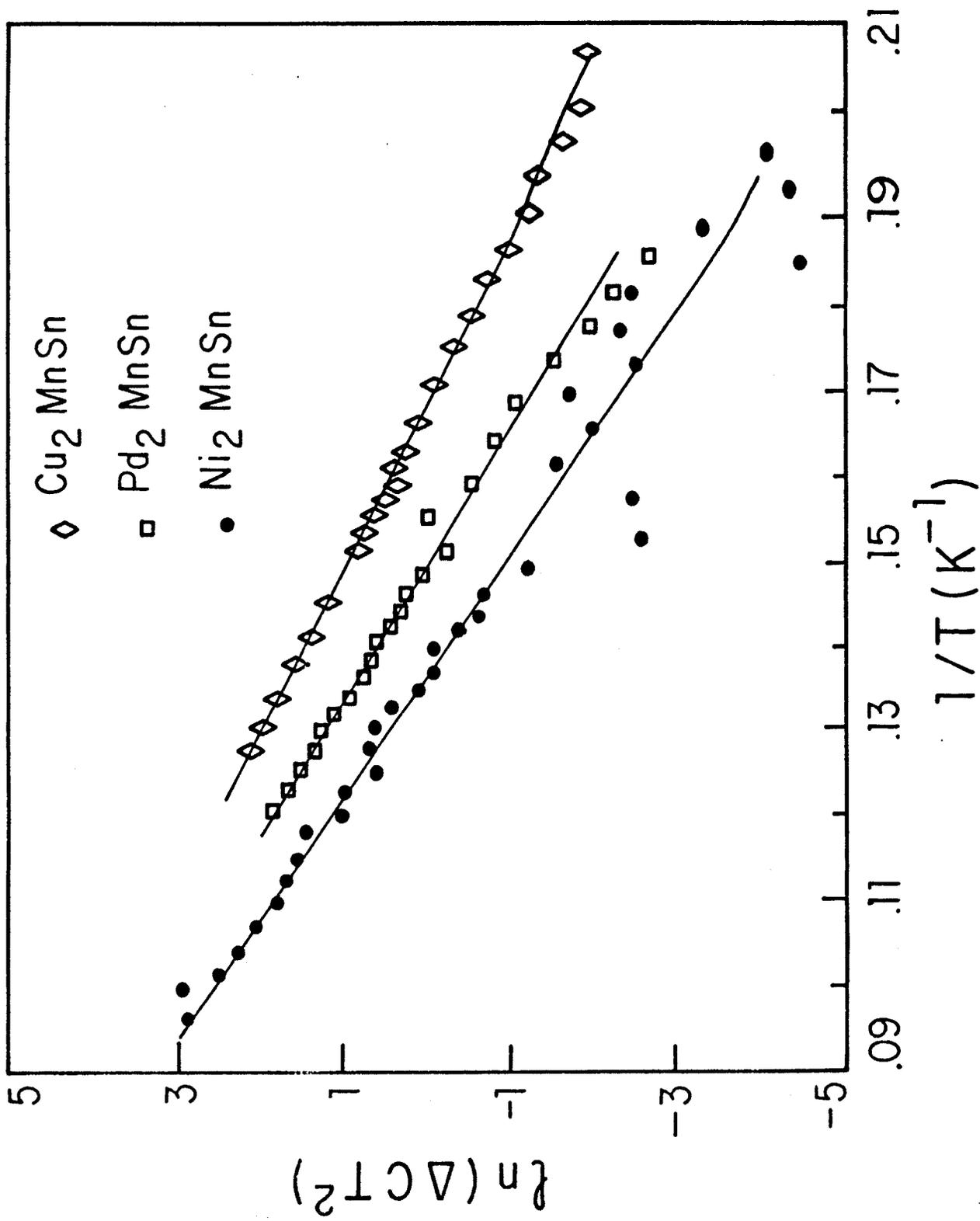


Figura 5.6 - Gráfico logarítmico dos produtos (ΔC) T^2 em função de T^{-1} . As diferenças (ΔC) estão definidas em (5.3).

X₂ Y Z. O calor específico de Debye é dado pela (2.43):

$$C_D = \frac{48 \pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = \beta^* T^3 \quad (5.6)$$

O calor específico de Einstein é dado pela (2.27):

$$C_E = 12 R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{[\exp(\theta_E/T) - 1]^2} \quad (5.7)$$

As contribuições acima, relativas ao calor específico da rede cristalina, são ponderadas em (5.5) pelo fator-peso "p", necessário para preservar o número total de modos normais permitidos (3nN), no cristal.

O ajuste da função (5.5) aos dados experimentais foi efetuado em toda a faixa de temperatura medida (1,5 a 8 K), utilizando-se um microcomputador Cobra (IBM-PC). Os valores de A^* , γ^* , β^* , θ_E e p assim obtidos estão contidos na tabela 5.5.

Os desvios percentuais estão definidos pela fórmula

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \times \frac{|C_{\text{exp}}^{(i)} - C_{\text{calc}}^{(i)}|}{C_{\text{exp}}^{(i)}} \times 100 \quad (5.8)$$

onde n é o número total de pontos experimentais, C_{exp} o calor específico experimental e C_{calc} o calor específico obtido do ajuste da função 5.5 aos pontos experimentais.

Comparando-se os valores de A^* , γ^* e β^* com os valores correspondentes de A , γ e β , da tabela 5.4, observa-se que o novo ajuste praticamente não altera estes coeficientes. Nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9 estão representados os pontos experimentais $C(T) \times T$, os ajustes polinomiais (5.5), bem como as contribuições nuclear hiperfina, eletrônica e de rede (Debye e fonons macios), relativos às ligas $Ni_2Mn Sn$, $Cu_2Mn Sn$ e $Pd_2Mn Sn$. Na figura 5.10 estão representados os pontos experimentais $C(T) \times T$, o ajuste polinomial (5.2), bem como as contribuições: nuclear hiperfina, eletrônica e de rede (Debye), relativos à liga $Co_2Mn Sn$.

Tabela 5.5 - Valores dos coeficientes A^* , γ^* , β^* , das temperaturas de Einstein (θ_E) e dos fatores-peso (p) obtidos pelo ajuste da função (5.5) aos pontos experimentais. Os desvios percentuais médios estão definidos pela equação 5.8.

AMOSTRA	A^* (m J K/mol)	γ^* (m J/K ² mol)	β^* (mJ/K ⁴ mol)	θ_E (K)	p	DESVIO PERCENTUAL MÉDIO	DESVIO PERCENTUAL MÁXIMO.
Ni ₂ Mn Sn	6,61	13,75	0,353 ($\theta_D = 280K$)	54	0,012	0,747	3,6
Cu ₂ Mn Sn	7,73	4,57	0,698 ($\theta_D = 223K$)	53	0,026	0,919	2,8
Pd ₂ Mn Sn	8,65	12,24	0,690 ($\theta_D = 224K$)	60	0,026	0,708	2,6

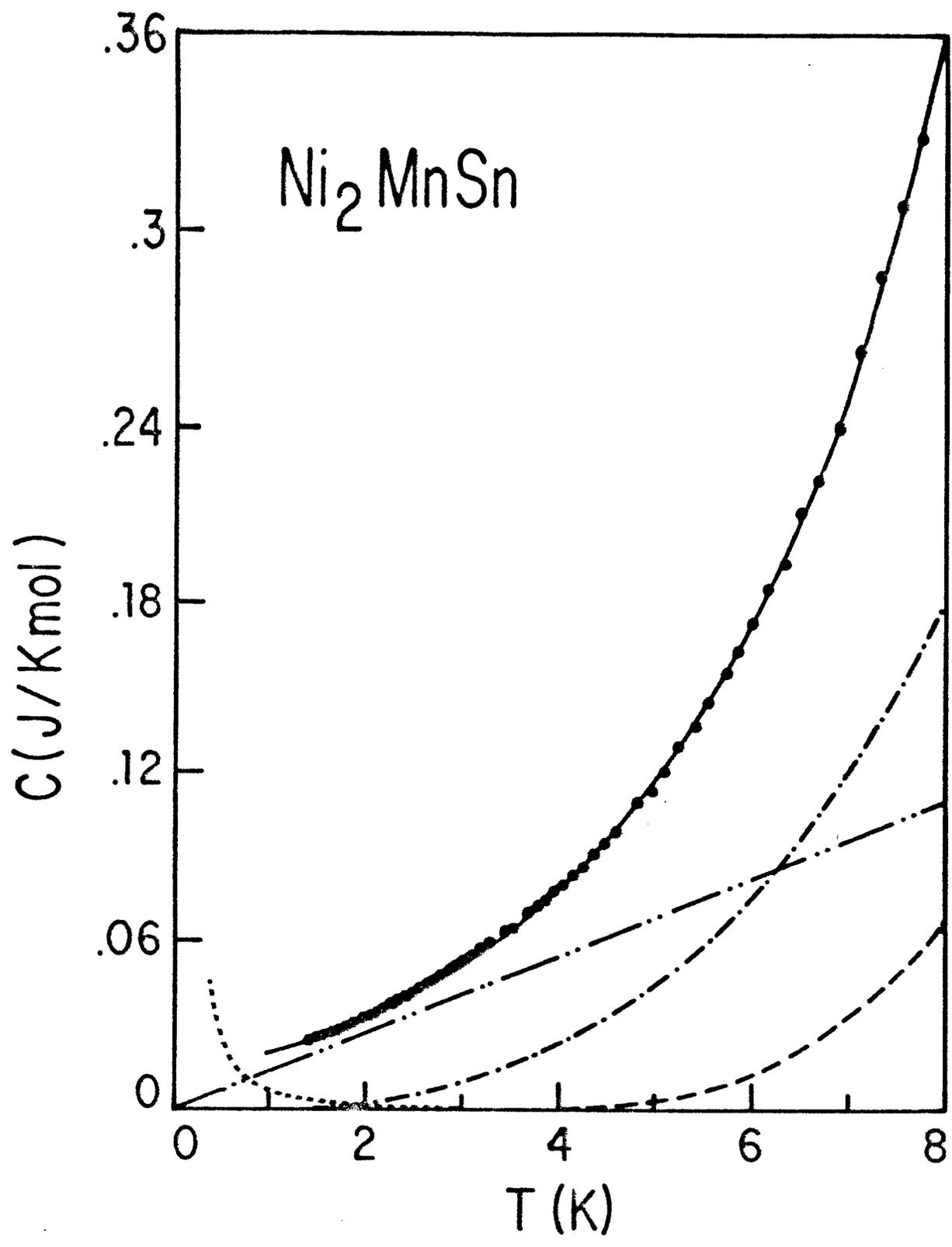


Figura 5.7 - Calor específico da liga Ni_2MnSn . Pontos Experimentais (\bullet); função (5.5) (—); contribuições: nuclear hipertina (.....); eletrônica (-.-.); fonons Debye (-.-.); fonos macios (---).

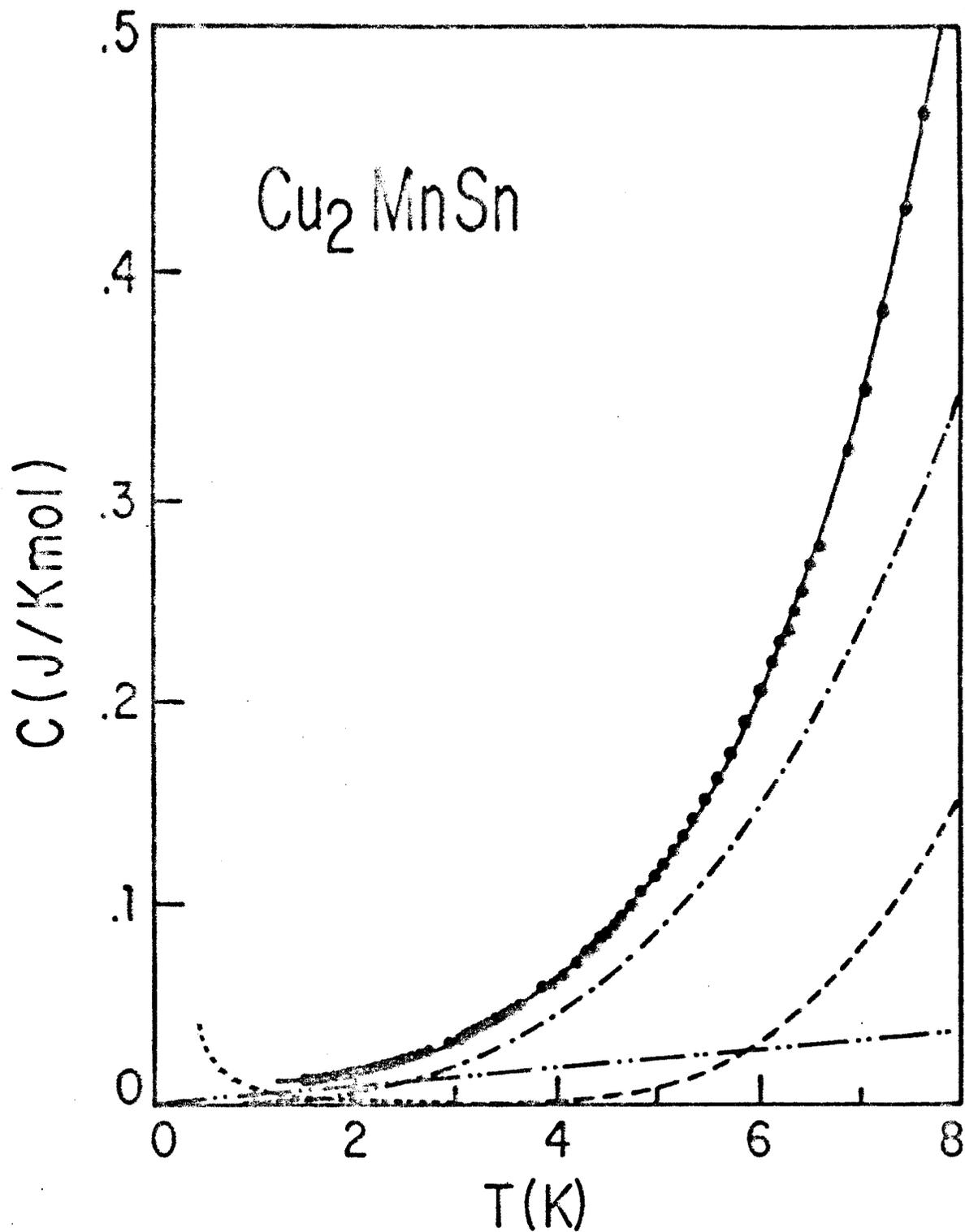


Figura 5.8 - Calor específico da liga Cu_2MnSn :
 Pontos experimentais (\bullet); função (5.5) (—); con-
 tribuições: nuclear hipertina (...); eletrônica
 (-.-.); fonon Debye (-.-.); fonons macios (---).

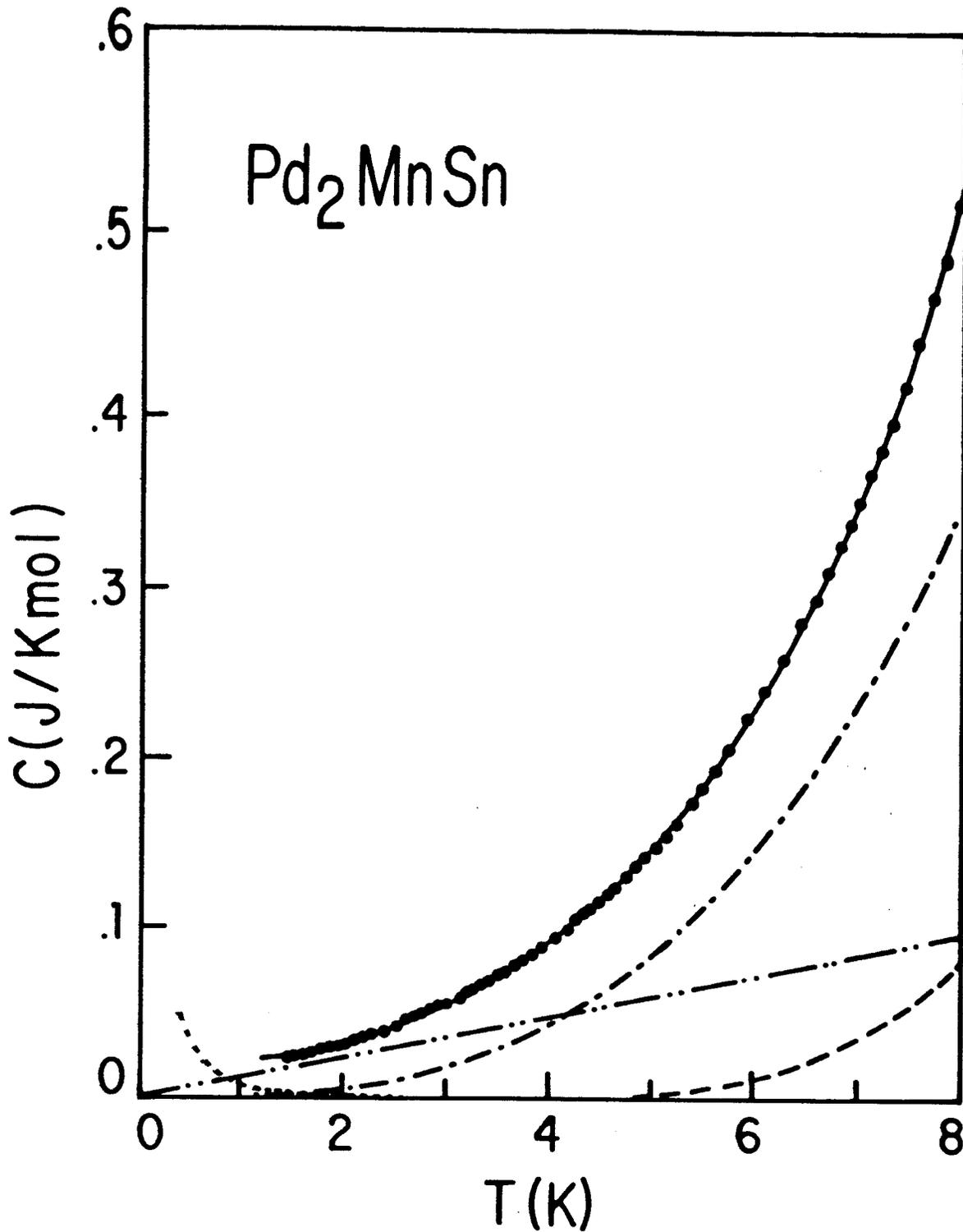


Figura 5.9 - Calor específico da liga Pd_2MnSn .
 Pontos experimentais (\bullet); função (5.5) (—); con-
 tribuições: nuclear hipertina (...); eletrônica
 (-.-.); fonons Debye (-.-.); fonons macios (---).

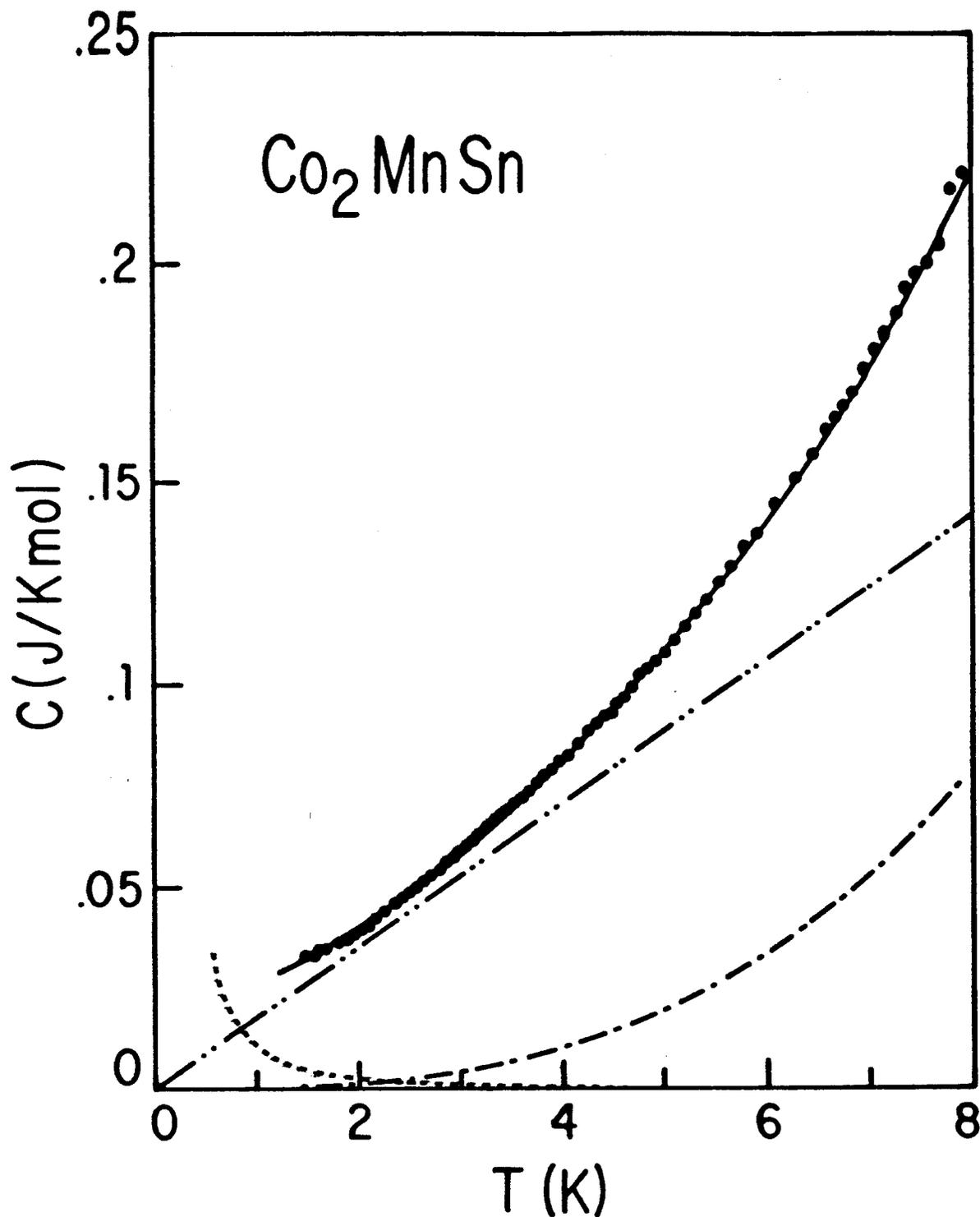


Figura 5.10 - Calor específico da liga Co_2MnSn .
 Pontos experimentais (\bullet); função (5.2) (—); con-
 tribuições: nuclear hipertina (...); eletrônica
 (-.-.); fonons Debye (-.-).

5.3.2 ● b) AS LIGAS $X_2Mn In$, ($X = Ni$ e Pd)

Nas figuras 5.11 e 5.12 estão representados os valores de $C/T \times T^2$, relativos aos dados experimentais das ligas $Ni_2Mn In$ e $Pd_2Mn In$. Estes resultados, quando comparados com os observados para as ligas $Ni_2Mn Sn$ (fig. 5.2) e $Pd_2Mn Sn$ (fig. 5.4), permitem concluir que:

1. A substituição de Sn por In acarreta sensível aumento do valor absoluto do calor específico, em ambas as ligas.
2. A curva correspondente à liga $Ni_2Mn In$ (fig. 5.2) não apresenta uma região linear bem definida.
3. O valor do coeficiente β , da liga $Pd_2Mn In$, obtido considerando-se o trato linear da curva (fig. 5.12), é mais que o dobro do valor de β obtido para a liga $Pd_2Mn Sn$.

Estes fatos foram interpretados como decorrentes da existência de fonons macios, com temperaturas de Einstein provavelmente mais baixas. Observando-se, nas figuras (5.11) e (5.12), que o valor elevado do calor específico das duas ligas torna imperceptível a colaboração das anomalias Schottky, utilizou-se como função a ser ajustado aos dados experimentais a definida por:

$$C_V(T, v) = \gamma T + (1 - p) C_D + p C_E \quad (5.9)$$

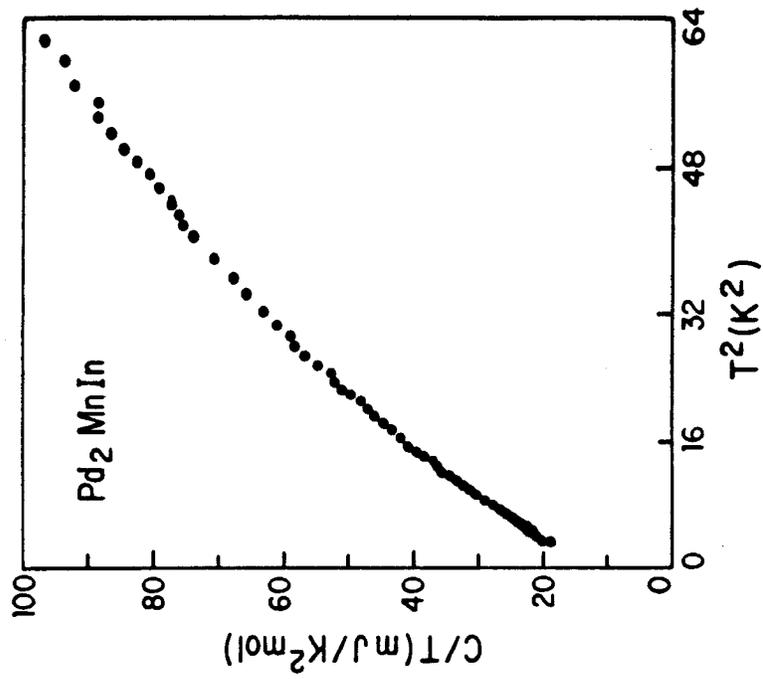


Figura 5.12

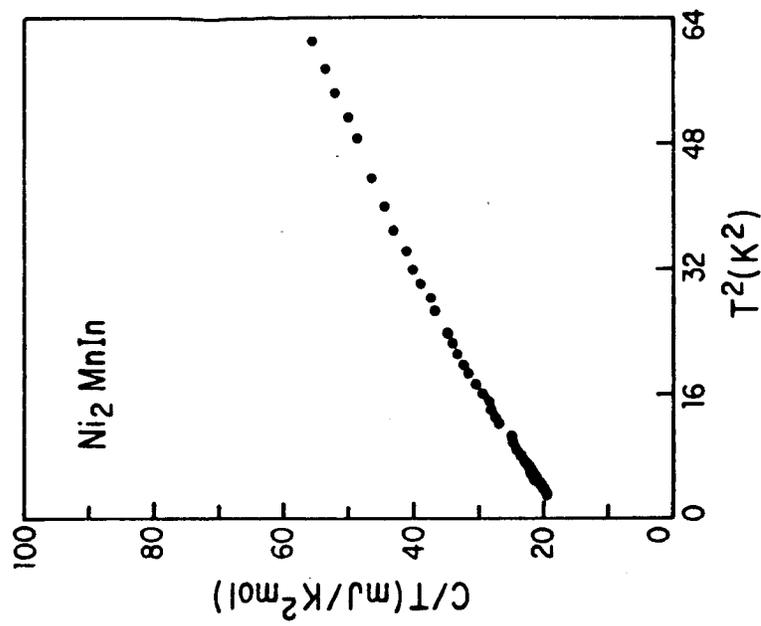


Figura 5.11

Os valores de C/T x T^2 correspondentes às ligas Ni₂MnIn e Pd₂MnIn.

onde os calores específicos C_D e C_E são expressos pelas (5.6) e (5.7). Nas figuras (5.13) e (5.14) estão representados os pontos experimentais $C(T) \times T$, os ajustes (5.8), bem como as contribuições eletrônica e de rede (Debye e fonons macios), correspondentes à faixa de temperaturas de 1,5 a 8 K. Observa-se, em ambos os casos, que a colaboração dos fonons macios aparece logo acima de 2 K. Os valores dos coeficientes do calor específico eletrônico (γ) e de Debye (β), bem como das temperaturas de Einstein (θ_E) e dos fatores de ponderação (p), obtidos pelo ajuste da (5.9) aos dados experimentais, estão contidos na tabela (5.6). Tomando-se como termo de comparação os valores contidos na tabela (5.5), pode-se assinalar o valor elevado do coeficiente β relativo à liga Pd_2MnIn , bem como os valores reduzidos (e bastante próximos) das temperaturas de Einstein (θ_E), correspondentes às duas ligas.

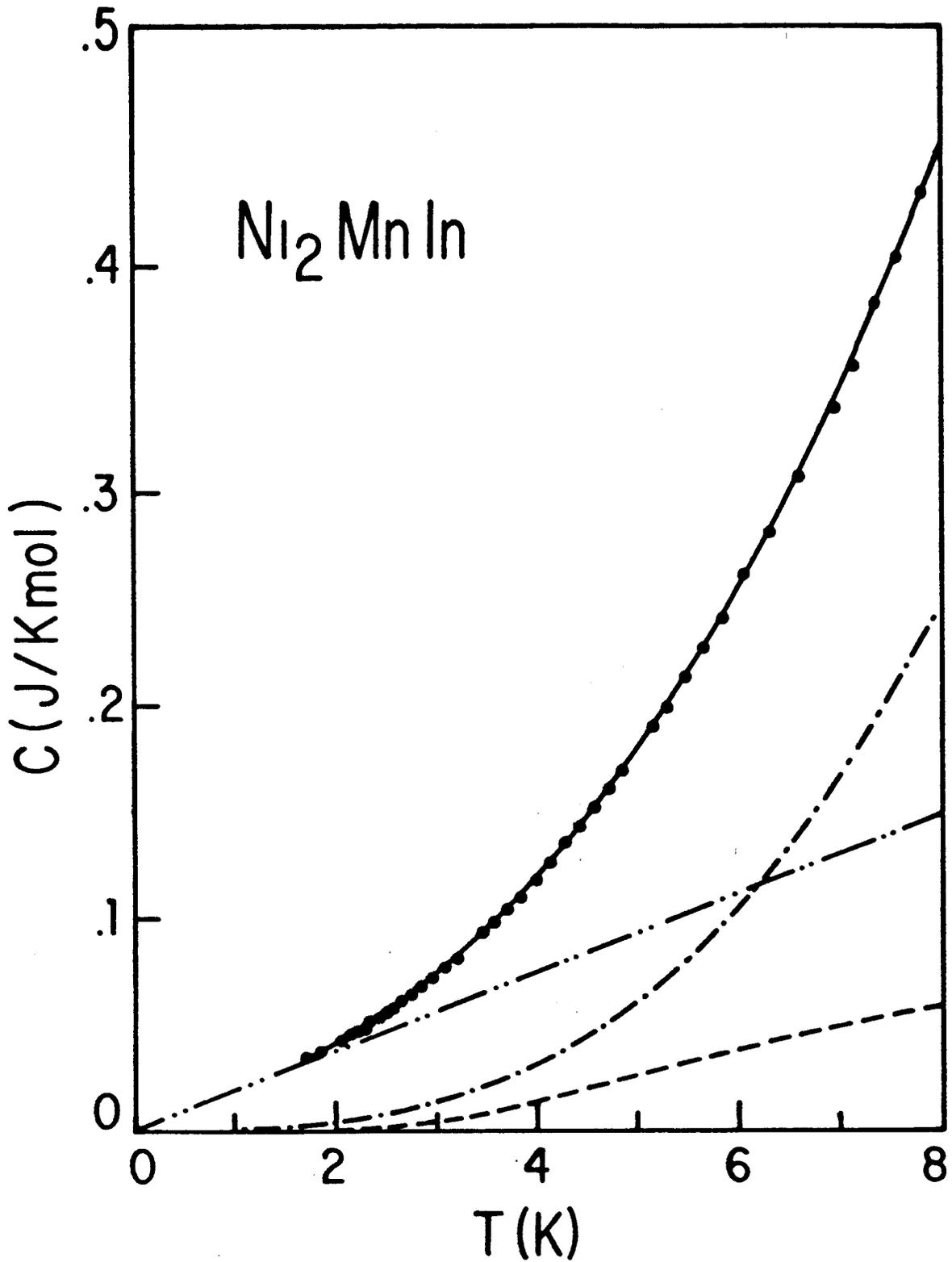


Figura 5.13 - Calor específico da liga Ni_2MnIn .
 Pontos experimentais (\bullet); função (5.9) (—);
 contribuições: eletrônica (-.-.); fonons Debye
 (-.-.); fonons macios (---).

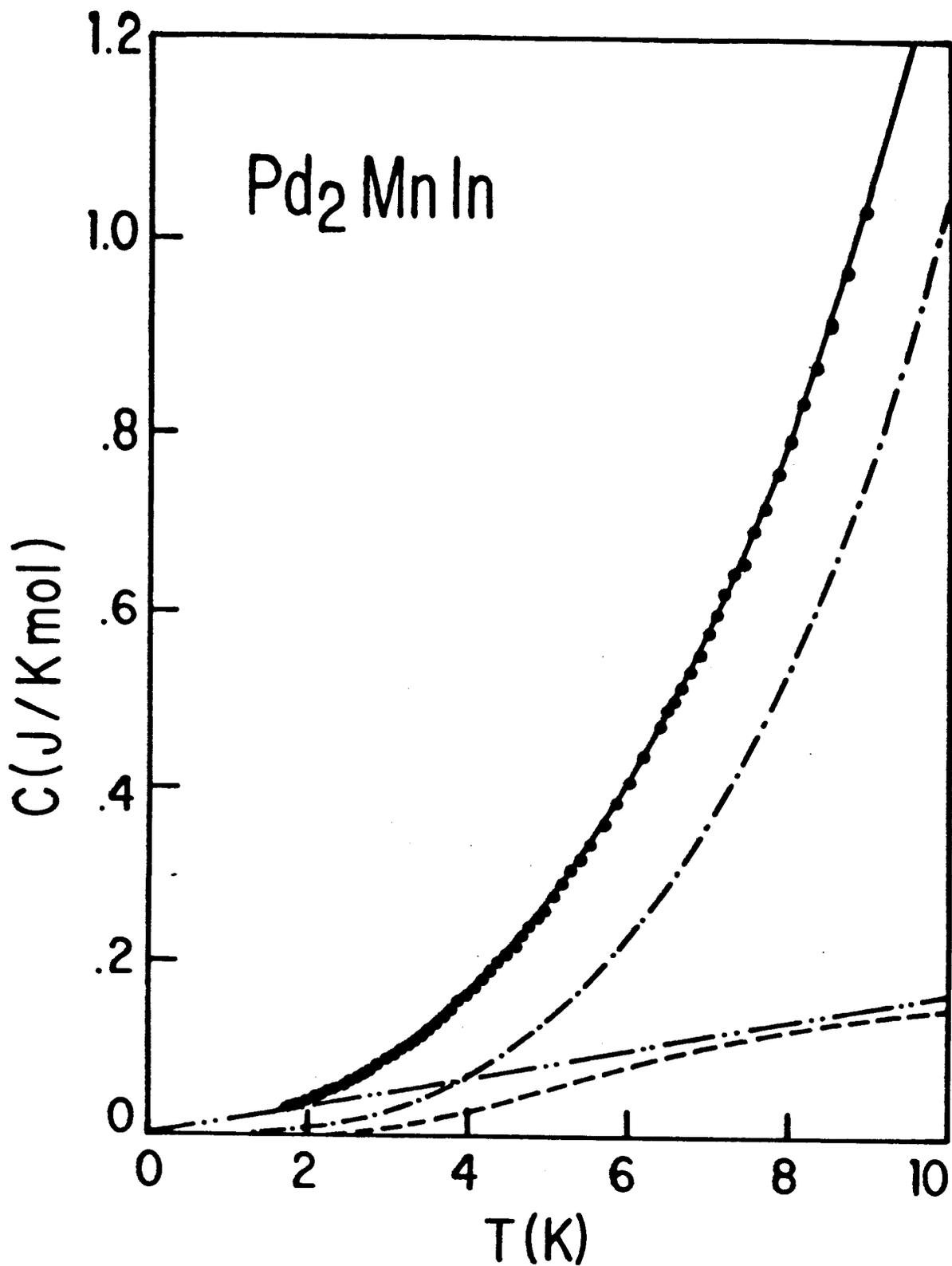


Figura 5.14 - Calor específico da liga Pd_2MnIn .
 Pontos experimentais (\bullet); função (5.9) (—);
 contribuições: eletrônica (-.-.); fonons Debye
 (-.-.); fonons macios (---).

Tabela 5.6 - Valores dos coeficientes γ , β , da temperatura de Einstein (θ_E) e dos fatores-peso (p), obtidos pelo ajuste da (5.9) aos pontos experimentais. Os desvios percentuais médios estão definidos pela equação 5.8.

AMOSTRA	γ (mJ/K ² mol)	β (mJ/K ⁴ mol)	θ_E (K)	P	DESVIO PERCENTUAL MÉDIO	DESVIO PERCENTUAL MÁXIMO
Ni ₂ Mn In	18,60	0,480 ($\theta_D = 253K$)	22	0,001	0,639	2,2
Pd ₂ Mn In	16,21	1,084 ($\theta_D = 193K$)	20	0,002	0,879	6,7

Obs.: 1 mol definido pela fórmula X₂Y Z.

5.3.3 • c) A LIGA $\text{Ni}_2\text{Mn Sb}$

Fora do contexto das ligas $\text{X}_2\text{Mn Sn}$ e $\text{X}_2\text{Mn In}$ a liga $\text{Ni}_2\text{Mn Sb}$ se apresenta, no presente trabalho, como uma amostra isolada das ligas do tipo $\text{X}_2\text{Mn Sb}$. O tratamento dos dados experimentais desta liga seguiu a mesma sistemática aplicada às da série $\text{X}_2\text{Mn Sn}$. Assim, inicialmente, foi feita uma análise gráfica preliminar dos resultados experimentais, construindo-se o gráfico de $C/T)/T \times T^2$, figura (5.15), onde pode-se observar a existência de anomalia Schottky, na parte inferior da curva, seguida de uma região linear que se estende até $\approx 4\text{K}$. Efetuou-se, a seguir, um primeiro ajuste polinomial, cobrindo a faixa de temperatura até $\approx 4\text{ K}$, utilizando-se o polinômio (5.2). Na figura (5.16) estão representados, na forma $C/T \times T^2$, os pontos experimentais bem como a função (5.2), cujos parâmetros foram obtidos do ajuste polinomial acima referido. Na tabela (5.7) estão contidos os valores dos coeficientes A , γ e β , bem como a faixa de temperatura considerada. Observa-se, nesta liga, à semelhança do que ocorre no caso das ligas do tipo $\text{X}_2\text{Mn Sn}$, um desvio, a maior, para $T > 4\text{ K}$, dos valores experimentais de C/T , em relação aos valores fornecidos pelo polinômio (5.2). Por esta razão efetuou-se um segundo ajuste, varrendo o intervalo de temperatura de 1,5 a 8 K, incluindo-se, agora, um termo de calor específico correspondente à contribuição de fonons macios. Utilizou-se a função (5.5), bem como as expressões (5.6) e (5.7). Na tabela (5.8) estão contidos os valores dos coeficientes A^* , γ^* e β^* , a temperatura de Einstein θ_E e o fator - peso "p", obtidos a partir deste ajuste. Na figura (5.17) estão represen-

tados os pontos experimentais $C(T)$ x T , o ajuste (5.5), bem como as contribuições: nuclear hiperfina, eletrônica, de fonons de Debye e de fonons macios.

Tabela 5.7 - Valores dos coeficientes A , γ e β e faixa de temperatura considerada no ajuste do polinômio (5.2) aos pontos experimentais.

AMOSTRA	A (mJK/mol)	γ (mJ/K ² mol)	β (mJ/K ⁴ mol)	FAIXA DE TEMPERATURA
Ni ₂ Mn Sb	12,7 ± 0,6	12,8 ± 0,2	0,792 ± 0,005 ($\theta_D = 214K$)	1,4-4,3K

Obs.: 1 mol definido pela fórmula X₂Y Z.

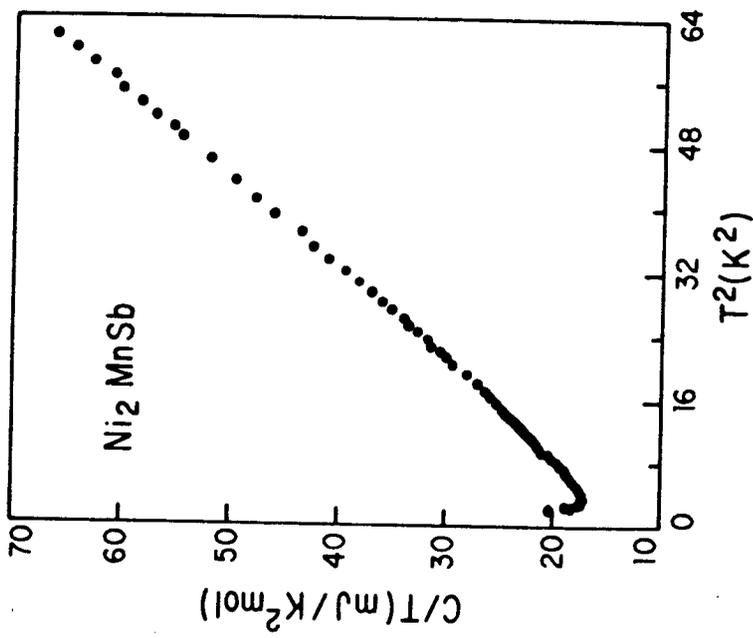


Figura 5.15 - Gráfico de C/T x T^2 , relativo aos pontos experimentais da liga Ni_2MnSb .

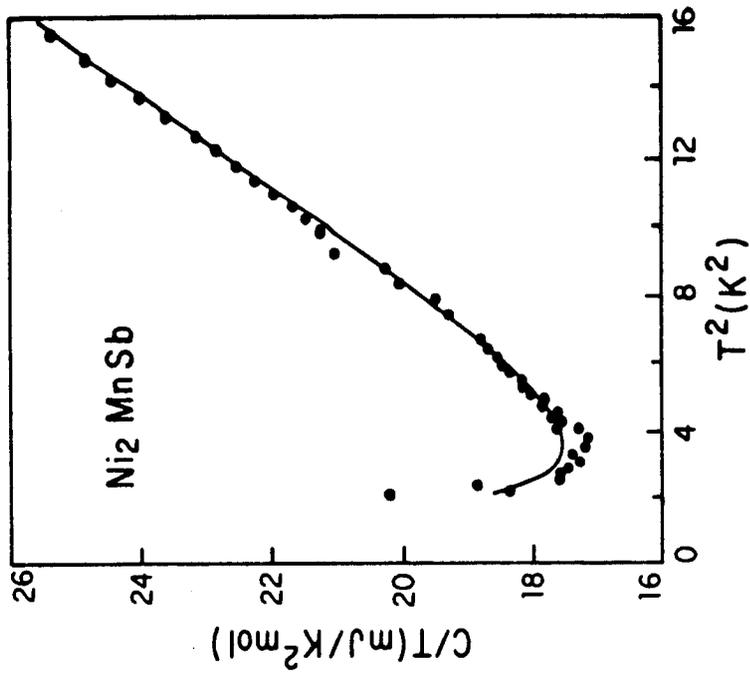


Figura 5.16 - Gráfico de C/T x T^2 , relativo aos pontos experimentais (●) e ao ajuste polinomial (5.2) (—).

Tabela 5.8 - Valores dos coeficientes A^* , γ^* e β^* , da temperatura de Einstein (θ_E) e do fator-peso (p), relativos ao ajuste da expressão (5.5) dos pontos experimentais. Os desvios percentuais médios estão definidos pela equação 5.8.

AMOSTRA	A^* (mJK/mol)	γ^* (mJ/K ² mol)	β^* (mJ/K ⁴ mol)	θ_E (K)	p	DESvio PER- CENTUAL MÉDIO	DESvio PER- CENTUAL MÁXIMO
Ni ₂ Mn Sb	13,94	12,57	0,811 ($\theta_D = 212K$)	47	0,003	0,761	6,4

Obs.: 1 mol definido pela fórmula X₂ Y Z.

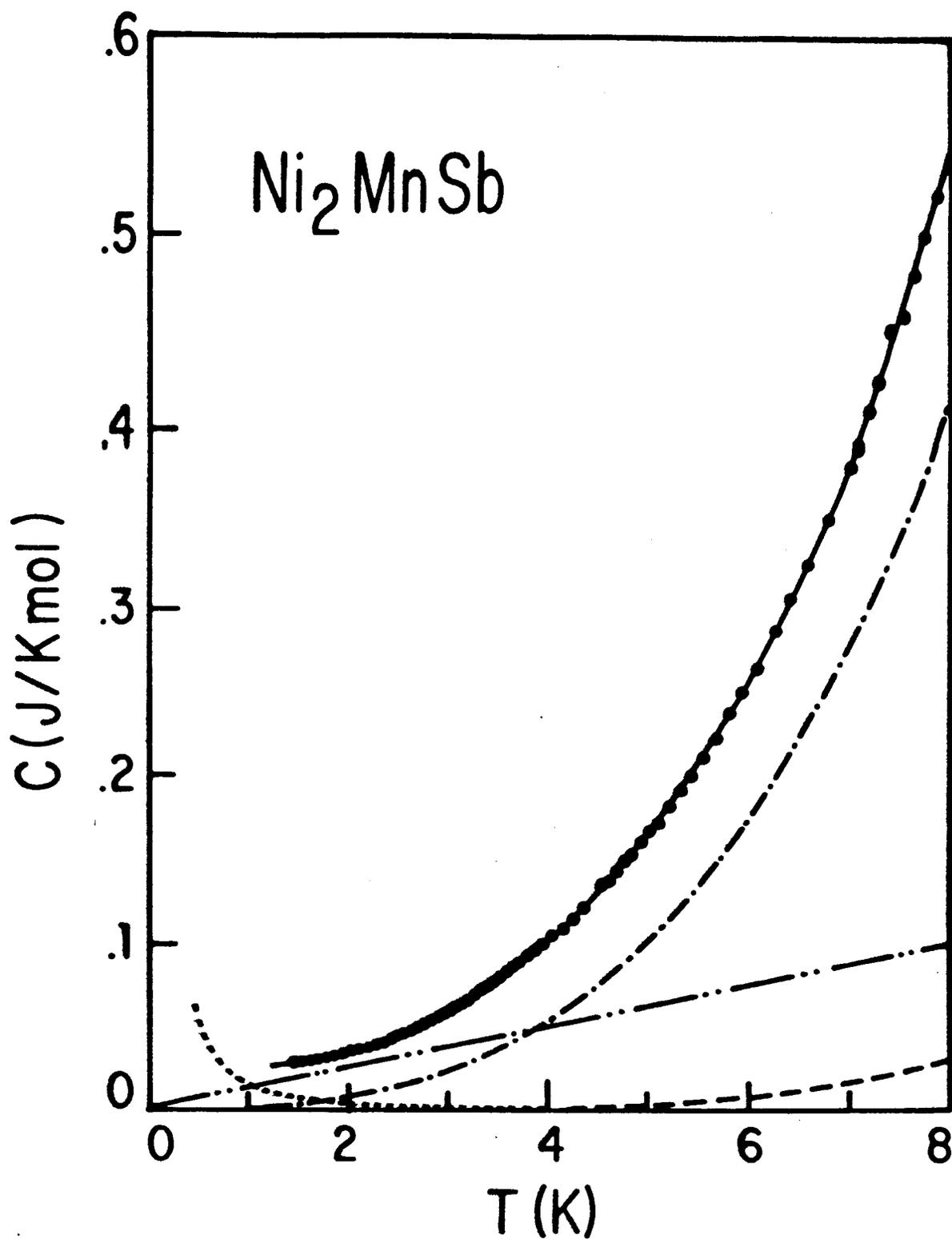


Figura 5.17 - Calor específico da liga Ni_2MnSb .
 Pontos experimentais (\bullet); função (5.5) (—);
 contribuições: nuclear hipertina (...); ele-
 trônica (-...-); fonons Debye (-.-); fonons ma-
 cios (---).

VI DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Discute-se, neste capítulo, os resultados experimentais apresentados no capítulo anterior, à luz dos diversos mecanismos de absorção de energia que contribuem para o calor específico das ligas estudadas. No capítulo V foram consideradas as seguintes contribuições: a) termo nuclear (AT^{-2}); b) termo eletrônico (γT); c) termo fonônico de Debye (βT^3) e d) termo de fonons macios (5.7). Pela análise gráfica preliminar dos dados experimentais, colocados sob a forma $C/T \times T^2$, foi possível verificar, para a maioria das ligas estudadas, que as contribuições relevantes até $\sim 4K$ são as três primeiras acima citadas. Deve-se lembrar, contudo, o caráter magnético destas ligas e referir a possível colaboração devida à excitação de magnons. É, no entanto, difícil separar as contribuições magnéticas em materiais condutores: magnons ferromagnéticos seguem a funcionalidade de $T^{3/2}$ (2.51), muito próxima, pois, da contribuição eletrônica (γT); magnons antiferromagnéticos seguem a funcionalidade T^3 (2.59), exatamente a mesma originada por fonons de Debye. Há, contudo, a consideração do grau de participação no valor total do calor específico das ligas, até 4 K, do mecanismo magnético: as temperaturas críticas (T_C) das ligas estudadas são muito maiores do que 4 K, permitindo supor uma colaboração menos relevan-

te devida a magnons, nesta faixa de temperatura. Utilizando-se as constantes de rigidez magnética, $D (= \hbar \omega_q / q^2)$, determinadas por Ishikawa et al [35] para Pd_2MnSn ($D = 90 \pm 10 \text{ meV \AA}^2$) e Ni_2MnSn ($D = 140 \pm 10 \text{ meV \AA}^2$), pode-se estimar, através da equação (2.52), a contribuição das ondas de spins (magnons) para o calor específico total. A 4,2 K esta contribuição é aproximadamente 15% do calor específico total para Pd_2MnSn e 8% para Ni_2MnSn . Para as demais ligas estudadas não existem medidas das relações de dispersão, mas acredita-se que as contribuições magnéticas sejam inferiores a 10% devido aos altos valores das temperaturas críticas (T_c). Deve-se mencionar, também resultados preliminares relativos às medidas da magnetização $[M(T)]$ das ligas Ni_2MnIn , e Ni_2MnSn , realizados no laboratório de resistividade do IF. Em ambos os casos verifica-se que $M(100\text{K}) \approx 0,99 M(2\text{K})$, ou seja, a magnetização é uma função muito débil da temperatura até 100 K.

● a) CALOR ESPECÍFICO NUCLEAR

Muito embora não seja objetivo do presente trabalho o estudo de interações hiperfinas em ligas de Heusler, os dados experimentais fornecidos pelo termo de Schottky permitem obter estimativas bastante razoáveis do valor do campo magnético hiperfino sobre Mn em duas das ligas estudadas. Constata-se, por observação direta das figuras (5.5) e (5.16) que é muito estreita a faixa de temperatura em que se detecta a existência da colaboração do termo nuclear. Por esta razão, a determinação dos

valores do coeficiente A, do termo AT^{-2} , foi feita com precisão de $\pm 10\%$ (tabelas 5.4 e 5.7). Conforme menção feita no Capítulo II, a anomalia Schottky nuclear magnética do calor específico origina-se da interação do campo magnético efetivo (H_{eff}), que atua sobre o volume nuclear, com o momento magnético nuclear (μ). Este tipo de anomalia do calor específico apresenta um máximo (geralmente abaixo de 1 K) e cai a zero a temperaturas mais altas. Como as medidas efetuadas no presente trabalho foram realizadas a partir de 1,5 K, considerou-se a expressão assintótica (2.71), na forma AT^{-2} , para descrever o comportamento do termo nuclear do calor específico. O coeficiente A é dado por (2.76),

$$A = \frac{R}{3K_B^2} \sum_{\text{sítio}} \sum_{\text{isótopo}} \left(\frac{I+1}{I} \right) \mu^2 H_{\text{eff}}^2 \quad (6.1)$$

onde I é o spin nuclear, a primeira soma varre os sítios X, Y e Z das ligas de Heusler e a segunda considera todos os isótopos naturais dos elementos que ocupam cada sítio e sua respectiva abundância. Na tabela C.1 (apêndice C) estão relacionados os valores dos momentos magnéticos nucleares (μ), dos spins (I) e das abundâncias naturais dos elementos químicos que foram utilizados na fabricação das ligas estudadas no presente trabalho. Deve-se ressaltar que o calor específico é uma "técnica de volume" e que, portanto, não é apropriada para a determinação de "propriedades locais" de ligas. Todavia, nos casos em que apenas um dos elementos constituintes da liga apresente contribuição relevante, é possível a determinação de parâmetros hiperfinos a ele relacionados. Este é o caso das ligas Ni_2MnSn e

$\text{Pd}_2\text{Mn Sn}$, em que pode-se desprezar as contribuições magnéticas nucleares do Ni, Pd e Sn. Tornou-se possível, pois, a determinação do valor do campo magnético efetivo (H_{eff}) sobre o núcleo do manganês. Na tabela 6.1 estão contidos os resultados obtidos no presente trabalho, bem como valores encontrados na literatura, podendo-se observar a boa concordância entre os mesmos. Para as demais ligas realizou-se o cálculo inverso, ou seja, partindo-se dos valores do campo magnético efetivo (H_{eff}) encontrado na literatura [tabela C.2 (apêndice C)], avaliou-se a contribuição do termo magnético nuclear para o calor específico. Os resultados estão contidos na tabela 6.2, juntamente com os valores experimentais do coeficiente A. Nesta tabela está discriminada a colaboração por sítio da rede cristalina, podendo-se confirmar a pequena contribuição dos elementos Ni, Pd e Sn, referida anteriormente.

Tabela 6.1 - Campo magnético efetivo (H_{eff}), no sítio do Mn, nas ligas $\text{Ni}_2\text{Mn Sn}$ e $\text{Pd}_2\text{Mn Sn}$.

LIGA	H_{eff} (KOe) (calor esp.)	H_{eff} (KOe) (outras téc.)	Referência
$\text{Ni}_2\text{Mn Sn}$	330 ± 33	313	[53]
$\text{Pd}_2\text{Mn Sn}$	374 ± 37	350	[54]

Tabela 6.2 - Contribuição nuclear hiperfina para o calor específica das ligas de Heusler.

LIGA	A_{calc} (m J K/mol)			$A_{\text{total calc.}}$ (m J K/mol)	$A_{\text{exp.}}$ (m J K/mol)
	Sítio X	Sítio Y	Sítio Z		
$\text{Co}_2\text{Mn Sn}$	1,249	1,928	0,0051	3,182	2,70
$\text{Ni}_2\text{Mn Sn}$	0,0003	1,524	0,0034	1,528	1,70
$\text{Cu}_2\text{Mn Sn}$	0,5010	0,830	0,0178	1,349	1,85
$\text{Pd}_2\text{Mn Sn}$	0,0095	1,906	0,0005	1,916	2,17
$\text{Ni}_2\text{Mn Sb}$	0,00007	1,264	0,9859	2,250	3,17

Obs.: 1 mol definido pela fórmula $X_{0,5}Y_{0,25}Z_{0,25}$

• b) CALOR ESPECÍFICO ELETRÔNICO

Na descrição teórica das propriedades físicas de materiais condutores, a densidade de estados eletrônicos ao nível de Fermi, $g(E_F)$, aparece como um parâmetro relevante. A expressão do coeficiente γ do calor específico eletrônico (2.10) depende linearmente de $g(E_F)$. Este fato empresta singular importância às medidas do calor específico a baixas temperaturas de metais e ligas metálicas.

Na tabela (6.3) estão contidos os valores dos coeficientes do calor específico eletrônico (γ) das ligas de Heusler estudadas no presente trabalho, cuja determinação está detalhada no Capítulo V. Na mesma tabela estão alinhados os valores teóricos destes coeficientes, determinados a partir de cálculos de estrutura de bandas, realizados por diversos autores. Para facilitar a comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com os dados relativos a elementos puros, redefiniu-se o mol das ligas de Heusler, considerando-se a "molécula" $X_{0,5} Y_{0,25} Z_{0,25}$. Verifica-se, na tabela (6.3), que os valores experimentais dos coeficientes do calor específico eletrônico das ligas de Heusler correspondem, aproximadamente, aos apresentados por metais cuja densidade de estados eletrônicos ao nível de Fermi é devida a bandas-d. À exceção dos valores correspondentes à liga Cu_2MnSn , observa-se que os valores experimentais dos coeficientes do calor específico eletrônico diferem dos valores teóricos por um fator igual ou maior do que dois. Kübler [38], considerando os dados relativos à liga Cu_2MnAl , que apresentam a mesma discre-

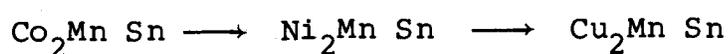
Tabela 6.3 - Valores do coeficiente γ da contribuição eletrônica, (γT), para o calor específico.

LIGA	γ_{exp} (m J/K ² mol)	$\gamma_{teórico}$ (m j/K ² mol)		
		REF. [38]	REF. [39]	REF. [40]
Co ₂ Mn Sn	4,42	0,65	--	0,87
Ni ₂ Mn Sn	3,42	1,7	1,8	1,25
Cu ₂ Mn Sn	1,15	1,0	--	--
Pd ₂ Mn Sn	3,05	1,05	--	1,50
Ni ₂ Mn In	4,65	--	1,43	--
Pd ₂ Mn In	4,05	1,24	--	--
Ni ₂ Mn Sb	3,14	--	1,30	--

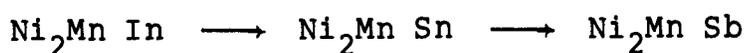
Obs.: 1 mol definido pela fórmula X_{0,5} Y_{0,25} Z_{0,25}

pância, atribuiu este fato à contribuição magnética. Tal como já referido no início deste capítulo, considera-se que a contribuição magnética não é suficientemente intensa para justificar tal efeito, para $T \leq 4K$, nas ligas estudadas. Evidência neste sentido é dada pela liga antiferromagnética $Pd_2Mn In$, cujo coeficiente de calor específico eletrônico (γ) é praticamente igual a $4 \text{ m J/K}^2 \text{ mol}$. Este valor é maior do que o dos coeficientes obtidos para diversas ligas ferromagnéticas, listados na tabela (6.3). Considerando que o termo de calor específico devido a magnons antiferromagnéticos segue a funcionalidade T^3 , fica claro, neste caso, que o elevado valor do coeficiente da liga $Pd_2Mn In$ deve ter outra origem. Fenomenologicamente, no entanto, pode-se observar um comportamento sistemático na variação dos valores do coeficiente γ , exibidos pelas ligas estudadas. Considerando-se qualquer uma das seqüências de ligas a seguir indicadas, ordenadas de forma crescente em relação ao número de elétrons de condução, verifica-se pelos valores de γ listados na tabela (6.3), que a cada acréscimo do número de elétrons de condução corresponde uma diminuição do valor do coeficiente γ ou, equivalentemente, da densidade de estados eletrônicos ao nível de Fermi. As seqüências acima referidas são:

a) Série $X_2Mn Sn$:



b) Série $\text{Ni}_2\text{Mn Z}$:



Qualitativamente, estes resultados podem ser interpretados na "aproximação de ordem - zero", que corresponderia à hipótese de bandas rígidas. A determinação do número de elétrons entregue por cada átomo componente das diferentes ligas à sua banda de condução não é trivial, mas pode-se realizar uma estimativa do mesmo a partir dos dados constantes na tabela (6.4). A diminuição da densidade de estados eletrônicos provocada pelo deslocamento do nível de energia de Fermi para regiões de mais alta energia corresponde, na hipótese de bandas rígidas, à existência de um caráter "hole-like" das superfícies equienergéticas que descreveriam as ligas, no espaço - k. Os cálculos de estrutura de bandas efetuados por Ishida [42], relativos às ligas $\text{X}_2\text{Mn Sn}$ ($\text{X} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Cu}$), evidenciaram este caráter "hole-like" ao mapear a superfície de Fermi, para os elétrons de spin majoritário. A primeira evidência experimental desta "morfologia" exibida por algumas ligas de Heusler, foi apresentada por Schreiner [55], em seu estudo da resistividade elétrica das ligas $\text{Pd}_2\text{Mn Z}$ e $\text{Ni}_2\text{Mn Z}$ ($\text{Z} = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$).

● c) CALOR ESPECÍFICO DA REDE CRISTALINA

Os gráficos correspondentes aos valores de $C/T \times T^2$, contidos no Capítulo V, relativos às medidas do calor específico das

Tabela 6.4 - Elementos constituintes das ligas de Heusler, suas configurações eletrônicas e contribuições para a banda de condução da liga.

ELEMENTO	CONFIGURAÇÃO	CONTRIBUIÇÃO DE ELÉTRONS PARA A BANDA
Mn	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	1,5*
Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	(-0,5)
Ni	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	0
Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	1
Pd	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ⁰	0
In	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	3
Sn	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	4
Sb	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	5

* CAROLI et alii [31]

ligas de Heusler estudadas no presente trabalho, evidenciam três tipos diferentes de comportamento, para $T \geq 4K$, a saber: a) ligas em que se constata uma inflexão "para cima", indicando a existência de um mecanismo de absorção de calor que segue uma lei exponencial, o qual entra em operação acima de $\sim 4 K$. Este é o caso das ligas $Ni_2Mn Sn$, $Pd_2Mn Sn$, $Cu_2Mn Sn$ e $Ni_2Mn Sb$; b) ligas em que se verifica uma inflexão "para baixo", com região de linearidade (abaixo de 4 K) prejudicada e apresentando, desde 1,5 K, elevado valor para o calor específico (em comparação com os valores observados para as demais ligas). Este é o caso das ligas $Ni_2Mn In$ e $Pd_2Mn In$; c) A liga de $Co_2Mn Sn$, em que não ocorre inflexão acima de 4 K, mantendo-se o comportamento linear de $C/T \times T^2$ até $T = 8 K$.

Conforme está detalhado no Capítulo V, os desvios da linearidade das curvas de $C/T \times T^2$, acima mencionados, foram identificados em sua lei de variação (figura [5.6]) e descritos por um termo de Einstein (5.4). O aparecimento deste termo revela a existência de fonons macios, que correspondem à presença, no espectro de rede, de modos normais vibratórios de baixas energias e de elevada densidade de estados. Estas anomalias estão associadas à diminuição de certas constantes elásticas do material, que se reflete na medida de seu calor específico através da diminuição da temperatura de Debye (anomalia em $q = 0$) e na modificação da lei T^3 .

Na tabela (6.5) estão contidos os valores das temperaturas de Debye (θ_D) e de Einstein (θ_E), relativos às ligas

Tabela 6.5 - Temperaturas de Debye e Einstein determinadas no presente trabalho.

AMOSTRA	θ_D (K)	θ_E (K)
Co ₂ Mn Sn	370	--
Ni ₂ Mn Sn	278	54
Cu ₂ Mn Sn	219	53
Pd ₂ Mn Sn	220	60
Ni ₂ Mn In	252	22
Pd ₂ Mn In	193	20
Ni ₂ Mn Sb	212	47

estudadas no presente trabalho. Pode-se observar, nesta tabela, que a maior temperatura de Debye nela contida corresponde à da liga $\text{Co}_2\text{Mn Sn}$, em que não se verifica a colaboração de fonons macios no intervalo de temperatura estudado. Coincidentemente, a temperatura de Debye do cobalto puro é bastante próxima à da liga de cobalto. As demais ligas apresentam temperaturas de Debye muito inferiores às de seus elementos majoritários, indicando a provável existência de anomalia no espectro de rede em $q = 0$. As temperaturas de Einstein das ligas $\text{Ni}_2\text{Mn Sn}$, $\text{Pd}_2\text{Mn Sn}$, $\text{Cu}_2\text{Mn Sn}$ e $\text{Ni}_2\text{Mn Sb}$ (cujas curvas $C/T \times T^2$ apresentam inflexão "para cima", a partir de ~ 4 K), são da ordem de ~ 50 K. Nas figuras (5.7), (5.8), (5.9) e (5.17), pode-se observar que a colaboração de fonons macios ocorre, em todos os casos, acima de 4K. As ligas $\text{Ni}_2\text{Mn In}$ e $\text{Pd}_2\text{Mn In}$ apresentam temperaturas de Einstein bastante inferiores às das demais ligas estudadas e nelas se observa o aparecimento de fonons macios a partir de temperaturas pouco acima de 2 K, conforme pode-se observar nas figuras (5.13) e (5.14). É possível visualizar, nestas figuras, a causa da inflexão "para baixo" das curvas de $C/T \times T^2$, observando-se, atentamente, o andamento da curva de calor específico devida aos fonons macios.

É interessante observar que a existência de ramos anômalos nas relações de dispersão para fonons, em ligas de Heusler, foi detectada por Mori et al [4]. Estes autores estudaram o andamento das relações de dispersão de fonons, por espalhamento inelástico de neutrons, na liga $\text{Zn}_2\text{Cu Au}$, à temperatura ambiente e em função da temperatura. Esta liga apresenta uma transforma

ção martensítica a $T_{MA} = 233$ K, apresentando estrutura Heusler b.c.c. acima de T_{MA} e estrutura f.c.c. abaixo de T_{MA} . Na figura (6.1) pode-se observar o andamento dos ramos acústicos, segundo as direções [100] e [110], à temperatura ambiente. Na figura (6.2) observa-se a dependência, com a temperatura, do ramo acústico transversal (TA_2): o ramo TA_2 "amolece" à medida que a temperatura se aproxima de T_{MA} .

O surgimento de fonons macios, caracterizados por baixa energia e amplo espectro de vetores de onda q deve, necessariamente, influir fortemente no espalhamento eletrônico destas ligas. Na realidade, as medidas de resistividade elétrica das ligas de Heusler que vêm sendo realizadas no laboratório de resistividade do IF desde a década de 70, vinham revelando a existência de mecanismo de espalhamento bastante enérgico, não explicável pelos modelos menos sofisticados. Em particular, as curvas de resistividade elétrica das ligas Ni_2MnIn e Pd_2MnIn apresentavam a característica intrigante de não entrarem no "patamar de ρ_0 ", mesmo abaixo de 4,2 K (a explicação do fenômeno via espalhamento elétron-magnon não parecia satisfatória). A existência de fonons macios, já a partir de temperaturas pouco acima de 2 K, permite entender a discrepância observada entre os comportamentos resistivos das ligas de paládio (Pd_2MnSn e Pd_2MnIn) e de níquel (Ni_2MnSn e Ni_2MnIn). Nas figuras (6.3) e (6.4) estão representadas as curvas de $\rho_i(T) \times T$, extraídas dos trabalhos de Fraga et al [56, 57] e Schreiner et al [58].

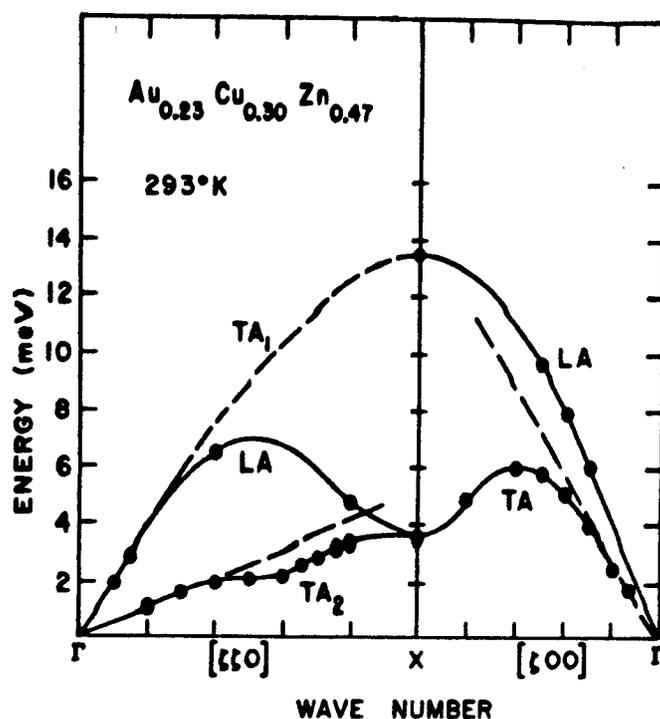


Figura 6.1 - Ramos acústicos amortecidos ao longo de [100] e [110] medidos a temperatura ambiente. As linhas pontilhadas foram deduzidas de medidas de ultrassom, (Mori et al [4]).

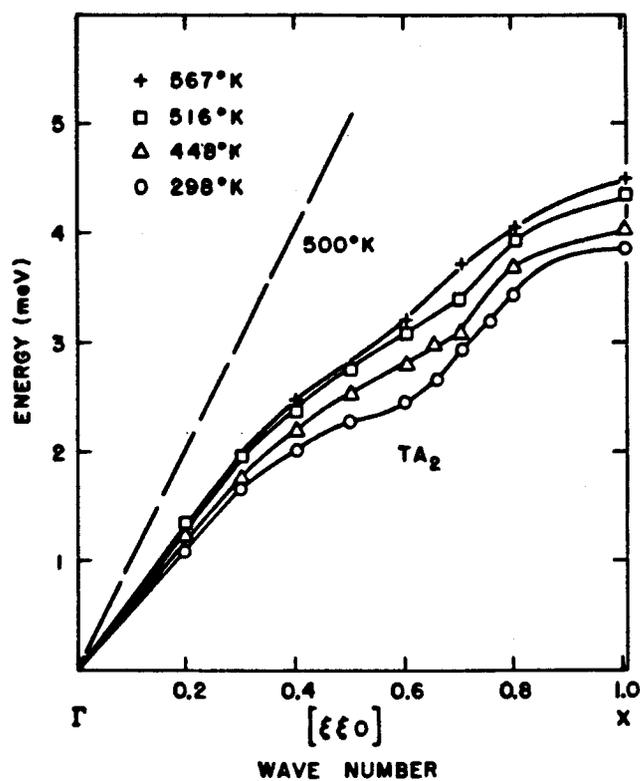


Figura 6.2 - Dependência com a temperatura do ramo TA₂. A linha pontilhada corresponde ao valor obtido por medidas de ultrassom à 500 K, (Mori et al, [4]).

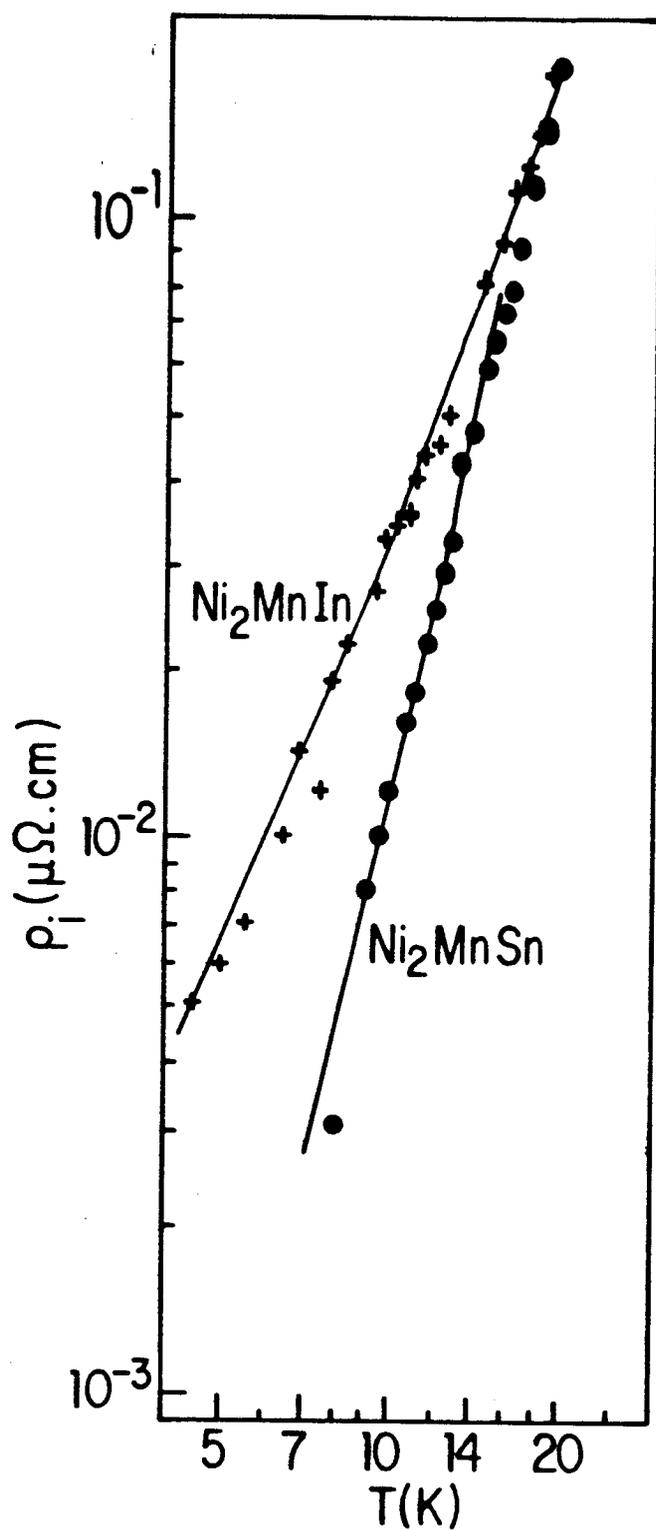


Figura 6.3 - Resistividade elétrica em função da temperatura das ligas Ni_2MnIn (+) e Ni_2MnSn (•), (Fraga et al, [56, 57]).

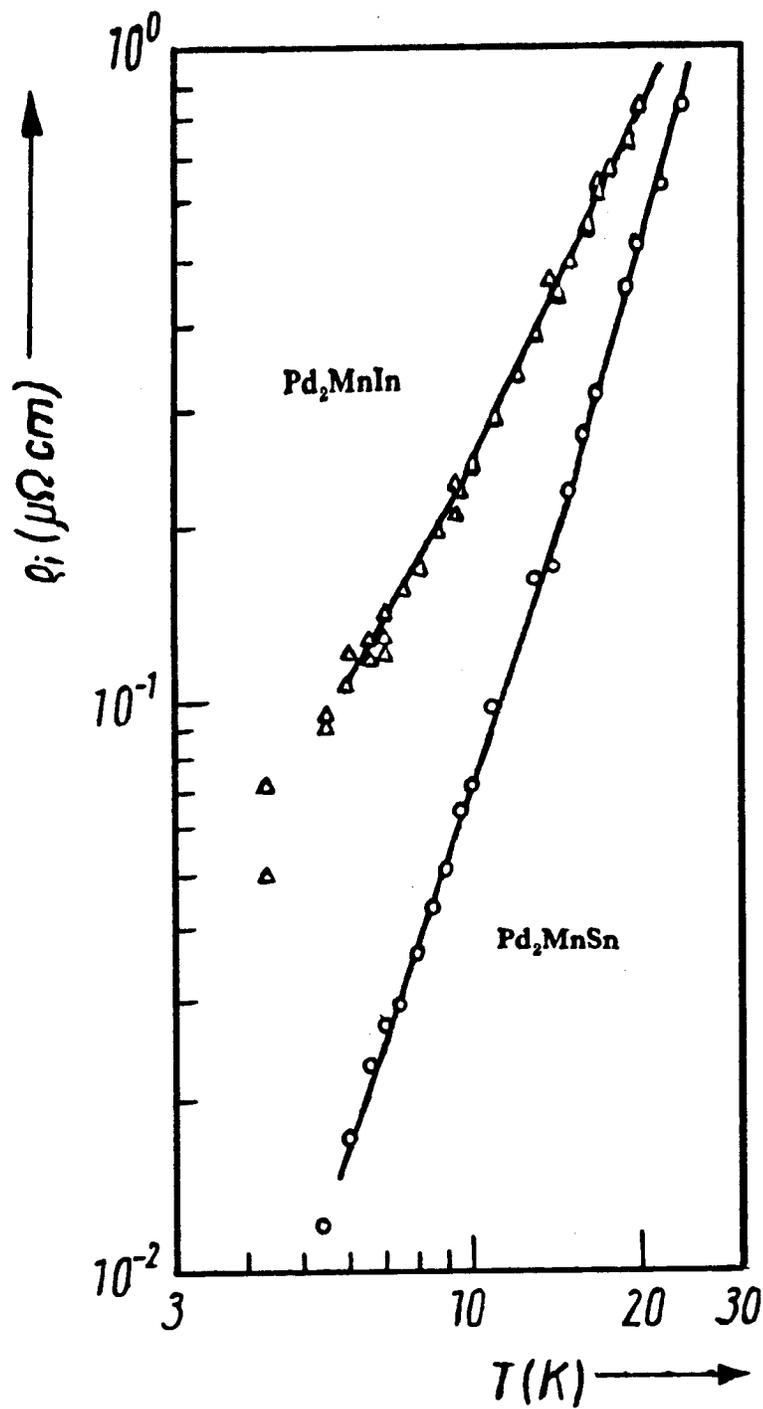


Figura 6.4 - Resistividade elétrica em função da temperatura das ligas Pd_2MnIn (Δ) e Pd_2MnSn (\bullet), (Schreiner et al, [58]).

APÊNDICE ACALIBRAÇÃO DO TERMÔMETRO DE GERMÂNIO

A temperatura do porta-amostra é determinada por um termômetro resistivo de germânio fabricado e calibrado pela Scientific Instruments, Inc. entre 1,5 e 15 K.

A configuração das ligações elétricas do sensor utilizada pelo fabricante na sua calibração foi a de 4 bornes, sendo dois de corrente e dois de tensão. Como, no calorímetro, o sensor faz parte de uma ponte Kelvin, operando em configuração elétrica diferente daquela especificada pelo fabricante, foi necessário refazer a sua calibração.

A calibração foi feita instalando o sensor no porta-amostra, na configuração de 3 bornes, juntamente com um sensor de carvão calibrado, CGR (Lake Shore Cryotronics, Inc.). A calibração foi feita comparando os valores resistivos de dois sensores em 35 pontos de temperatura entre 1,5 e 10 K.

Utilizando um computador IBM-PC ajustamos a função

$$\log_{10} T = \sum_{n=0}^7 a_n \exp(n \log_{10} R) \quad (\text{A.1})$$

aos pontos experimentais, por mínimos quadrados. O maior desvio observado foi de 0,3%. Os pontos de calibração juntamente com a curva ajustada estão na figura A 1.

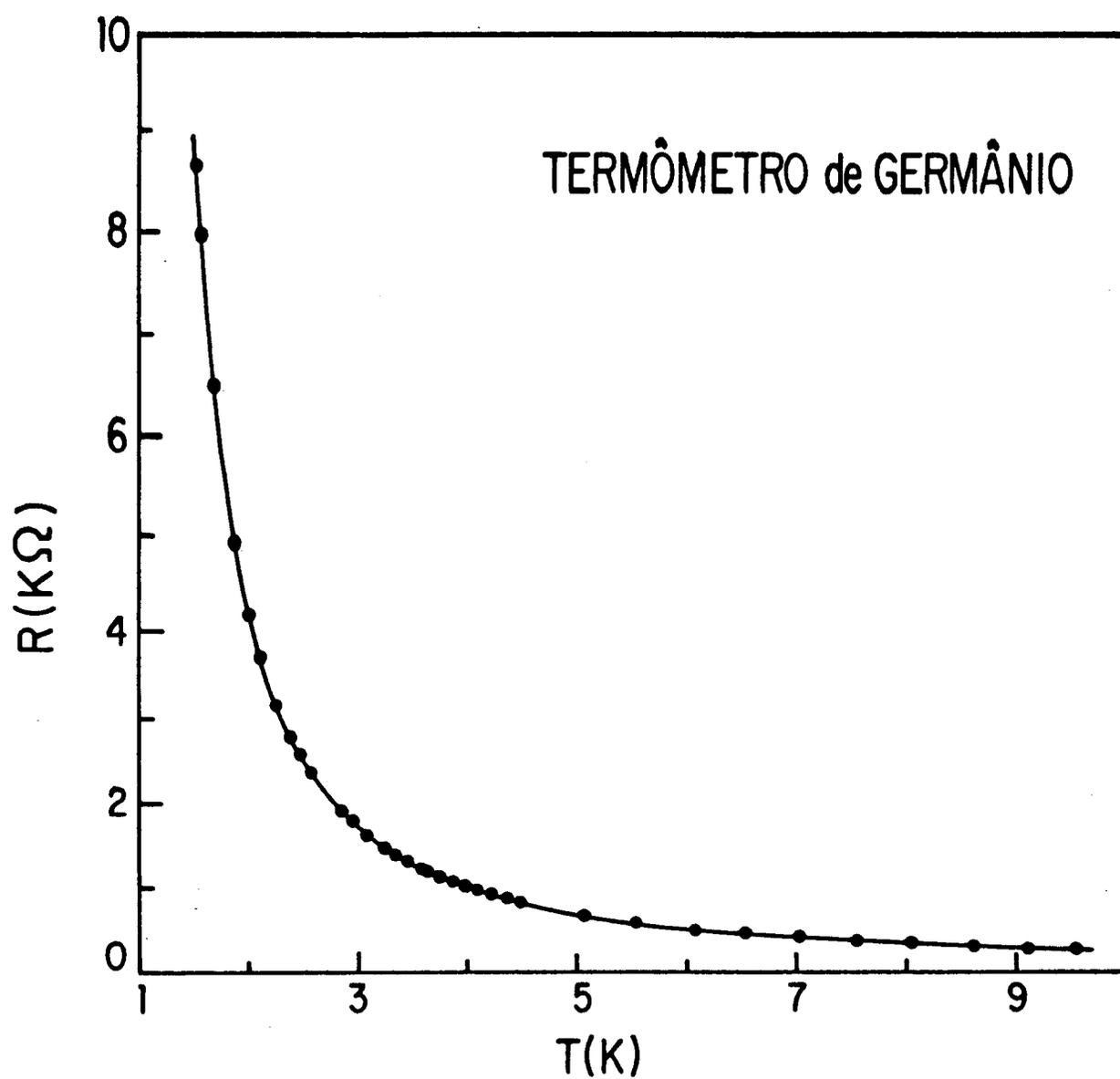


Figura A 1 - Curva de calibração do termômetro de germânio.

APÊNDICE B

CIRCUITOS ELÉTRICOS DO CALORÍMETRO

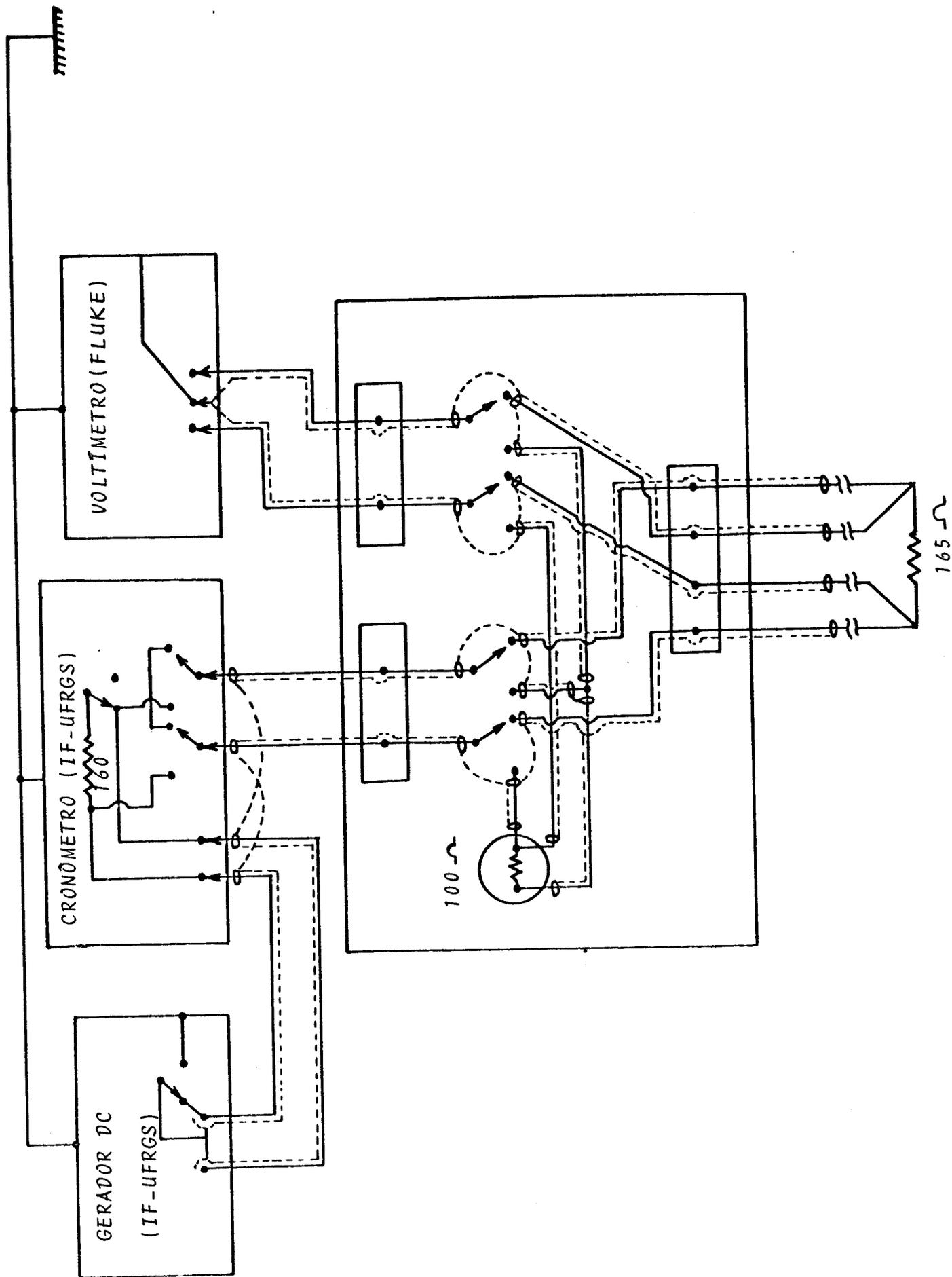


Figura B.1 - Circuito elétrico da potência do porta-amostra.

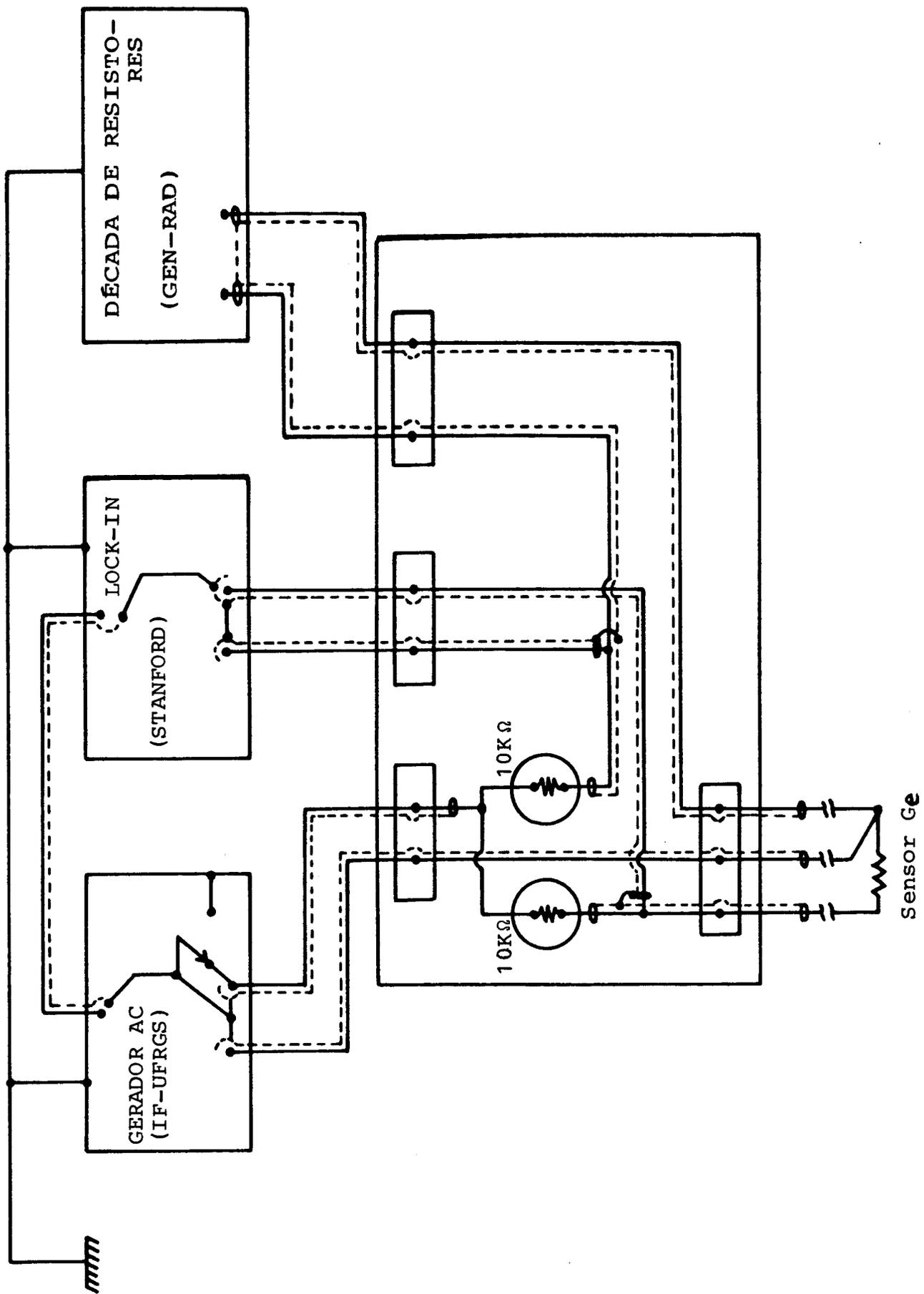
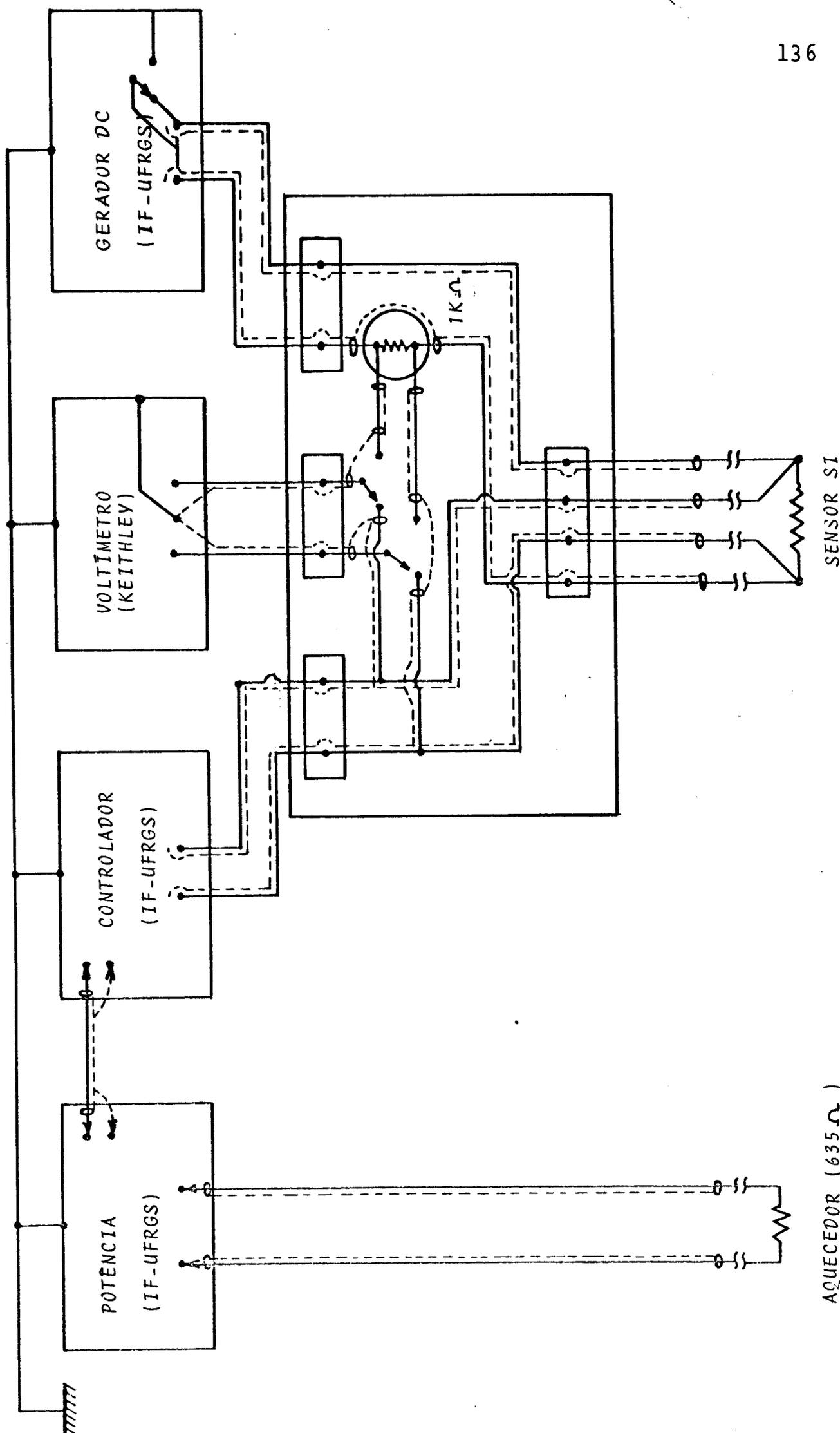


Figura B.2 - Circuito elétrico do sensor de temperatura do porta-amostra



AQUECEDOR (635Ω)

Figura B.3 - Circuito elétrico do regulador da blindagem térmica.

APÊNDICE C

Tabela C.1 - Elementos químicos, abundância natural, spin nuclear (I), momento magnético nuclear (μ), dos isótopos constituintes das ligas de Heusler que compõe o presente trabalho.

ELEMENTO	ABUNDÂNCIA NATURAL (%)	I	μ (μ_N)
Mn ⁵⁵	100	5/2	3,4611
Co ⁵⁹	100	7/2	4,6388
Ni ⁶¹	1,25	3/2	0,746
Cu ⁶³	69,09	3/2	2,2206
Cu ⁶⁵	30,91	3/2	2,3790
Pd ¹⁰⁵	22,23	5/2	-0,57
Sn ¹¹⁷	7,67	1/2	-0,9949
Sn ¹¹⁹	8,68	1/2	-1,0409
Sb ¹²¹	57,25	5/2	3,3417
Sb ¹²³	42,75	7/2	2,5334
In ¹¹³	4,16	9/2	5,4960
In ¹¹⁵	95,84	9/2	5,5073

Tabela C.2 - Campos hiperfinos (H_{eff}) em ligas de Heusler, X_2YZ que compõe o presente trabalho.

L I G A	SITIO X		SITIO Y		SITIO Z	
	H_{eff} (Koe)	Ref.	H_{eff} (Koe)	Ref.	H_{eff} (Koe)	Ref.
$\text{Co}_2\text{Mn Sn}$	-156	[64]	352	[53]	107	[59]
$\text{Ni}_2\text{Mn Sn}$	-123	[60]	313	[53]	87	[61]
$\text{Cu}_2\text{Mn Sn}$	-175	[62]	-231	[62]	200	[61]
$\text{Pd}_2\text{Mn Sn}$	-226	[54]	350	[54]	-35	[61]
$\text{Ni}_2\text{Mn Sb}$	- 60	[60]	285	[53]	293	[63]

APÊNDICE D

Expressão exata para a aproximação de Debye.

$$C_V(T, \nu) = 3R \int_0^{\infty} \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) \left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right)}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1\right)^2} D(\omega) d\omega$$

Aproximação de Debye: $D(\omega) d\omega = 3 \frac{\omega^2}{\omega_D} d\omega$

$$C_V(T, \nu) = 9R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{z^4 e^z}{(e^z - 1)^2} dz$$

$$\int_0^{\theta_D/T} \frac{z^4 e^z}{(e^z - 1)^2} dz = \int_0^{\theta_D/T} z^4 (e^{-z} + 2e^{-2z} + 3e^{-3z} + 4e^{-4z} + \dots) dz$$

$$\int_0^{\theta_D/T} z^4 e^{-z} dz = 24 - e^{-\theta_D/T} \left[\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^4 + 4 \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 + 12 \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^2 + 24 \left(\frac{\theta_D}{T}\right) + 24 \right]$$

$$2 \int_0^{\theta_D/T} z^4 e^{-2z} dz = 1,5 - e^{-2\theta_D/T} \left[\left(\frac{2\theta_D}{T}\right)^4 + 4 \left(\frac{2\theta_D}{T}\right)^3 + 12 \left(\frac{2\theta_D}{T}\right)^2 + 24 \left(\frac{2\theta_D}{T}\right) + 24 \right]$$

$$\therefore n \int_0^{\theta_D/T} z^4 e^{-nz} dz = \frac{1}{n^4} \int_0^{n\theta_D/T} z^4 e^{-z} dz$$

APÊNDICE EA) CONSTANTES FÍSICAS:

$$\begin{aligned}
 k_B &= 1,38 \times 10^{-20} \text{ mJ/K} = 1,38 \times 10^{-16} \text{ erg/K} \\
 &= 8,613 \times 10^{-5} \text{ eV/K} = 3,297 \times 10^{-24} \text{ cal/K} \\
 &= 6,33 \times 10^{-6} \text{ Ry/K}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R &= 8,31 \text{ J/mol.K} = 8,31 \times 10^7 \text{ erg/mol.K} \\
 &= 5,19 \times 10^{19} \text{ eV/mol.K} = 1,985 \text{ cal/mol.K} \\
 &= 3,812 \times 10^{18} \text{ Ry/mol.K}
 \end{aligned}$$

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} / \text{mol}$$

B) RELAÇÕES ENTRE UNIDADES:

$$1\text{J} = 10^7 \text{ erg} = 0,2389 \text{ cal} = 6,242 \times 10^{18} \text{ eV} = 4,587 \times 10^{17} \text{ Ry}$$

C) SÍMBOLOS:

T = Temp. absoluta (K)

V = Volume

p = Pressão

M = Massa

v = Número de moles

E = Energia

Q = Calor

S = Entropia

ρ = Densidade

ϵ_F = Energia de Fermi

$g(\epsilon, A)$ = Densidade estados eletrônicos

$f(\epsilon, T)$ = Ocupação nível ϵ

N = Número de celas no cristal

n = Número de átomos/cela

m_a = Número de átomos/molécula

N_m = Número de celas magnéticas

D) FORMULÁRIO:

$$C_a(T, A) = \frac{1}{A} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_a = \frac{T}{A} \left(\frac{dS}{dT} \right)_a \quad (2.1)$$

onde: $a \rightarrow p, V$ (mantidos constantes); $A \rightarrow V, v, M$ (por unidade de)

$$C_V(T, v) = C_p(T, v) - \frac{TV}{v} \frac{\alpha^2}{K} \quad (2.2)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{coef. expansão térmica}) \quad (2.3)$$

$$K = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (\text{coef. compressibilidade}) \quad (2.4)$$

$$C_V(T, V) = \frac{1}{V} \frac{1}{K_B T^2} \overline{(\Delta E)^2} \quad (2.6)$$

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{(E - \bar{E})^2} \quad (\text{dispersão quadrática média}) \quad (2.7)$$

$$C_V(T, V) = \frac{1}{V} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{1}{V} \left(\frac{dE}{dT} \right)_V =$$

$$C_V(T, V) = \frac{d}{dT} \int_0^\infty \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \quad (2.8)$$

$$C_V(T, A) = \gamma_V(A) T \quad (\text{elétrons}) \quad (2.9)$$

onde $A \rightarrow V$, (cm^3); v , (mol); M , (g).

$$\gamma_V(V) = \frac{\pi^2}{6} k_B^2 [g_{\uparrow}(\epsilon_F, V) + g_{\downarrow}(\epsilon_F, V)] \quad (2.13)$$

$$\gamma_V(V) = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 g(\epsilon_F, V) \quad (\text{caso degenerado}) \quad (2.10)$$

$$\gamma_V(v) = V_{\text{mol}} \cdot \gamma_V(V) \quad (2.11)$$

$$\gamma_V(M) = (1/\rho) \gamma_V(V) \quad (2.12)$$

VALORES EQUIVALENTES:

Energia	$[\gamma_V(A)]$
mJ	mJ/K ² .A =
erg	10 ⁴ erg/K ² .A =
cal	2,389 x 10 ⁻⁴ cal/K ² .A =
eV	6,242 x 10 ¹⁵ eV/K ² .A =
Ry	4,587 x 10 ¹⁴ Ry/K ² .A =

onde: $A \rightarrow \text{cm}^3$, (v) ; mol, (v) ; g, (M)

$$g_{\uparrow}(\epsilon_F, A) + g_{\downarrow}(\epsilon_F, A) = \frac{6}{\pi^2 k_B^2} \gamma_V(A)$$

CASO DEGENERADO:

$$g(\epsilon_F, A) = \frac{3}{\pi^2 k_B^2} \gamma_V(A)$$

RELAÇÕES NUMÉRICAS (CASO DEGENERADO):

γ_V (A)	$g(\epsilon_F, A)$	$[g(\epsilon_F, A)]$
mJ/K ² A	$1,596 \times 10^{39} \gamma_V(A)$	estados/mJ.A
erg/K ² A	$1,596 \times 10^{31} \gamma_V(A)$	estados/erg.A
cal/K ² A	$2,796 \times 10^{46} \gamma_V(A)$	estados/cal.A
eV/K ² A	$4,097 \times 10^7 \gamma_V(A)$	estados/eV.A
Ry/K ² .A	$7,586 \times 10^9 \gamma_V(A)$	estados/Ry.A

DENSIDADE DE ESTADOS POR MOLÉCULA (CASO DEGENERADO):

γ_V (v)	$g(\epsilon_F, \text{molécula})$	$[g(\epsilon_F, \text{molécula})]$
mJ/K ² .mol	$0,424 \gamma_V(v)$	estados/eV.molécula
mJ/K ² .mol	$5,772 \gamma_V(v)$	estados/Ry.molécula

"ELÉTRONS LIVRES" (CASO DEGENERADO):

$$g_S(\epsilon_F, V) = \frac{3}{2} \frac{\rho_{el}}{\epsilon_F} \quad (2.14)$$

$$\epsilon_F = 3,642 \times 10^{-15} \cdot \rho_{el}^{2/3} \quad (\text{eV})$$

$$\left[\gamma_V^{(s)} (v) \right] \quad \gamma_V^{(s)} (v)$$

$$\text{eV/K}^2 \cdot \text{mol} \quad 1,007 \times 10^7 \cdot V_{\text{mol}} \cdot \rho_{el}^{1/3}$$

$$\text{mJ/K}^2 \cdot \text{mol} \quad 1,613 \times 10^{-9} \cdot V_{\text{mol}} \cdot \rho_{el}^{1/3}$$

$$\text{cal/k}^2 \cdot \text{mol} \quad 3,854 \times 10^{-13} \cdot V_{\text{mol}} \cdot \rho_{el}^{1/3}$$

$$\text{Ry/K}^2 \cdot \text{mol} \quad 7,399 \times 10^{-5} \cdot V_{\text{mol}} \cdot \rho_{el}^{1/3}$$

$$\text{onde: } \left[\rho_{el} \right] = \frac{n \varphi \text{ elétons}}{\text{cm}^3}$$

$$\left[V_{\text{mol}} \right] = \text{cm}^3$$

$$\left[g_S (\epsilon_F, V) \right] \quad g_S (\epsilon_F, V)$$

$$(\text{eV} \cdot \text{cm}^3)^{-1} \quad 4,119 \times 10^{14} \cdot \rho_{el}^{1/3}$$

$$(\text{mJ} \cdot \text{cm}^3)^{-1} \quad 2,571 \times 10^{30} \cdot \rho_{el}^{1/3}$$

$$(\text{cal} \cdot \text{cm}^3)^{-1} \quad 1,076 \times 10^{34} \cdot \rho_{el}^{1/3}$$

$$(\text{Ry} \cdot \text{cm}^3)^{-1} \quad 5,605 \times 10^{15} \cdot \rho_{el}^{1/3}$$

$$C_V^{\text{Rede}}(T, V) = \frac{3 n N k_B}{V} \int_0^{\omega_{\text{max}}} \frac{(\hbar\omega/K_B T)^2 \exp(\hbar\omega/K_B T)}{[\exp(\hbar\omega/K_B T) - 1]^2} \mathbf{D}(\omega) d\omega \quad (2.23)$$

$$C_V^{\text{Einstein}}(T, V) = \frac{3n N K_B}{V} \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp(-\theta_E/T)}{[\exp(-\theta_E/T) - 1]^2} \quad (2.27)$$

$$K_B \theta_E = \hbar\omega_E \quad (2.26)$$

Para $T \ll \theta_E$:

$$C_V^{\text{Einstein}}(T, V) = \frac{3n N K_B}{V} \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \exp(-\theta_E/T) \quad (2.30)$$

$$C_V(T, v) = 3 m_a R \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \exp(-\theta_E/T) \quad (2.31)$$

$$k_B \theta_D = \hbar\omega_D \quad (2.37)$$

$$C_V^{\text{Debye}}(T, V) = \frac{9n N K_B}{V} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{z^4 e^z}{(e^z - 1)^2} dz \quad (2.39)$$

Para $T \gg \theta_D$:

$$C_V^{\text{Debye}}(T, V) = \frac{3n N K_B}{V} \quad (2.40)$$

$$C_V^{\text{Debye}}(T, v) = 3 m_a R \quad (2.41)$$

Para $T \ll \theta_D$:

$$C_V^{\text{Debye}}(T, V) = \frac{12\pi^4}{5} \frac{n N K_B}{V} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (2.42)$$

$$C_V^{\text{Debye}}(T, \nu) = \frac{12\pi^4}{5} m_a R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (2.43)$$

MAGNONS FERROMAGNÉTICOS - BAIXAS TEMPERATURAS:

SISTEMAS C/SIMETRIA CÚBICA :

$$C_V^{\text{Magnons-F}}(T, \nu) = 0,113 K_B \left(\frac{K_B T}{2J S a^2}\right)^{3/2} \quad (2.51)$$

$$C_V^{\text{Magnons-F}}(T, \nu) = 6,691 K_B \frac{N}{V} \left(\frac{T}{\theta_C}\right)^{3/2}, \quad T \ll \theta_C \quad (2.52)$$

$$C_V^{\text{Magnons-F}}(T, M) = \frac{1}{V\rho} C_V^{\text{Magnons-F}}(T, \nu) \quad (2.53)$$

Onde : J = Integral de troca

S = Spin

a = parâmetro da rede magnética

MAGNONS ANTIFERROMAGNÉTICOS - BAIXAS TEMPERATURAS

SISTEMA CÚBICO SIMPLES :

$$K_B \theta_N = 4\sqrt{3} S a q_{\text{máx}} \quad (2.57)$$

$$N_{\text{MAG}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} q_{\text{máx}}^2 \quad (n^\circ \text{ celas magnéticas}) \quad (2.58)$$

$$C_V^{\text{Magnons-AF}}(T, \nu) = \frac{8\pi^4}{5} K_B \frac{N}{V} \left(\frac{T}{\theta_N}\right)^3 \quad (2.59)$$

$$\begin{array}{c} \text{Magnons-AF} \\ C_V (T, \nu) = V_{\text{mol}} C_V (T, V) \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Magnons-AF} \\ \\ \end{array} \quad (2.60)$$

$$\begin{array}{c} \text{Magnong-AF} \\ C_V (T, M) = \frac{1}{\rho} C (T, V) \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Magnons-AF} \\ \\ \end{array} \quad (2.61)$$

$$\begin{array}{c} \text{Schottky} \\ C_V (T, \nu) = \frac{R}{(K_B T)^2} \frac{\sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n (\epsilon_i^2 - \epsilon_i \epsilon_j) \exp[-(\epsilon_i + C_j)/K_B T]}{\sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n \exp[-(i + C_j)/K_B T]} \end{array} \quad (2.70)$$

ou

$$\begin{array}{c} \text{Schottky} \\ C_V (T, \nu) = \frac{R}{(K_B T)^2} \overline{(\Delta E)^2} \end{array} \quad (2.71)$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 - ZIMAN, J. M. Eletrons and Phonons, Oxford, Clarendon Press, 1960.
- 02 - COCHRAN, W. Adv. Phys. 9, 387(1960).
- 03 - ABBÉ, D.; CAUDRON, R.; PYNN, R. J. Phys. F: Met. Phys. 14, 1117(1984).
- 04 - MORI, M.; YAMADA, Y.; SHIRANE, G. Solid St. Comm. 17, 127 (1975).
- 05 - PACE, N. G.; SAUNDERS, G.A. Solid St. Comm. 9, 331(1971).
- 06 - LI, D. Y.; WU, X. F.; KO, T. Phys. Stat. Sol. (b), 154, 85(1989).
- 07 - MIURA, S.; MAEDA, S.; NAKANISHI, N. Phil. Mag. 30, 565 (1974).
- 08 - KITTEL, C. Quantum Theory of Solids, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
- 09 - OKAZAKI, A.; TURBERFIELD, K. C.; STEVENSON, R. W. H. Phys. Lett, 8, 9(1964).
- 10 - 19 Ann. Calorimetry Cont. 13-16, oct. 1964, Washington D. C.
- 11 - CORAK, W. S. Phys Rev. 98, 1699(1955).
- 12 - GRIFFEL, M.; VEST, R. W.; SMITH, J. F. J. chem. Phys. 27, 1267(1957).
- 13 - FRANK, J. P.; MANCHESTER, F. D.; MARTIN, D. L. Proc. Roy. Soc. A263, 494(1961).
- 14 - PHILLIPS, N. E. Phys. Rev. 134, A385(1964).
- 15 - BESNUS, M. J.; KAPPLER, J. P.; RAVET, M. F.; MEYER, A.; LAHIOVEL, R.; PIERRE, J.; SIAUD, E.; NIEVA, G.; SERENI, J. J. Less-Common Met., 120, 101(1986).
- 16 - GALERA, R. M.; PIERRE, J.; SIAUD, E.; MURANI, A. P. J. Less-Common Met., 97, 151(1984).
- 17 - FELNER, I. Solid State Commun., 56, 315(1985).
- 18 - ISHIKAWA, M.; JORDA, J. L.; JUNOD, A. Proc. Int. Cont. on Superconductivity in d and f band metals, Karlsruhe 1982, p.141-144.
- 19 - WEBSTER, P. J.; TEBBLE, R. S. Phyl. Mag. 16, 347(1967).
- 20 - WEBSTER, P. J. Contemp. Phys. 10, 559(1969).
- 21 - WEBSTER, P. J.; RAMADAN, M. R. I. J. Mag. Mag. Mat. 5, 51(1977).
- 22 - WEBSTER, P. J.; RAMADAN, M. R. I. J. Mag. Mag. Mat. 13, 301(1979).

- 23 - WEBSTER, P. J. J. Appl. Phys. 52(3), 2040(1981).
- 24 - WEBSTER, P. J.; MANKIKAR, R. M. J. Mag. Mag. Mat. 42, 300(1984).
- 25 - WEBSTER, P. J. J. Phys. Chem. Solids 32, 1221(1971).
- 26 - WEBSTER, P. J.; ZIEBECK, K. R. A. J. Phys. Chem. Solids. 34, 1647(1973).
- 27 - WEBSTER, P. J.; TEBBLE, R. S. J. Appl. Phys. 39, 471(1968).
- 28 - CAMPBELL, C. C. M. J. Phys. F. 5, 1931(1975).
- 29 - PRICE, D. C.; RUSH, J. D.; JOHNSON, C. E.; THOMAS, M. F.; WEBSTER, P. J. J. de Physique CG Suppl. 37, 317(1976).
- 30 - SCHAF, J. Tese de Doutorado, Instituto de Física, UFRGS (1979).
- 31 - CAROLI, B.; BLANDIN, A. J. Phys. Chem. Solids. 27, 503(1966).
- 32 - DANIEL, E.; FRIEDEL, J. J. Phys. Chem. Solids. 24, 1601(1963).
- 33 - JENA, P.; GELDART, D. J. W. Solid St. Comm. 15, 139(1974).
- 34 - BLANDIN, A.; CAMPBELL, J. A. Phys. Rev. Lett. 31, 51 (1973).
- 35 - ISHIKAWA, Y.; NODA, Y. AIP Conf. Proc. 24, 145(1974).
- 36 - ISHIKAWA, Y.; TAJIMA, K.; RADHAKRISHNA, P. J. Phys. Soc. Japan, 40, 1597(1976).
- 37 - NODA, Y.; ISHIKAWA, Y. J. Phys. Soc. Japan, 40, 690(1976).
- 38 - KÜBLER, J.; WILLIAMS, A. R.; SOMMERS, C. B. Phys. Rev. B, 28, 1745(1983).
- 39 - SILVA, E. Z.; JEPSEN, O.; ANDERSEN, O. K. Solid St. Commun. 67, 13(1988).
- 40 - ISHIDA, S.; ISHIDA, J.; ASANO, S.; YAMASHITA, J. J. Phys. Soc. Japan, 45, 1239(1978).
- 41 - ISHIDA, S.; KUBO, Y.; ISHIDA, J.; ASANO, S. J. Phys. Soc. Japan, 48, 814(1980).
- 42 - ISHIDA, S.; ASATO, H.; IWASHIWA, E.; KUBO, Y.; ISHIDA, J. J. Phys. F: Metal Phys. 11, 1035(1981).
- 43 - ISHIDA, S.; AKAZAWA, S.; KUBO, Y.; ISHIDA, J. J. Phys. F: Met. Phys., 12, 1111(1982).
- 44 - ISHIDA, S.; ASANO, S.; ISHIDA, J. J. Phys. Soc. Japan, 53, 2718(1984).
- 45 - SCHREINER, W. H. Tese de Doutorado, Instituto de Física da UFRGS (1982).
- 46 - KUNZLER, J. V. Tese de Doutorado, Instituto de Física da UFRGS (1980).
- 47 - HURD, C. M.; McALISTER, S.P. J. Magn. Magn. Mat. 61, 114(1986).

- 48 - McALISTER, S. P.; SHIOZAKI, I.; HURD, C. M.; STAGER, C. V. J. Phys. F: Metal Phys. 11, 2129(1981).
- 49 - FRAGA, G. F. F. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da UFRGS (1984).
- 50 - OGIBA, F. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da UFRGS (1980).
- 51 - LOUNASMAA, O. V. Hiperfine Interactions, Academic Press, New York - London (1967).
- 52 - FENANDER, N. G.; WIKTORIN, L.; MYERS, H. P. J. Phys. Chem. Solids, 29, 1973(1968).
- 53 - SHINOHARA, T. J. Phys. Soc. Japan, 28, 313(1970).
- 54 - KHÓI, L.D.; VIJARAGHAWA, R.; MALIK, S. K.; NAGRAJAN, V. Phys. Lett. 33A, 435(1970).
- 55 - SCHREINER, W. H.; BRANDÃO, D. E.; OGIBA, F.; KUNZLER, J. J. Phys. Chem. Solids, 43, 777(1982).
- 56 - FRAGA, G. L. F.; KUNZLER, J. V.; OGIBA, F.; BRANDÃO, D. E. Phys. Stat. Sol. (a), 83, K187(1984).
- 57 - FRAGA, G. L. F.; JUNZLER, J. V.; BRANDÃO, D. E. J. Phys. Chem. Solids, 46, 1071(1985).
- 58 - SCHREINER, W. H.; PUREUR, P.; BRANDÃO, D. E. Phys. Stat. Sol. (a), 60, K123(1980).
- 59 - WILLIAMS, J. M. J. Phys. C: Solid St. Phys, 2, 2037 (1969).
- 60 - LOVE, J.C. Hipertine Int. Conf. Proc. (L'Aquila), 953 (1972).
- 61 - GELDART, D. J. W.; CAMPBELL, C. C. M.; POTHIER, P. J.; LEIPER, W. Can. J. Phys. 50, 206(1972).
- 62 - SHINOHARA, T. J. Phys. Soc. Japan, 27, 1127(1969).
- 63 - CAMPBELL, C. C. M. J. Phys. F: Metal Phys. 5(10), 1931 (1975).
- 64 - KAWAKAMI, M.; KASAMATSU, Y.; IDO, H. J. Magn. Magn. Mat. 70, 265(1987).
- 65 - TAJIMA, K.; ISHIKAWA, y, WEBSTER, P.J.; STRINGFELLOW, M. W.; TOCCHETTI, D.; ZEABECK, R.A. J. Phys. Soc. Japan, 43, 483 (1977).