

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE FÍSICA**

ESTUDO DO CALOR ESPECÍFICO DE COMPOSTOS HEUSLER  
PARAMAGNÉTICOS, DA SÉRIE DO NÍQUEL  $Ni_2TAl$ , ONDE  $T = Ti$ ,  
 $Zr$ ,  $Hf$ ,  $V$ ,  $Nb$  e  $Ta$ .

**FÁBIO SARAIVA DA ROCHA**

Dissertação realizada sob a orientação  
do Dr. Delmar E. Brandão e Co-orientação  
do Dr. Gilberto L. F. Fraga, apresentada ao  
Instituto de Física da UFRGS em preenchi-  
mento dos requisitos para a obtenção do tí-  
tulo de Mestre em Física.

---

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

Porto Alegre, março de 1997.

**Ao meu querido Pai !**

*( In Memoriam )*

**À minha Esposa Djanir.**

*(Porquê o coração não pode ser explicado...)*

## *AGRADECIMENTOS*

- À minha Mãe pelo apoio dado em todos os momentos, em especial nos mais difíceis ...

- A toda a minha Família.

- Ao Prof. Dr. Delmar E. Brandão pela orientação e pelas lições de vida.

- Ao Prof. Dr. Gilberto L. F. Fraga por ter me co-orientado.

- Ao Prof. Dr. Affonso A. Gomes pelas indispensáveis discussões.

- Ao Marco Boff, ao Henrique Marks e ao Eder Kinast pela ajuda no tratamento computacional.

- Ao pessoal da biblioteca pelo apoio bibliográfico.

- À Turma por tudo ...



# ÍNDICE

Resumo.....	7
Abstract.....	8
1) Introdução.....	9
2) Calor Específico	
2.1-Mecanismos de absorção de energia.....	10
2.1.1-Introdução.....	10
2.1.2-Calor específico eletrônico.....	13
2.1.3-Calor específico da rede cristalina.....	17
2.1.4-Calor específico da rede magnética.....	24
2.1.5-Calor específico nuclear.....	28
2.2-Métodos de medida do calor específico.....	31
2.2.1-Introdução.....	31
2.2.2-Método de relaxação.....	34
2.2.3-Método A.C. ....	37
2.2.4-Método de aquecimento contínuo.....	40
2.2.5-Método adiabático.....	41
3) Equipamento de medida.....	44
3.1-Introdução.....	44
3.2-Calorímetro.....	44
3.3-Conjunto periférico de vácuo e de gases.....	46
3.4-Sistema elétrico e equipamento eletrônico.....	48

3.5-Calibrações.....	53
3.5.1-Calibração do sensor de temperatura..	53
3.5.2-Calibração do porta amostra e testes de funcionamento do calorímetro.....	55
4)Compostos Heusler.....	61
4.1-Introdução.....	61
4.2-Compostos Heusler com $T = Mn$ .....	64
4.3-Compostos Heusler com $T \neq Mn$ .....	65
5) Trabalhos experimentais.....	68
5.1-Introdução.....	68
5.2-Fabricação de amostras.....	68
5.3-Difração de raio-X e parâmetro de rede ( $A_0$ ).....	70
5.4-Medidas de calor específico e ajustes polinomiais.....	71
6) Discussão e conclusões.....	81
6.1-Parâmetros de rede.....	81
6.2-Densidade de estados eletrônicos.....	82
6.3-Calor específico de rede.....	84
6.4-Supercondução.....	87
Apêndice A ( Termometria ).....	90
Apêndice B ( Análise da estrutura cristalina por raio-X ).....	98
Bibliografia.....	111

## Resumo

Neste trabalho apresentamos os resultados experimentais da medida do calor específico dos compostos Heusler da série  $Ni_2TAl$ , onde  $T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$ .

Estas medidas foram feitas utilizando-se um calorímetro adiabático que atua na faixa de 1,84 K a 10,3 K e visaram o estudo da estrutura eletrônica dos compostos em termos da densidade de estados eletrônicos à nível de Fermi, bem como da dinâmica da rede cristalina, com o uso dos modelos de Debye e de Einstein para o calor específico.

Apresentamos, também, uma descrição do calorímetro, seu funcionamento e as alterações ocorridas em função deste trabalho.

## Abstract

In this work, the experimental results of the specific heat measurements of Heusler compounds  $\text{Ni}_2\text{TAl}$ ,  $\text{T} = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta}$  are discussed.

The measurements were performed by using an adiabatic calorimeter, working in the temperature range of 1,84 K to 10,3 K, in order to study the electronic structure of the compounds in terms of the density of states at the Fermi energy level, as well as the crystalline dynamics in terms of the Debye and Einstein model for specific heat.

Are presented also a description of the calorimeter, its operational details and the modifications introduced during the development of the present work.

## 1) Introdução

Foram estudadas duas sequências isoeletrônicas de compostos intermetálicos Heusler da série do níquel pela medida do calor específico.

A primeira sequência é dada por  $Ni_2TAl$  onde  $T = Ti, Zr, Hf$ .

A segunda sequência é dada por  $Ni_2TAl$  onde  $T = V, Nb, Ta$ .

No capítulo 2, apresentamos a teoria que está presente na descrição dos mecanismos de absorção de energia dos sólidos e os principais métodos de medida do calor específico.

No capítulo 3, é feita uma breve descrição do equipamento de medida, sua operação e as alterações ocorridas. Em especial é relatado todo o processo de calibração do calorímetro.

No capítulo 4, apresentamos as características principais dos compostos Heusler e um apanhado literário das séries aqui estudadas.

No capítulo 5, são apresentadas as informações sobre o preparo e caracterização das amostras estudadas e os resultados experimentais das medidas de calor específico.

No capítulo 6, apresentamos a discussão e as conclusões deste trabalho.

## 2) Calor Específico

### 2.1) Mecanismos de absorção de energia

#### 2.1.1) Introdução

A quantidade de calor necessária para produzir um determinado aumento de temperatura em uma dada massa varia de substância para substância.

A relação existente entre esta quantidade de calor  $\Delta Q$ , que é entregue à massa, e o acréscimo de temperatura,  $\Delta T$  por ela sofrido, chamamos de *Capacidade térmica do corpo* ( $C$ ), definida como:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (2.1)$$

A capacidade térmica é igual a quantidade de calor que se precisa para elevar de um grau a temperatura de um corpo.

Chamamos *Calor específico* ( $c$ ) à capacidade térmica dividida por uma quantidade específica ( $A$ ) que pode expressar um volume, uma dada quantidade de massa ou o mol. Logicamente, o calor específico depende do intervalo de temperatura considerado e é característico do material constituinte do corpo. É definido como:

$$c = \frac{C}{A} = \frac{1}{A} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (2.2)$$

Estas equações fornecem valores médios das grandezas no intervalo  $\Delta T$ . Com rigor, o calor específico sob determinada condição de vínculo ( $a$ ), fica:

$$C_a(T, A) = \frac{1}{A} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_a = \frac{1}{A} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_a = \frac{T}{A} \left( \frac{dS}{dT} \right)_a \quad (2.3)$$

onde a condição de vínculo (  $a$  ) pode significar pressão constante (  $a = P$  ) ou volume constante (  $a = V$  ). Em ( 2.3 ),  $dS$  significa a variação de entropia ocorrida no corpo.

No caso do calor específico por unidade de volume e a volume constante, temos por definição termodinâmica:

$$C_v(T, V) = \frac{1}{V} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v = \frac{1}{V} \left( \frac{dU}{dT} \right)_v = \left( \frac{du}{dT} \right)_v \quad (2.4)$$

sendo  $u = \frac{U}{V}$  a densidade de energia interna.

A relação existente entre os calores específicos molares a volume (  $V$  ) e pressão (  $P$  ) constantes é dada por:

$$C_v(T, v) = C_p(T, v) - \frac{TV}{v} \frac{2\alpha}{\kappa} \quad (2.5)$$

sendo  $\alpha$  o coeficiente de expansão térmica, dado por:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.6)$$

$\kappa$  o coeficiente de compressibilidade, dado por:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.7)$$

e  $v$  o número de moles contidos na amostra.

Para estado sólido, podemos dizer que é válido:

$$C_v(T, v) = C_p(T, v) \quad (2.8)$$

até a temperatura ambiente.

Se entregamos ao corpo uma dada energia geramos um aumento de sua entropia e promovemos a ocupação dos níveis energéticos mais altos dos sistemas microscópicos de partículas e/ou “quasi-partículas”.

A estrutura destes sistemas de partículas ou “quasi-partículas” que formam um sólido é determinada basicamente pelos átomos constituintes, sua disposição espacial e suas interações.

O calor específico “global” de uma substância é aditivo, ou seja, recebe a contribuição de cada um destes sistemas de partículas, basicamente elétrons na banda de condução, e “quasi-partículas” ( magnons e fonons ).

A seguir apresentamos a teoria que está presente na descrição dos principais mecanismos de absorção de energia dos sólidos metálicos.



### 2.1.2) Calor específico eletrônico

Como já definimos, o calor específico por unidade de volume a volume constante é dado por:

$$C_v(T,V) = \frac{T}{V} \left( \frac{dS}{dT} \right)_V = \left( \frac{du}{dT} \right)_V \quad (2.9)$$

Usando a teoria de elétrons livres e independentes podemos escrever a energia interna (  $U$  ) como:

$$U = 2 \sum_k \epsilon(k) f\{\epsilon(k)\} \quad (2.10)$$

sendo  $\epsilon(k) = \frac{(\hbar k)^2}{2m}$  a energia de cada estado  $k$  no caso mais simples de elétrons "s",  $f\{\epsilon(k)\}$  a função distribuição para férmions e o fator 2 considera que cada nível  $k$  pode conter dois elétrons com spins opostos.

O número total de elétrons (  $N$  ) é apenas a soma, sobre todos os estados, do número médio em cada estado contando as duas direções de spins:

$$N = 2 \sum_k f\{\epsilon(k)\} = 2 \sum_k \left\{ \exp[(\epsilon_{(k)} - \mu) / K_B T] + 1 \right\}^{-1} \quad (2.11)$$

sendo  $\mu$  o potencial químico e  $K_B$  a constante de Boltzmann.

Dividindo ambos os lados de ( 2.11 ) por  $V$  e substituindo a soma em estados  $k$  por  $\sum_k \rightarrow \frac{V}{8\pi^3} \int d\vec{k}$ , podemos calcular a densidade de elétrons por unidade de volume:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{2}{V} \sum_k f(\epsilon_k) = \frac{2}{V} \sum_k \left\{ \exp[(\epsilon_{(k)} - \mu) / K_B T] + 1 \right\}^{-1} \quad (2.12)$$

$$n = \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} f\{\varepsilon(k)\} \quad (2.13)$$

A densidade de energia (  $u$  ) é obtida trabalhando a equação ( 2.10 ).  
Dividimos ambos os lados por  $V$  e estendendo a soma como anteriormente:

$$u = \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} f\{\varepsilon(k)\} \varepsilon(k) \quad (2.14)$$

Realizando a integração em coordenadas esféricas e mudando a variável de integração de  $\kappa$  para  $\varepsilon$  :

$$\frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} f\{\varepsilon(k)\} = \int \frac{k^2 dk}{\pi^2} f\{\varepsilon(k)\} = \int d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad (2.15)$$

sendo a densidade de estados eletrônicos por unidade de energia e de volume dada por:

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) &= \frac{m}{(\hbar\pi)^2} \left( \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \right)^{1/2} & \varepsilon \geq 0 \\ g(\varepsilon) &= 0 & \varepsilon < 0 \end{aligned} \quad (2.16)$$

Assim, a densidade de elétrons (  $n$  ) torna-se:

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad (2.17)$$

e a densidade de energia (  $u$  ):

$$u = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) \varepsilon \quad (2.18)$$

Usando a expansão de Sommerfeld ( Ref. 4 ) que aproveita o fato de que em quase todos os metais as temperaturas de interesse são muito menores que a temperatura de Fermi, chega-se aos seguintes resultados para as integrais ( 2.17 ) e ( 2.18 ):

$$n = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon + \left[ (\mu - \varepsilon_F) g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (K_B T)^2 \left( \frac{dg}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon_F} \right] \quad (2.19)$$

$$u = \int \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon + \varepsilon_F \left[ (\mu - \varepsilon_F) g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (K_B T)^2 \left( \frac{dg}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon_F} \right] + \frac{\pi^2}{6} (K_B T)^2 g(\varepsilon_F) + O(T^4) \quad (2.20)$$

Identificando o primeiro termo como sendo igual a (  $n$  ) para o estado fundamental, obtemos:

$$0 = (\mu - \varepsilon_F) g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (K_B T)^2 \left( \frac{dg}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon_F} \quad (2.21)$$

o que nos dá a relação do potencial químico com a Energia de Fermi:

$$\mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (K_B T)^2 \left( \frac{dg}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon_F} g(\varepsilon_F)^{-1} \quad (2.22)$$

Se usarmos ( 2.21 ) em ( 2.20 ) e desprezarmos os termos de quarta ordem, obtemos:

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{6} (K_B T)^2 g(\varepsilon_F) \quad (2.23)$$

Finalmente, usando a definição ( 2.9 ), chegamos à:

$$C_V(T,V) = \left(\frac{du}{dT}\right)_V = \frac{\pi^2}{3} K_B^2 g(\epsilon_F) T = \gamma T \quad ( 2.24 )$$

sendo

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} K_B^2 g(\epsilon_F) \quad ( 2.25 )$$

o coeficiente de contribuição dos elétrons de condução ao calor específico de compostos condutores.

Portanto, o coeficiente do termo linear do calor específico nos permite determinar a densidade de estados eletrônicos ao nível de Fermi.

### 2.1.3) Calor específico da rede cristalina.

Nos metais e compostos metálicos, a contribuição da rede cristalina ao calor específico é geralmente muito grande se comparado ao calor específico eletrônico. Somente em baixas temperaturas,  $T \ll 4K$ , isto deixa de ser válido para a grande maioria dos compostos intermetálicos.

Quando excitamos termicamente a rede cristalina, aumentamos a sua energia interna. Este aumento da energia interna está associado ao movimento vibracional dos átomos que formam a rede, que pode ser descritos como propagações de “quasi-partículas” chamadas fonons.

Quando adicionamos energia ao sistema de fonons, acionamos os modos normais de vibração da rede cristalina com frequências  $\omega_\epsilon(\vec{q})$ , sendo  $(\vec{q})$  o vetor de propagação associado ao fonon. Desta forma a energia de um fonon de vetor de onda  $\vec{q}$  é dado por  $\hbar\omega(\vec{q})$  e a energia total do sistema de fonons será:

$$U = \sum_{\vec{q}\epsilon} (n_{\vec{q}\epsilon} + \frac{1}{2}) \hbar\omega_\epsilon(\vec{q}) \quad (2.26)$$

sendo  $(\epsilon)$  a polarização em relação ao vetor  $\vec{q}$  e  $(n_{\vec{q}\epsilon})$  o número de fonons com frequência  $\omega_\epsilon(\vec{q})$  expresso, segundo a estatística de Bose-Einstein por:

$$n_{\vec{q}\epsilon} = \left[ \exp(\beta\hbar\omega_\epsilon(\vec{q})) - 1 \right]^{-1} \quad (2.27)$$

onde  $\beta = (K_B T)^{-1}$ .

Obteremos o calor específico se dividirmos (2.26) pelo volume da rede cristalina  $(V)$  e derivarmos em relação à temperatura:

$$C_V(T,V) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}\epsilon} \hbar\omega_\epsilon(\vec{q}) \frac{\partial}{\partial T} n_{\vec{q}\epsilon} \quad (2.28)$$

Estendendo a soma sobre os vetores de onda para uma integração sobre todos os vetores  $\vec{q}$  da primeira zona de Brillouin, chegamos a:

$$C_V(T,V) = \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\epsilon} \int_{1^{\text{a}} \text{Z.B.}} \frac{d\vec{q}}{8\pi^3} \hbar\omega_{\epsilon}(\vec{q}) n_{\vec{q},\epsilon} \quad (2.29)$$

Se imaginamos os átomos constituintes do cristal como osciladores harmônicos quânticos não acoplados, possuindo tres graus de liberdade e vibrando com uma mesma frequência  $\omega_E$  estaremos utilizando a *aproximação de Einstein* para o calor específico. Assim, nossa expressão (2.29) fica:

$$C_V(T,V) = 3 \frac{N}{V} K_B \frac{\left(\frac{\hbar\omega_E}{K_B T}\right)^2}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{K_B T}\right) - 1\right]^2} \exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{K_B T}\right) \quad (2.30)$$

onde (  $N$  ) é o número de íons do cristal. O calor específico molar será:

$$C_V(T,v) = 3m_a R \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{K_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{K_B T}\right) - 1\right]^2} \quad (2.31)$$

sendo (  $m_a$  ) o número de átomos que compõe uma molécula, (  $R$  ) a constante universal dos gases ideais. Se multiplicamos  $m_a$  pelo número de avogrado, temos o número total de átomos num mol.

Defini-se a *temperatura de Einstein* (  $\theta_E$  ) como:

$$\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{K_B} \quad (2.32)$$

e assim:

$$C_V(T,V) = 3 \frac{N}{V} K_B \frac{\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1\right]^2} \quad (2.33)$$

Por mol a expressão ( 2.33 ) fica:

$$C_V(T,v) = 3m_a R \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1\right]^2} \quad (2.34)$$

Em altas temperaturas (  $T \gg \theta_E$  ), o comportamento assintótico da expressão ( 2.33 ) vai para o limite de Dulong e Petit:

$$C_V(T,V) = \frac{3NK_E}{V} \quad (2.35)$$

que por mol torna-se:

$$C_V(T,v) = 3m_a R \quad (2.36)$$

No limite de baixas temperaturas (  $T \ll \theta_E$  ), ( 2.33 ) fica:

$$C_V(T,V) = \frac{3NK_B}{V} \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{-\theta_E}{T}\right) \quad (2.37)$$

que por mol torna-se:

$$C_V(T,v) = 3m_a R \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{-\theta_E}{T}\right) \quad (2.38)$$

O modelo de Einstein está em boa concordância com os dados experimentais para altas temperaturas ( $T \gg \theta_E$ ), porém no limite de baixas temperaturas ( $T \ll \theta_E$ ) não observa-se a variação exponencial prevista.

Se imaginamos a existência de uma relação de dispersão linear para a frequência angular correspondente ao modo normal  $\omega_q$ :

$$\omega_q = cq \quad (2.39)$$

sendo ( $c$ ) a velocidade do som no sólido, supostamente constante, estaremos utilizando a *aproximação de Debye* para o calor específico.

Nesta aproximação consideramos a zona de Brillouin como uma esfera de raio  $q_D$  (vetor de onda de Debye) contendo  $N$  pontos associados aos íons do cristal e definimos uma frequência limite  $\omega_D = cq_D$ .

O volume da esfera de raio  $q_D$  deve ser o mesmo volume da zona de Brillouin verdadeira, ou seja:

$$Vol_{z.B.} = \frac{8N\pi^3}{V} = \frac{4}{3}\pi q_D^3 \quad (2.40)$$

onde:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{q_D^3}{6\pi^2} \quad (2.41)$$

Sendo assim, nossa expressão (2.29), agora na aproximação de Debye, fica:

$$C_V(T,V) = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{\omega_D} \frac{q^3 dq}{\exp(\beta\hbar cq) - 1} \quad (2.42)$$

Outra definição muito útil nesta aproximação é a *temperatura de Debye* ( $\theta_D$ ) dada por:

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{K_B} \quad (2.43)$$



acima da qual, todos os fonons da rede cristalina estão excitados.  
Efetuada a substituição de variáveis:

$$y = \frac{\hbar\omega}{K_B T} \quad (2.44)$$

a expressão ( 2.42 ) transforma-se em:

$$C_V(T,V) = 9n \frac{N}{V} K_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{y^4 \exp(y) dy}{[\exp(y) - 1]^2} \quad (2.45)$$

No limite de altas temperaturas, (  $T \gg \theta_D$  ), a expressão ( 2.45 ) fica:

$$C_V(T,V) = \frac{3NK_B}{V} \quad (2.46)$$

e por mol:

$$C_V(T,v) = 3m_a R \quad (2.47)$$

concordando com o mesmo limite obtido na aproximação de Einstein.

No limite de baixas temperaturas (  $T \ll \theta_D$  ), a integral ( 2.45 ) tende ao valor  $\frac{4\pi^4}{15}$  e assim:

$$C_V(T,V) = \frac{12\pi^4}{5} \frac{N}{V} K_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = \beta T^3 \quad (2.48)$$

ou

$$C_V(T,v) = \frac{12\pi^4}{5} m_a R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (2.49)$$

sendo  $\beta = \frac{12\pi^4}{5} \frac{N}{V} K_B \left(\frac{1}{\theta_D}\right)^3$  o coeficiente do calor específico da rede.

Este modelo, no limite de baixas temperaturas, está em boa concordância com os dados experimentais para a maioria dos materiais.

Os modelos de Einstein e Debye podem ser visualizados juntos no gráfico da Fig. 2.1.

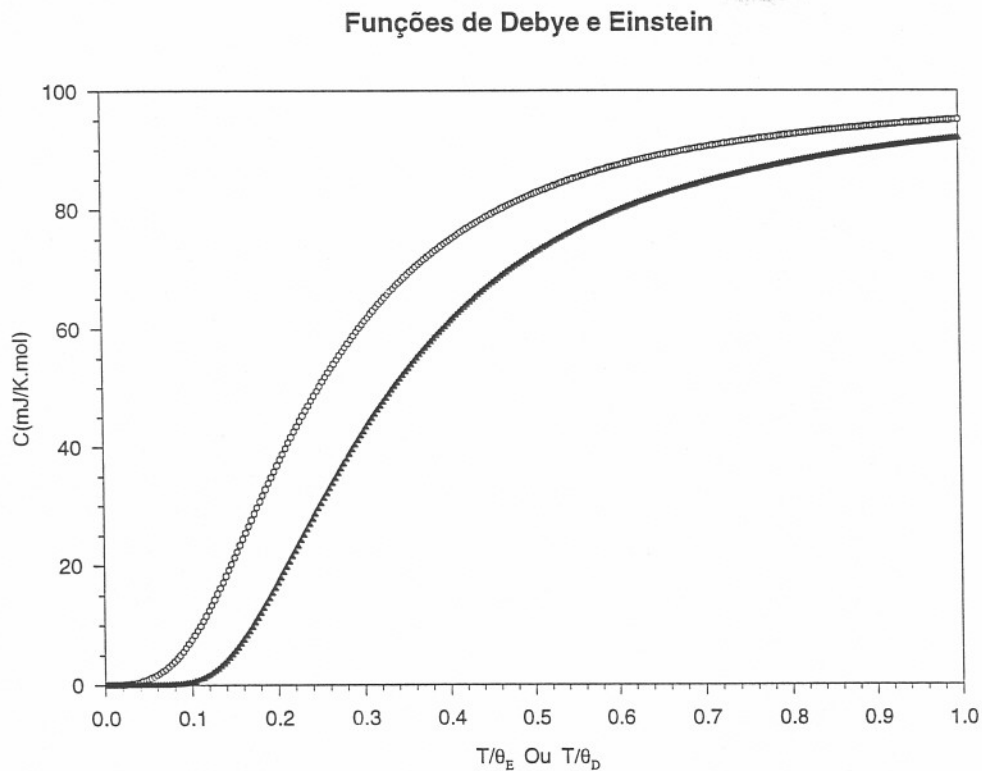


Fig. 2.1 - Gráfico de comparação dos Modelos de Einstein e Debye para o Calor específico. A linha que está por baixo no gráfico representa o modelo de Einstein.

Conforme conhecido experimentalmente pelas relações de dispersão de fonons medidas por difração de neutrons, muitos materiais podem apresentar modificações na dinâmica da rede cristalina responsáveis pelo aparecimento de *modos anômalos de vibração de rede*. Os modos anômalos podem ser originados por instabilidades na rede cristalina ( Ref. 39 ). Estes materiais apresentam medidas de calor específico que apontam para a

presença dos modos anômalos de vibração de rede pois que o andamento dos pontos experimentais se afasta do previsto pelo modelo de Debye para temperaturas abaixo de  $\frac{\theta_D}{50} K$ . Veremos no capítulo 5 que o afastamento dos pontos experimentais ao modelo de Debye, consegue ser melhor descrito com a introdução de termos de Einstein na expressão do calor específico.

## 2.1.4) Calor específico da rede magnética

Aqui vamos associar à dinâmica da rede de momentos magnéticos, a criação e a destruição de “quasi-partículas” que chamamos magnons, cuja criação e propagação estão ligados às quantidades térmicas absorvidas pela rede magnética.

Um magnon possui um vetor de propagação ( $\vec{q}_M$ ) e uma energia ( $\hbar\omega_{\vec{q}_M}$ ).

Para o cálculo do calor específico de uma rede de momentos, vamos partir da energia média total ( $\bar{U}$ ) de uma rede anti-ferromagnética a temperatura  $T$  dada por:

$$\bar{U}_{AF}(T) = \int_0^{\omega_{\max}} \hbar\omega n_{\omega} D(\omega) d\omega \quad (2.50)$$

sendo ( $n_{\omega}$ ) o número de ocupação do modo  $\omega$  à temperatura  $T$  dado pela estatística de Bose-Einstein. O termo  $D(\omega)d\omega$  é o número de modos normais com frequência entre  $\omega$  e  $\omega+d\omega$ . Para uma rede de spins com dois momentos magnéticos por cela unitária, o número de modos normais fica:

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2} \frac{\hbar^3}{(4\sqrt{3}JSa)^3} \omega^2 d\omega \quad (2.51)$$

sendo ( $a$ ) o parâmetro de rede magnética, ( $S$ ) o spin e ( $J$ ) a integral de troca, interligados pela relação de dispersão:

$$\hbar\omega = 4\sqrt{3}JSaq \quad (2.52)$$

válida para sistemas cúbicos onde  $aq \ll 1$ .

A integral (2.50) fica:

$$\bar{U}_{AF}(T) = \frac{\hbar^4 V}{\pi^2 (4\sqrt{3}JSa)^3} \int_0^{\omega_{Máx}} \frac{\omega^3 d\omega}{\left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) - 1 \right]} \quad (2.53)$$

e o calor específico por unidade de volume a volume constante fica:

$$C_V(T,V) = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_V = \frac{\left( \frac{\hbar^5}{K_B T^2} \right)}{\pi^2 (4\sqrt{3}JSa)^3} \int_0^{\omega_{Máx}} \frac{\omega^4 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) d\omega}{\left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) - 1 \right]^2} \quad (2.54)$$

Usando a substituição de variáveis:

$$x = \frac{\hbar\omega}{K_B T} \quad e \quad dx = \frac{\hbar}{K_B T} d\omega \quad (2.55)$$

chegamos a expressão:

$$C_V(T,V) = \frac{K_B^4 T^3}{\pi^2 (4\sqrt{3}JSa)^3} \int_0^{x_{Máx}} \frac{x^4 \exp(x) dx}{[\exp(x) - 1]^2} \quad (2.56)$$

no limite de baixas temperaturas, (  $x_{Máx} \rightarrow \infty$  ), a integral em  $x$  toma o valor de  $\frac{4\pi^4}{15}$ :

$$C_V(T,V) = \frac{K_B T^3}{\pi^2 (4\sqrt{3}JSa)^3} \left( \frac{4\pi^4}{15} \right) \quad (2.57)$$

Definimos a temperatura de Neel como sendo:

$$\theta_N = \frac{\hbar\omega_{Máx}}{K_B} = 4\sqrt{3}Jsaq_{Máx} \quad (2.58)$$

e contamos o número de celas magnéticas do material como:

$$N_m = \frac{V}{6\pi^2} q^3_{Max} \quad (2.59)$$

Finalmente, a expressão ( 2.56 ) fica:

$$C_V(T,V) = \frac{155.84K_B N_m}{V} \left(\frac{T}{\theta_N}\right)^3 \quad (2.60)$$

Por mol, teremos:

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

Seguindo os mesmos passos anteriores podemos dizer que o calor específico em baixas temperaturas, por unidade de volume e a volume constante de uma rede ferromagnética é:

$$C_V(T,V) = \frac{0.113K_B^{\frac{5}{2}}}{(2Jsa^2)^{\frac{3}{2}}} T^{\frac{3}{2}} \quad (2.62)$$

ou por mol:

$$C_V(T,v) = 6.691K_B \frac{N}{V} \left(\frac{T}{\theta_C}\right)^{\frac{3}{2}}, T \ll \theta_C \quad (2.63)$$

onde (  $\theta_C$  ) é a temperatura de Curie expressa pela relação:

$$\theta_c = \frac{\hbar\omega_{Máx}}{K_B} = 2JSa^2q_{Máx}^2 \quad (2.64)$$

Para uma relação de dispersão de magnons do tipo genérico

$$\hbar\omega \sim q^\beta \quad (2.65)$$

onde  $\beta$  é um número inteiro, o calor específico tem a forma genérica:

$$C = D_n T^{\frac{n}{\beta}} \quad (2.66)$$

sendo ( $n$ ) a dimensionalidade espacial ( 1, 2 ou 3 dimensões ) da rede magnética.

### 2.1.5) Calor específico nuclear

O calor específico nuclear decorre da interação hiperfina do momento de quadrupolo nuclear com o gradiente de campo elétrico existente ou, no caso magnético, à interação do momento magnético nuclear com o campo magnético interno do material. No primeiro caso, as energias de desdobramento dos níveis degenerados ( $\Delta U$ ) correspondem a temperaturas da ordem de milikelvin e no segundo a dezenas de milikelvin.

Estes sistemas de absorção de energia ao serem acionados termicamente promovem a ocupação de níveis de energia mais altos que o estado fundamental, aumentando o calor específico do material. Surge então uma contribuição “ anômala ” às curvas de calor específico. Esta contribuição passa por um máximo numa temperatura  $T_s$  ( $T_s =$  Temperatura Schottky ) e cai a zero após todos os níveis de energia estarem igualmente populados ( entropia máxima ). Não há, após isto, mais absorção de energia por estes reservatórios. Estas anomalias apresentam um máximo geralmente abaixo de 1K.

A energia média  $\bar{U}(T)$  para um sistema de  $n+1$  níveis de energia ( $U_i$ ) cuja ocupação seja dada pela distribuição canônica:

$$n_j = \frac{\exp\left(\frac{-U_j}{K_B T}\right)}{\sum_{i=0}^n \exp\left(\frac{-U_i}{K_B T}\right)} \quad (2.67)$$

fica:

$$\bar{U}(T) = \sum_{i=0}^n U_i n_i = \frac{\sum_{i=0}^n U_i \exp\left(\frac{-U_i}{K_B T}\right)}{\sum_{i=0}^n \exp\left(\frac{-U_i}{K_B T}\right)} \quad (2.68)$$

Se temos  $N$  sistemas com estes níveis por mol do material, o valor da energia média à temperatura  $T$  é:



$$\bar{U}(T) = N \frac{\sum_{i=0}^n U_i \exp\left(\frac{-U_i}{K_B T}\right)}{\sum_{i=0}^n \exp\left(\frac{-U_i}{K_B T}\right)} \quad (2.69)$$

Quando a temperatura é da ordem de  $T \ll (U_1 - U_0) / K_B$ , temos apenas o nível fundamental populado de forma que o valor médio da energia se reduz à:

$$\bar{U}(T) = NU_0 = U_{Min} \quad (2.70)$$

Quando a temperatura é da ordem de  $T \gg (U_n - U_0) / K_B$  obtemos o valor:

$$\bar{U}(T) = N \frac{\sum_{i=0}^n U_i}{n+1} = N\bar{U} = \bar{U}_{Máx} \quad (2.71)$$

calculando o calor específico por mol a volume constante temos:

$$C_V(T, v) = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{(K_B T)^2} \frac{\sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n (U_i^2 - U_i U_j) \exp[-(U_i + U_j) / K_B T]}{\sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n \exp[-(U_i + U_j) / K_B T]} \quad (2.72)$$

onde aparece a expressão da dispersão quadrática média:

$$(\Delta \bar{U})^2 = \frac{\sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n (U_i^2 - U_i U_j) \exp[-(U_i + U_j) / K_B T]}{\sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n \exp[-(U_i + U_j) / K_B T]} \quad (2.73)$$

e pode-se escrever:

e pode-se escrever:

$$C_v(T, v) = \frac{R}{(K_B T)^2} (\Delta \bar{U})^2 \quad (2.74)$$

## 2.2 ) Métodos de medida de calor específico

### 2.2.1 ) Introdução

Para medirmos o calor específico devemos fornecer a uma dada massa uma quantidade de energia em forma de calor,  $\Delta Q$  e medir sua variação de temperatura  $\Delta T$ .

Na verdade o que realmente se mede é um valor médio do calor específico num intervalo  $\Delta T$  de temperatura, sendo necessário que se faça a medida num intervalo de temperatura suficientemente pequeno para que o valor medido esteja o mais próximo possível do valor limite, ou seja:

$$C(\bar{T}) = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (2.75)$$

sendo ( $\bar{T}$ ) a temperatura média no intervalo  $\Delta T$ .

A determinação de  $\Delta Q$  está limitada a dificuldade de saber quanto calor realmente foi absorvido pela amostra pois esta nunca está totalmente isolada. Assim, há um trânsito de calor difícil de aferir entre a amostra e sua vizinhança.

A precisão na determinação de  $\Delta T$  está ligada a resolução absoluta do termômetro na medida de temperatura.

Façamos algumas considerações preliminares que nos serão úteis posteriormente.

Seja um sistema composto por uma amostra, um aquecedor, um termômetro e um reservatório térmico dipostos conforme a Fig. 2.2 :

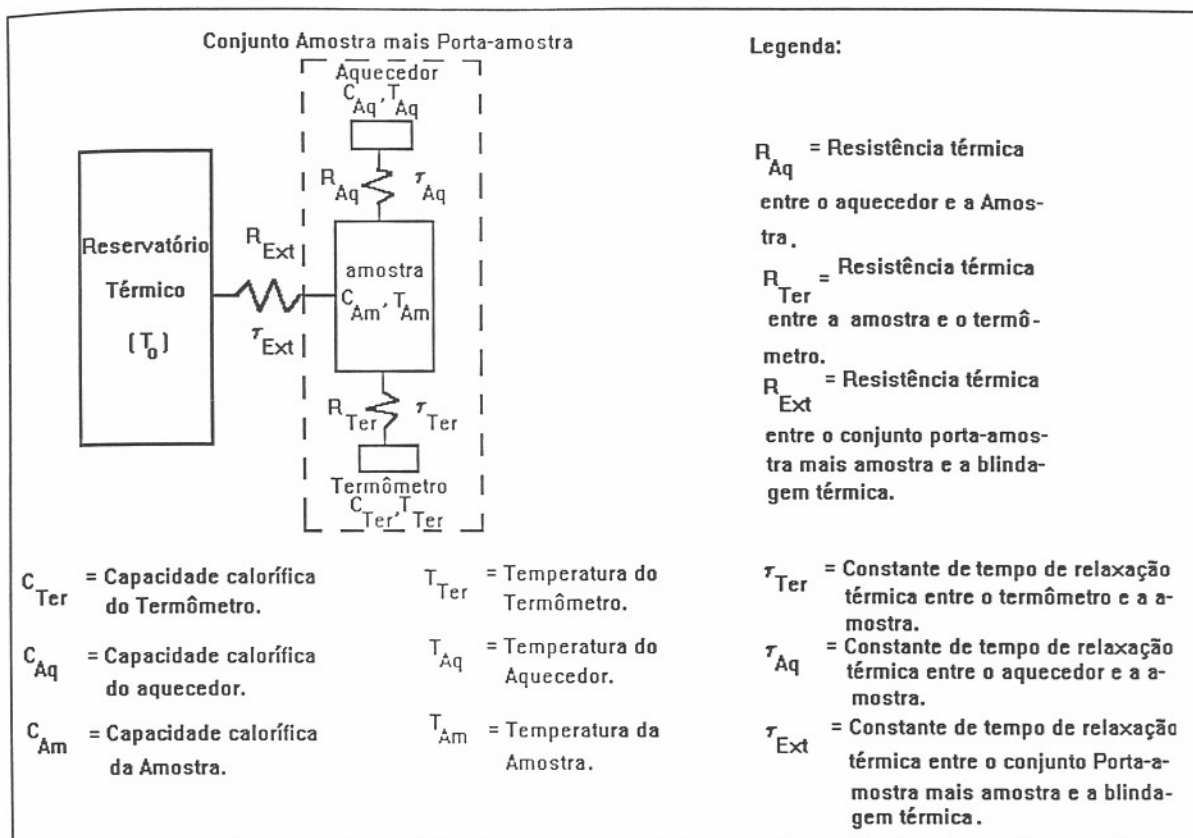


Fig. 2.2 - Representação esquemática de um calorímetro

A amostra está ligada ao porta-amostra através de resistências térmicas  $R_{Aq}$  e  $R_{Ter}$  que promovem o equilíbrio térmico entre as três partes após uma constante de tempo de equilíbrio interno ( $\tau_{Int}$ ). O conjunto porta-amostra mais amostra tem seu contato térmico com o reservatório de temperatura  $T_0$ , caracterizado por uma resistência térmica ( $R_{Ext}$ ) e uma constante de tempo de equilíbrio térmico externo ( $\tau_{Ext}$ ).

Se injetamos uma quantidade de calor na amostra e desprezamos o tempo de relaxação interna ( $\tau_{Int}$ ) frente a  $\tau_{Ext}$ , podemos considerar o conjunto porta-amostra mais amostra como um sistema a mesma temperatura  $T$ , com capacidade calorífica  $C = C_{Am} + C_{Ter} + C_{Aq}$ . Neste caso a equação de conservação de calor fica:

$$C \frac{d\bar{T}}{dt} = \frac{dQ}{dt} - (T - T_0) R_{Ext}^{-1} \quad (2.76)$$

sendo (  $C \frac{dT}{dt}$  ) a potência absorvida pelo conjunto porta-amostra mais amostra, (  $\frac{dQ}{dt}$  ) a potência total fornecida e (  $(T-T_0)R_{Ext}^{-1}$  ) a potência perdida para o meio.

Ao entrarmos no regime estacionário,  $\frac{dT}{dt}$  é nulo e ( 2.76 ) fica:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_{Ext}} \quad (2.77)$$

sendo (  $\Delta T$  ) a diferença de temperatura entre o reservatório e o conjunto porta-amostra mais amostra.

Se eliminamos a potência de aquecimento do conjunto porta-amostra mais amostra, a temperatura do conjunto decai exponencialmente até alcançar o equilíbrio com o reservatório térmico, ou seja:

$$T = T_0 + \Delta T \exp\left(\frac{-t}{\tau_{Ext}}\right) \quad (2.78)$$

sendo

$$\tau_{Ext} = R_{Ext} C \quad (2.79)$$

O método de relaxação utiliza estas duas equações para a determinação do calor específico.

Passamos agora a uma descrição dos métodos de medida do calor específico, suas aplicações, vantagens e desvantagens.

## 2.2.2 ) Método de Relaxação

Este método é útil para a determinação do calor específico de pequenas massas com boa difusão térmica, de modo que  $\tau_{Ext} \gg \tau_{Int}$  e que  $\tau_{Ext}$  não seja muito longo. A constante  $\tau_{Ext}$  deve estar na faixa de alguns segundos até tipicamente 2.5 minutos, conforme o calorímetro.

O método baseia-se na aplicação de uma potência  $\dot{Q}$  finita e conhecida ao aquecedor do porta-amostra de forma a elevar a temperatura do conjunto porta-amostra mais amostra a uma temperatura  $\Delta T$  acima da temperatura estabilizada da blindagem ( $T_0$ ). É importante que o resistor térmico, que conecta fisicamente o conjunto porta-amostra mais amostra com a blindagem térmica, tenha massa térmica desprezível.

Após a estabilização da temperatura do conjunto, mede-se quanto foi a sua variação de temperatura,  $\Delta T$  e determina-se  $R_{Ext}$  pelo uso da relação termodinâmica para o estado térmico estacionário ( Eq. 2.77 ).

A curva de resfriamento do conjunto porta-amostra mais amostra ( Fig. 2.2 ) varia no tempo de forma exponencial regida pela equação:

$$T(t) - T_0 = \Delta T \exp(-t/\tau_{Ext}) \quad (2.80)$$

Pela análise da curva de resfriamento determina-se  $\tau_{Ext}$  e com o uso da ( Eq. 2.79 ) encontramos a capacidade térmica do conjunto porta-amostra mais amostra.

Salienta-se que o acréscimo de temperatura  $\Delta T$  deve ser pequeno em relação a temperatura da blindagem  $T_0$  de modo que  $R(T)$  e  $C(T)$  sejam aproximadamente  $R(\bar{T})$  e  $C(\bar{T})$  onde  $\bar{T} = T_0 + \frac{\Delta T}{2}$ .

Este modelo simples garante bons resultados em muitos casos, porém necessita alguns refinamentos. Por exemplo, se a amostra é de baixa difusão térmica ou se há baixa condutividade térmica entre a amostra e os componentes do porta-amostra, a dependência da temperatura com o tempo após cessar o aquecimento pode ser dada por uma soma de exponenciais com diferentes constantes de tempo, ou seja:

$$T(t) - T_0 = A \exp(-t/\tau_1) + B \exp(-t/\tau_2) \quad (2.81)$$

$$T(t) - T_0 = A \exp(-t/\tau_1) + B \exp(-t/\tau_2) \quad (2.81)$$

Quando  $t = 0$ :

$$\Delta T = [T(t) - T_0] = A + B \quad (2.82)$$

Decaimentos desse tipo mostram o chamado “Efeito  $\tau_2$ ”, que é marcado por uma anormalidade na curva de relaxação.

Neste caso, a capacidade calorífica total do conjunto porta-amostra mais amostra fica dada por ( Ref. 17 ):

$$C_{Tot} = \frac{1}{R_{Ext}} \left( \frac{A\tau_1 + B\tau_2}{A + B} \right) \quad (2.83)$$

Se o Efeito  $\tau_2$  é pequeno, uma boa aproximação para a ( Eq. 2.83 ) é dada por:

$$C_{Tot} \cdot R_{Ext} = \frac{A\tau_1}{A + B} \left( 1 + \frac{B\tau_2}{A\tau_1} \right) \cong \frac{A\tau_1}{\Delta T} \quad (2.84)$$

onde  $R_{Ext}$  obtém-se da ( Eq. 2.77 ) como no caso mais simples.

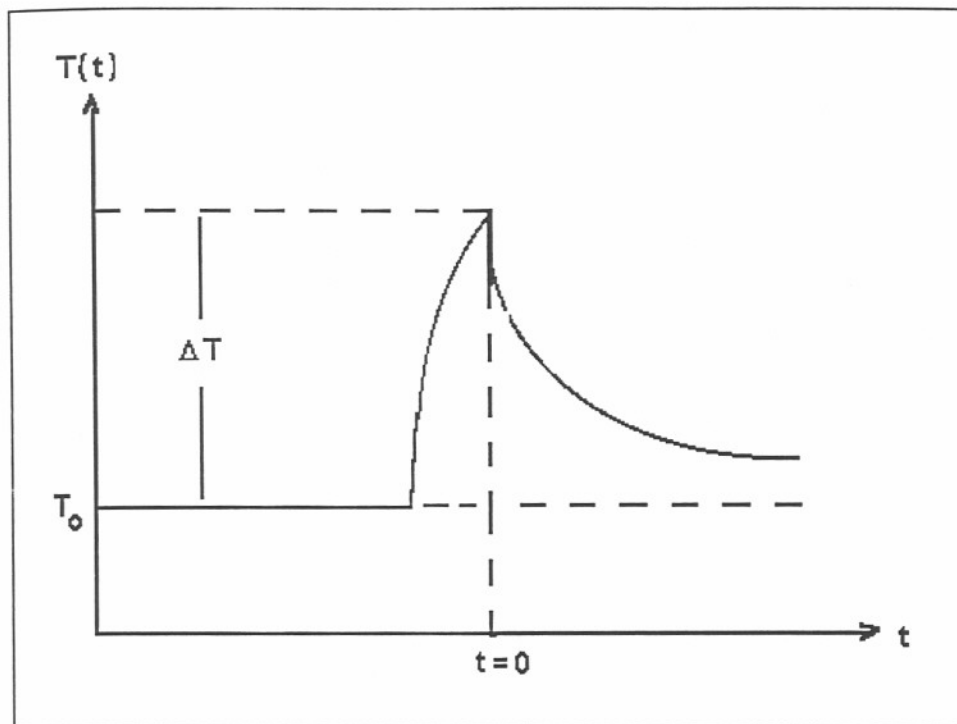


Fig. 2.3 - Decaimento exponencial da temperatura com o tempo após o pulso térmico.

A determinação de  $A, \tau_1, B$  e  $\tau_2$  está diretamente ligada a nossa habilidade de descrição da curva de decaimento da temperatura pela exponencial proposta.

Os casos limites são de grande interesse:

-Para o caso de uma boa condução térmica entre porta-amostra e amostra,  $R_{Int} \ll R_{Ext}$ , isto é, se não há grande impedância no tráfego do calor do porta-amostra para a amostra e vice-versa, temos  $\tau_2 \cong 0$  e  $\tau_1 = \tau$ .

-Para o caso de uma grande impedância térmica entre porta-amostra e amostra,  $R_{Int} \gg R_{Ext}$ , o sistema comporta-se como se não houvesse amostra junto ao porta-amostra. Nestas condições,  $\tau_1 \cong \infty$ ,  $\tau_2 \cong \tau_{Ext}$  e  $A \cong 0$ .



### 2.2.3) Método A.C.

Este método é muito útil para a determinação do calor específico de amostras de pequenas massas ( ~1mg ) e de capacidade calorífica muito pequena. Neste caso o isolamento térmico entre o conjunto porta-amostra mais amostra e a blindagem térmica deve ser evitado colocando-se uma resistência térmica calibrada. O método tem boa resolução em temperatura e grande sensibilidade, o que o torna atraente para medidas próximas às transições de fases.

Consideremos um sistema como o da Fig. 2.2 onde assumimos que o aquecedor, o termômetro e a amostra tenham condutividades térmicas infinitas e capacidades térmicas  $C_{Aq}$ ,  $C_{Ter}$  e  $C_{Am}$  respectivamente. Esses componentes estão conectados por resistências térmicas  $R_{Aq}$ ,  $R_{Ter}$  e  $R_{Ext}$  e o sistema todo está inicialmente a uma temperatura  $T_0$ . Se o calor gerado no aquecedor tem a razão  $\dot{Q} = \dot{Q}_0 (\cos \frac{\omega t}{2})^2$ , as equações de conservação de calor para todo o sistema ficam:

$$C_{Aq} = \frac{\dot{Q}_{Aq}}{\dot{T}_{Aq}} = \dot{Q}_0 (\cos \frac{\omega t}{2})^2 - \frac{1}{R_{Aq}} (T_{Aq} - T_{Am}) \quad (2.85)$$

$$C_{Am} = \frac{\dot{Q}_{Am}}{\dot{T}_{Am}} = \frac{1}{R_{Aq}} (T_{Aq} - T_{Am}) - \frac{1}{R_{Ext}} (T_{Am} - T_0) - \frac{1}{R_{Ter}} (T_{Am} - T_{Ter}) \quad (2.86)$$

$$C_{Ter} = \frac{\dot{Q}_{Ter}}{\dot{T}_{Ter}} = \frac{1}{R_{Ter}} (T_{Am} - T_{Ter}) \quad (2.87)$$

Para variações de temperatura suficientemente pequenas, as várias capacidades térmicas podem ser consideradas constantes. Usando as equações de conservação de calor para o nosso sistema, a solução para a variação de temperatura do termômetro consiste basicamente de dois termos:

- Uma constante que depende da resistência térmica  $R_{Ext}$ ;
- Um termo oscilatório inversamente proporcional a capacidade térmica do sistema composto pela amostra, o termômetro e o aquecedor.

$$T_{Ter} = T_0 + \frac{Q_0}{2} \left[ R_{Ext} + \frac{1-\delta}{\omega C} \cos(\omega t - \alpha) \right] \quad (2.88)$$

onde:

$$C = C_{Am} + C_{Ter} + C_{Aq} = \frac{R_{Ext}}{\tau_{Ext}} \quad (2.89)$$

$$C_{Ter} = \frac{R_{Ter}}{\tau_{Ter}} \quad e \quad C_{Aq} = \frac{R_{Aq}}{\tau_{Aq}} \quad (2.90)$$

O termo  $1-\delta$  e a fase  $\alpha$  foram simplificados usando as seguintes considerações, conforme ( Ref. 18 ):

- As capacidades caloríficas do aquecedor e do termômetro são muito menores que a capacidade térmica da amostra;

- O equilíbrio térmico entre o aquecedor, a amostra e o termômetro se estabelece após uma constante de tempo muito menor que o inverso da frequência  $\omega$ , ou seja:

$$\omega^2 (\tau_{Ter}^2 + \tau_{Aq}^2) \ll 1 \quad (2.91)$$

- A frequência  $\omega$  é muito menor que o inverso do tempo de relaxação entre a amostra e a blindagem térmica, isto é:

$$\omega \tau_{Am} \ll 1 \quad (2.92)$$

Assim, aproximando em primeira ordem de  $\omega^2 (\tau_{Ter}^2 + \tau_{Aq}^2)$  e  $(\omega \tau_{Ext})^{-2}$  temos:

$$1-\delta = \left[ 1 + \frac{1}{\omega C R_{Ext}} + \omega^2 (\tau_{Ter}^2 + \tau_{Aq}^2) \right]^{-1/2} \quad (2.93)$$

e

$$\alpha \equiv \arcsen \left\{ 1 + \left[ \frac{1}{\omega C R_{Ext}} - \omega (\tau_{Ter} + \tau_{Aq}) \right]^2 \right\}^{-1/2} \quad (2.94)$$

Se agora temos uma amostra com condutividade finita acoplada ao reservatório térmico, ao termômetro e ao aquecedor com condutividades térmicas também finitas e o aquecedor trabalhando na razão  $\dot{Q} = (\dot{Q}_0 / 2A) \exp(i\omega t)$ , a temperatura da amostra poderá ser expressa por:

$$T_{Ter} = \frac{\dot{Q}_0}{2\omega C} \left[ 1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_1^2} + \omega^2 \tau_2^2 + \frac{2K_{Am}}{3R_{Ext}} \right]^{-1/2} \quad (2.95)$$

onde:

$$\tau_2^2 = \tau_{Ter}^2 + \tau_{Aq}^2 + \tau_{Int}^2 \quad (2.96)$$

$\tau_{Int}$  = Está associado ao tempo decorrido para que o equilíbrio térmico se estabeleça dentro do conjunto porta-amostra mais amostra.

$\tau_1$  = É o tempo de relaxação térmica entre o conjunto e o reservatório térmico.

$K_{Am}$  = É a condutividade térmica da amostra.

## 2.2.4 ) Método de Aquecimento Contínuo

Também conhecido como método de varredura, é bastante útil na determinação do calor específico de amostras que possuem irregularidades próximas às transições de fase, onde as medidas precisam ser feitas com muita precisão e com pequenos acréscimos de temperatura  $\Delta T$ .

Este método consiste em entregar uma potência constante ( $\dot{Q}$ ) à amostra e medir a temperatura resultante nos instantes  $t=0$  e  $t=dt$ . Medindo-se  $T$  em pequenos intervalos de tempo, obtém-se  $T(t)$  e  $dT/dt$ . Especificamente, quando a temperatura da amostra é  $T_0$  o cronômetro é acionado, e quando  $T_0 + \Delta T$  é alcançado o cronômetro faz a leitura de  $\Delta t$ . O elemento controlado pela experiência é  $\Delta T$  e a informação medida é  $\Delta t$ .

Da ( Eq. 2.76 ), ao ligar o aquecimento, quando a temperatura da amostra ainda é igual a temperatura da blindagem térmica ( $T = T_0$ ), a resposta inicial da amostra à potência aplicada  $\dot{Q}$  é linear, ou seja:

$$C(T) = \left(\frac{dT}{dt}\right)^{-1} \dot{Q} \quad (2.97)$$

Conhecidos  $\left(\frac{dT}{dt}\right)$  e  $\dot{Q}$ , determina-se a capacidade térmica da amostra.

Com o uso deste método podemos obter medidas rápidas com uma saída contínua de dados. Este método requer um ótimo acoplamento térmico entre a amostra, o aquecedor e o termômetro de modo que o tempo de relaxação interna ( $\tau_{int}$ ) seja muito pequeno.

## 2.2.5) Método Adiabático

Este método, entre todos, é o que oferece a maior precisão na determinação do calor específico. É apropriado para amostras de grande capacidade térmica.

O método adiabático baseia-se no fornecimento de uma certa quantidade conhecida de calor,  $\Delta Q$ , ao conjunto porta-amostra mais amostra que deve estar suspenso com o menor contato térmico possível com a sua vizinhança.

A razão entre o calor recebido pela amostra e a sua variação de temperatura, feitas as correções devidas às fugas térmicas entre a amostra e a vizinhança, é a *Capacidade térmica da amostra*.

Estas fugas térmicas, que fazem com que o método deixe de ser totalmente adiabático, podem ocorrer basicamente de quatro maneiras:

- Por condução via fios de ligação elétrica;
- Por condução através dos estais de suporte do porta-amostra;
- Por radiação infravermelho;
- Por convecção na atmosfera residual.

Em geral, a temperatura da amostra relaxa de forma exponencial até atingir a temperatura da blindagem ( $T_0$ ) que deve ser mantida próxima da temperatura da amostra, para minimizar o gradiente térmico entre amostra e a blindagem.

Se  $\tau_{Ext}$  for bastante longo, a variação da temperatura da amostra em função do tempo pode ser descrita por uma reta num intervalo de tempo não superior a  $\tau_{Ext} / 10$ .

A Fig. 2.4 mostra um gráfico típico da temperatura em função do tempo de onde pode se obter o valor de  $\Delta T$ . Fica evidente, pela inclinação das rampas, o trânsito de calor entre a amostra e a blindagem.

Para se obter a variação de temperatura da amostra,  $\Delta T$ , são necessárias algumas correções ao método. Determina-se o tempo médio  $\bar{t} = (t_i + t_f) / 2$ , ( Fig. 2.4 ) e obtém-se, por uma extrapolação, os valores de  $T_i$  e  $T_f$ , em  $\bar{t}$ . A extrapolação das retas corrige, em primeira aproximação, as trocas de calor da amostra com sua vizinhança, durante e após a injeção do pulso de calor.

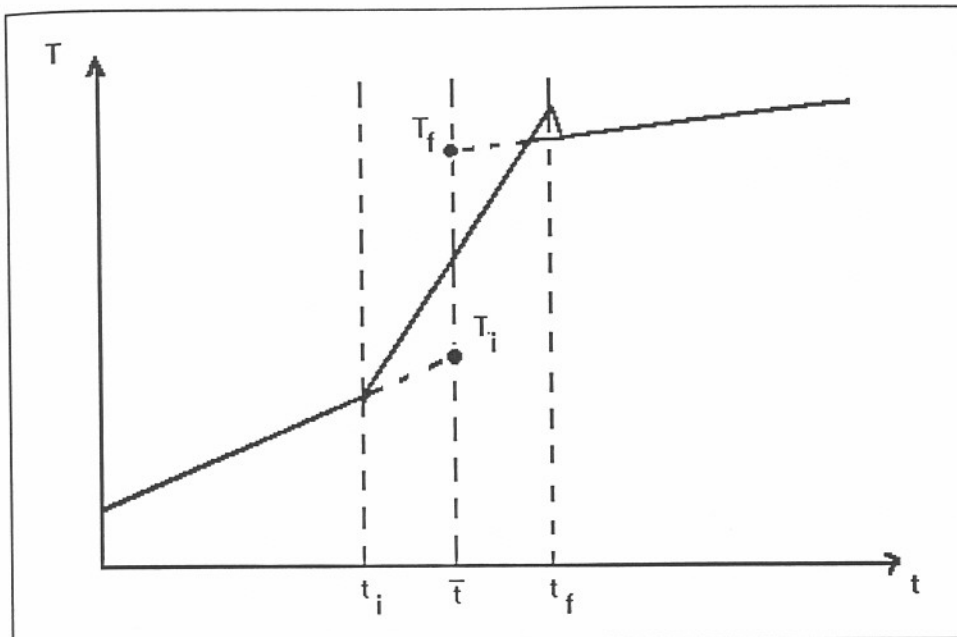


Fig. 2.4 - Análise gráfica do pulso térmico

Em certos casos, surgem gradientes térmicos no interior do conjunto porta-amostra mais amostra que dão origem a efeitos que podem ser observados após a injeção do pulso térmico, conforme vemos na Fig. 2.5 .

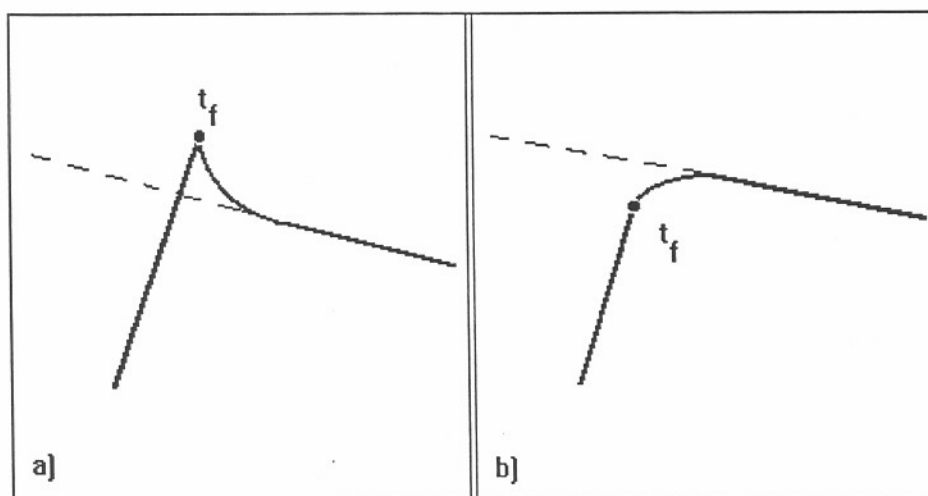


Fig. 2.5 - No caso ( a ), termômetro e aquecedor estão juntos e a temperatura medida decai rapidamente após a injeção do pulso de calor. Em ( b ), o termômetro e o aquecedor estão separados e a temperatura medida continua a subir após o pulso de calor.

No caso ( a ) o aquecedor entra em equilíbrio térmico mais rápido com o termômetro do que com a amostra, antes de completar o tempo  $\tau_{int}$ . Assim, o termômetro acaba registrando um super-aquecimento aparente enquanto o sistema não relaxa internamente. Já no caso ( b ) o aquecedor equilibra termicamente mais rápido com a amostra do que com o termômetro que sentirá a frente térmica um pouco depois. Isto faz com que a temperatura suba mesmo após o fim do pulso de calor. Nos dois casos, o processo de difusão térmica ficou prejudicado por algum fator que fez com que  $R_{int}$  fosse grande e impedisse a homogenização “instantânea” do calor através do conjunto porta-amostra mais amostra. Enquanto o calor não se espalha pelo conjunto todo, é natural que algumas partes do sistema estejam em diferentes temperaturas num mesmo instante de tempo.

Entre os fatores que podem prejudicar o processo de difusão térmica dentro do conjunto porta-amostra mais amostra, citamos:

- Presença de óxidos, isolantes térmicos, entre os contatos mecânicos do porta-amostra com a amostra ( Ex: óxidos de Cobre );
- Pequena superfície de contato mecânico entre o porta-amostra e a amostra;
- Colocação assimétrica da amostra no alojamento do porta-amostra;
- Amostras de baixa difusão térmica;
- Amostras de grande volume;
- Geometria do porta-amostra mal projetada ou escolha não adequada dos materiais utilizados na construção da peça.



### 3) Equipamento de medida

#### 3.1) Introdução

O equipamento que descrevemos a seguir é um calorímetro adiabático construído para medir o calor específico de amostras de massa igual ou superior a duas gramas, desde que a forma da amostra seja compatível com a geometria do porta-amostra ( Ref. 1 e 5 ). O calorímetro está operando unicamente com He<sup>4</sup> líquido, na faixa de temperatura de 1,84 K à 10,3 K. Este limite inferior de temperatura poderá ser baixado até ~0,3 K caso seja utilizado He<sup>3</sup> líquido.

Procuramos, a seguir, apresentar o sistema de medida do calor específico composto de três partes: o calorímetro, o sistema de vácuo e de gases e o sistema elétrico-eletrônico.

#### 3.2) Calorímetro

O calorímetro está contido numa câmara metálica ( G ), ( ver Fig.3.2 ) imersa em hélio líquido e sustentada por tubos de aço inox ( A ) que a conectam às linhas de vácuo e de gases.

Cuidados especiais são tomados para evitar a entrada indesejada de calor no calorímetro:

1) São minimizadas as trocas térmicas por convecção realizando alto-vácuo (  $P \leq 10^{-6}$  mmHg ) no interior da câmara metálica.

2) Com o emprego de tubos de aço inox longos ( 50 cm ) e de paredes finas ( espessura  $\leq 0,3$  mm ), fica minimizada a entrada de calor por condução ao longo dos tubos de aço inox.

3) A entrada de calor por radiação infravermelho é blindada pelo emprego de peças construídas em chapas de aço inox, com a forma de meia lua, colocadas adequadamente nas partes externa e interna aos tubos de aço inox.

Objetivando melhorar o desempenho do calorímetro, um *novo porta-amostra* foi construído em cobre. Neste novo projeto procuramos diminuir a massa do porta-amostra e melhorar o acoplamento térmico aproximando o sensor de temperatura do aquecedor e da amostra. Trocamos também *a resistência do aquecedor e o sensor de Ge* exigindo assim uma nova calibração de sensor ( ver apêndice A ). O novo porta-amostra com a chave térmica pode ser visto em destaque na Fig. 3.2.



Para melhorar a adiabaticidade, o porta-amostra fica suspenso por estais de fio de linha que passam pelos orifícios ( Q ). Na parte de cima do porta-amostra estão o aquecedor ( X ) e o sensor de temperatura ( Y ). As duas peças que compõem o porta-amostra são fixadas uma a outra pelo parafuso existente na peça de cima, que serve também para comprimir a amostra ( R ) colocada no alojamento ( Z ) da peça de baixo. A chave térmica ( T ), quando fechada por comando mecânico externo, coloca a peça de cima do porta-amostra em contato térmico com o reservatório de  $\text{He}^3$ , abreviando em várias horas o tempo de resfriamento da amostra.

A câmara do calorímetro mede 26 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro externo. É constituída pelo tubo flangeado ( G ) e pela peça flangeada ( E ), a qual se soldam os tubos de aço inox. Em seu interior, a câmara do calorímetro possui o liquefator de  $\text{He}^3$  ( F ), com um volume útil de  $16 \text{ cm}^3$ ; o reservatório de  $\text{He}^3$  ( K ), com um volume de  $21 \text{ cm}^3$ ; a blindagem térmica ( O ); a chave térmica ( M ) e o porta-amostra ( V ). Todas essas peças são construídas em cobre. O vedamento a vácuo é conseguido mediante o uso da junta metálica ( C ), construída em fio de índio (  $\phi = 1 \text{ mm}$  ).

A admissão de  $\text{He}^4$  líquido no liquefator é feita pelo tubo capilar ( D ) em aço inox, imerso no banho de helio líquido do dewar. A admissão é protegida contra agentes obturadores pelo septo poroso ( B ). Para atingir a temperatura de liquefação de  $\text{He}^3$ , ( na verdade usou-se  $\text{He}^4$  no circuito de  $\text{He}^3$  ) começa-se o bombeio de  $\text{He}^4$  presente no liquefator ( F ). Completada a liquefação do gás hélio disponível, corta-se o bombeio de He e começa-se o bombeio de He líquido presente no reservatório de He. A temperatura do reservatório de He é monitorada pelo sensor de silício ( J ) que está ligado a um controlador eletrônico de temperatura.

Alcançada a temperatura mínima que se deseja, abre-se a chave térmica isolando, adiabaticamente, o porta-amostra do resto do calorímetro. Para compensar as entradas parasitas de calor no reservatório o bombeio de He é mantido. A partir de então o calorímetro está pronto para entrar em operação.

### 3.3) Conjunto de vácuo e de gases

O conjunto de vácuo e de gases do calorímetro é composto de três partes: o sistema de alto-vácuo, o sistema de bombeio de He<sup>4</sup> e o sistema de armazenamento e bombeio de He que pode funcionar com He<sup>3</sup>. Estes sistemas embora funcionem independentemente podem ser interligados excepcionalmente.

Cuidados especiais para atenuar a propagação das perturbações mecânicas até o porta-amostra:

1) O calorímetro está instalado sobre um suporte robusto cuja base esta apoiada em areia, evitando assim a propagação de abalos mecânicos provenientes do solo, que acabariam revertendo em potência térmica indesejável no porta-amostra.

2) Visando atenuar as flutuações de pressão de bomba sobre o calorímetro, utiliza-se reservatórios de pressão, em forma cilíndrica, ( P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> e P<sub>3</sub>, veja Fig 3.3 ) construídos em latão e instalados em coluna de aço cuja base está engastada no chão do laboratório.

3) Para amortecer a propagação da vibração das bombas, foram instalados tubos flexíveis de aço inox ( sanfonados ) ligando os reservatórios de pressão às bombas de vácuo ( B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, e B<sub>4</sub>, veja Fig 3.3) e ao calorímetro.

O sistema de alto-vácuo do calorímetro possui a bomba rotativa ( B<sub>3</sub> ) ( Edwards/8 ) e a bomba difusora ( B<sub>4</sub> ) que trabalha acoplada a um condensador a nitrogênio líquido ( “ trapp “ ). Este sistema possui ainda o reservatório ( P<sub>3</sub> ), os medidores ( M<sub>8</sub> ) ( vácuo primário ) e ( M<sub>9</sub> ) ( alto-vácuo ) monitorando a pressão de entrada de bomba e os medidores ( M<sub>5</sub> ) ( vácuo primário ) e M<sub>4</sub> ( alto-vácuo ) monitorando a pressão de entrada do calorímetro. Este mesmo sistema é responsável pela evacuação do volume entre as paredes do dewar de hélio líquido no início da operação de medida. A transferência de hélio líquido é feita via tubo de transferência ( E ) do reservatório alimentador para dentro do dewar.

O sistema de bombeio de He<sup>4</sup> possui uma bomba rotativa ( B<sub>2</sub> ) ( Edwards/18 ), um reservatório de pressão ( P<sub>2</sub> ) e os medidores de pressão ( M<sub>6</sub> ) ( 1 a 800 mmHg ) e ( M<sub>7</sub> ) ( 10<sup>-3</sup> a 1 mmHg ). Em ( S<sub>1</sub> ) recupera-se o gás hélio proveniente da saída do dewar e da bomba rotativa ( B<sub>2</sub> ). Mediante o bombeio de He líquido, contido dentro do reservatório ( K ) ( Fig 3.2 ), é conseguida a liquefação de He.

O sistema de armazenamento e bombeio de He possui uma bomba rotativa ( B<sub>1</sub> ) ( Pfeiffer Duo 030A ) de alta vazão ( 30 m<sup>3</sup> / h ), um reservatório de pressão P<sub>1</sub>, os medidores de pressão ( M<sub>1</sub> ) ( 5 a 800 mmHg ), ( M<sub>2</sub> ) ( 0,1 a 20 mmHg ), ( M<sub>3</sub> ) ( 10<sup>-3</sup> a 1 mmHg ) e o

reservatório de He gasoso ( R ). A carga e descarga do gás He contido no reservatório se dão através de ( A ).

Para iniciar a liquefação de He ( que ocorre dentro do liquefator, veja Fig.3.2 ) abre-se as válvulas deixando passar o He do reservatório ao calorímetro, monitorando o processo através do valor da pressão de He no reservatório ( R ). Completada a liquefação, diminuimos a temperatura do He contido no reservatório de He<sup>3</sup> líquido mediante bombeio. A bomba ( B<sub>1</sub> ) é acionada podendo-se ver a volta do gás hélio pela leitura, em ( M<sub>1</sub> ), da pressão no reservatório ( R ). Atingida a temperatura que se deseja, controla-se a vazão da bomba de modo a compensar as entradas parasitas de calor no calorímetro e manter a temperatura constante no reservatório de He líquido.

### 3.4) Equipamento eletrônico e sistema elétrico

Podemos dividir o equipamento eletrônico em três circuitos que desempenham as seguintes funções: injeção de pulso térmico no porta-amostra, medida da temperatura do porta-amostra e controle da temperatura do He e da blindagem.

Algumas alterações foram feitas no sistema elétrico-eletrônico para melhoria do sistema. O projeto abriga uma *nova régua de terminais* ( I ) ( ver Fig. 3.2 ) totalmente feita em cobre. A nova régua possibilitou melhor termalização e disposição dos terminais de contato. Foram mudados também *todos os fios elétricos que partem da régua de terminais* para o sensor de Si, para o aquecedor da blindagem, o sensor de Ge e o aquecedor do porta-amostra.

Na parte eletrônica, foi implantado um *novo cronômetro* com possibilidade de interfaceamento para automatização via RS 232 e precisão que garante o milésimo de segundo. Também foi implantado um *novo regulador de temperatura* que incorpora a unidade de regulação de temperatura e a fonte de potência. Este regulador está habilitado a automatização via RS 232 como o novo cronômetro.

A injeção de pulso térmico é feita via aquecedor do porta-amostra ( X, Fig. 3.2 ) cuja resistência  $R$  (  $R \sim 160 \Omega$  ) é construída com fio de manganina. Para a geração dos pulsos utiliza-se uma fonte de corrente DC.

Para a determinação da energia térmica em cada pulso:

$$\Delta Q = C(T) \cdot \Delta T = V \cdot I \cdot \Delta t \quad (3.1)$$

são utilizados um voltímetro digital de 6 1/2 dígitos ( HP - 3456 A ) e o novo cronômetro digital de resolução de  $10^{-3}$  segundos. O valor da corrente  $I = V_r / R_0$ , é obtida via leitura da ddp  $V_r$ , medida sobre uma resistência padrão secundário  $R_0$  (  $R_0 = 1 \text{ K}\Omega$  ) instalada em circuito auxiliar. Para conhecer a corrente aciona-se o circuito auxiliar através das chaves comutadoras pertencentes ao circuito de potência ( Fig. 3.1 ). Utiliza-se a técnica de quatro pontas ( dois bornes de corrente e dois de tensão ) tanto na determinação de  $V_r$  como de  $V$ . A ddp se estabelece pela passagem da corrente  $I$  sobre a resistência  $R$  do aquecedor do porta-amostra e as medidas de  $V$  e  $V_r$  são feitas pelo voltímetro digital. Um cronômetro digital é acionado simultaneamente ao circuito da corrente  $I$  para a medida do tempo  $\Delta t$  de duração de cada pulso.

A determinação da temperatura do porta-amostra é feita pela medida da resistência de um sensor de Ge ( Y, Fig. 3.2 ) fabricado pela Lake-Shore e calibrado em nosso laboratório ( ver apêndice A ). A medida é feita pela técnica AC através de uma ponte Kelvin, um gerador de tensão senoidal, um Lock-in ( Amplificador sensível à fase, Stanford Research Systems - SR 530 ) e um Pc 286. Num dos braços da ponte existe uma caixa de resistências decádicas ( General Rádio - 1433 F ) que permite leituras com passo de  $0,1 \Omega$ , desde zero até  $100 \text{ K}\Omega$  e no outro braço fica o sensor de Ge. O gerador de tensão senoidal alimenta o circuito ponte, permitindo selecionar frequência e amplitude de sinal. Para determinar a resistência  $R(T)$  do sensor de Ge basta ajustar convenientemente a leitura da resistência da caixa ôhmica  $R_c$  para obter sinal de saída nulo no amplificador sensível à fase. Nesta situação,  $R_c = R(T)$ . O sinal de saída do lock-in é lido pelo computador, o que permite, através de um programa de aquisição de dados, obter a resposta térmica do sistema amostra mais porta-amostra após a entrega de um pulso térmico  $\Delta Q$ .

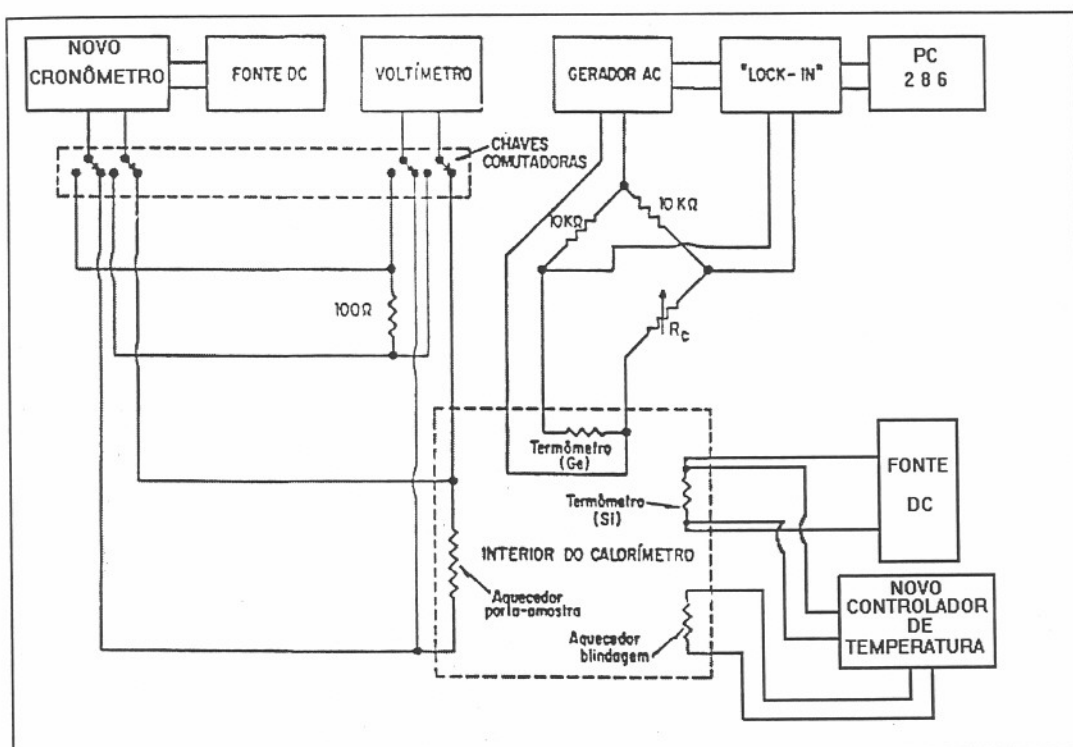
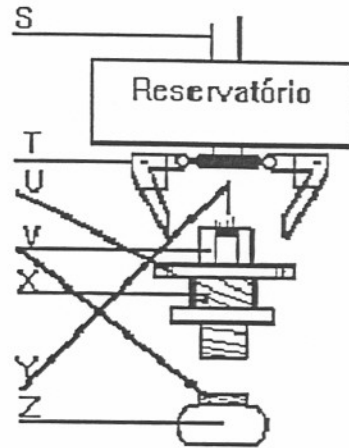
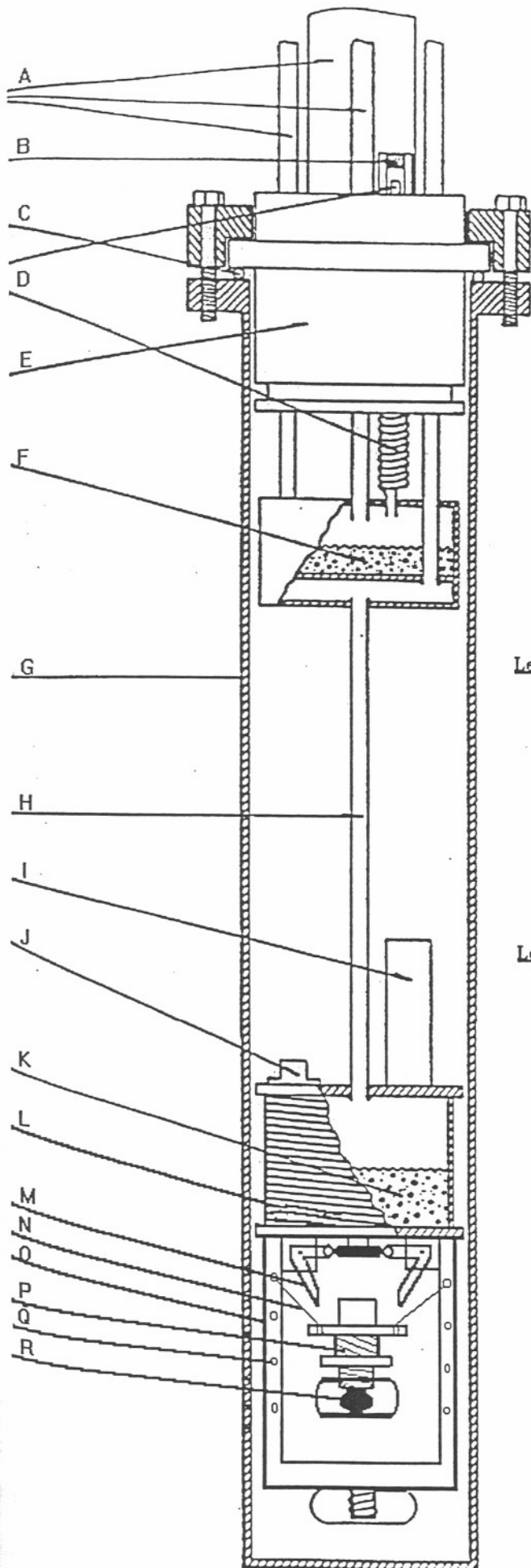


Fig. 3.1 - Esquema elétrico e diagrama de blocos do equipamento eletrônico

Para o monitoramento e controle da temperatura da blindagem utiliza-se o sinal proveniente de um sensor térmico de Si ( semiconductor ) instalado sobre o reservatório de He ( J, Fig. 3.2 ). Este sensor é alimentado por uma fonte DC. A ddp estabelecida pela passagem da

corrente sobre o sensor de Si é lida diretamente pelo controlador de temperatura que a compara com o valor da ddp correspondente à temperatura desejada. Oportunamente, o controlador de temperatura aciona o aquecedor da blindagem.





Legenda da figura menor:

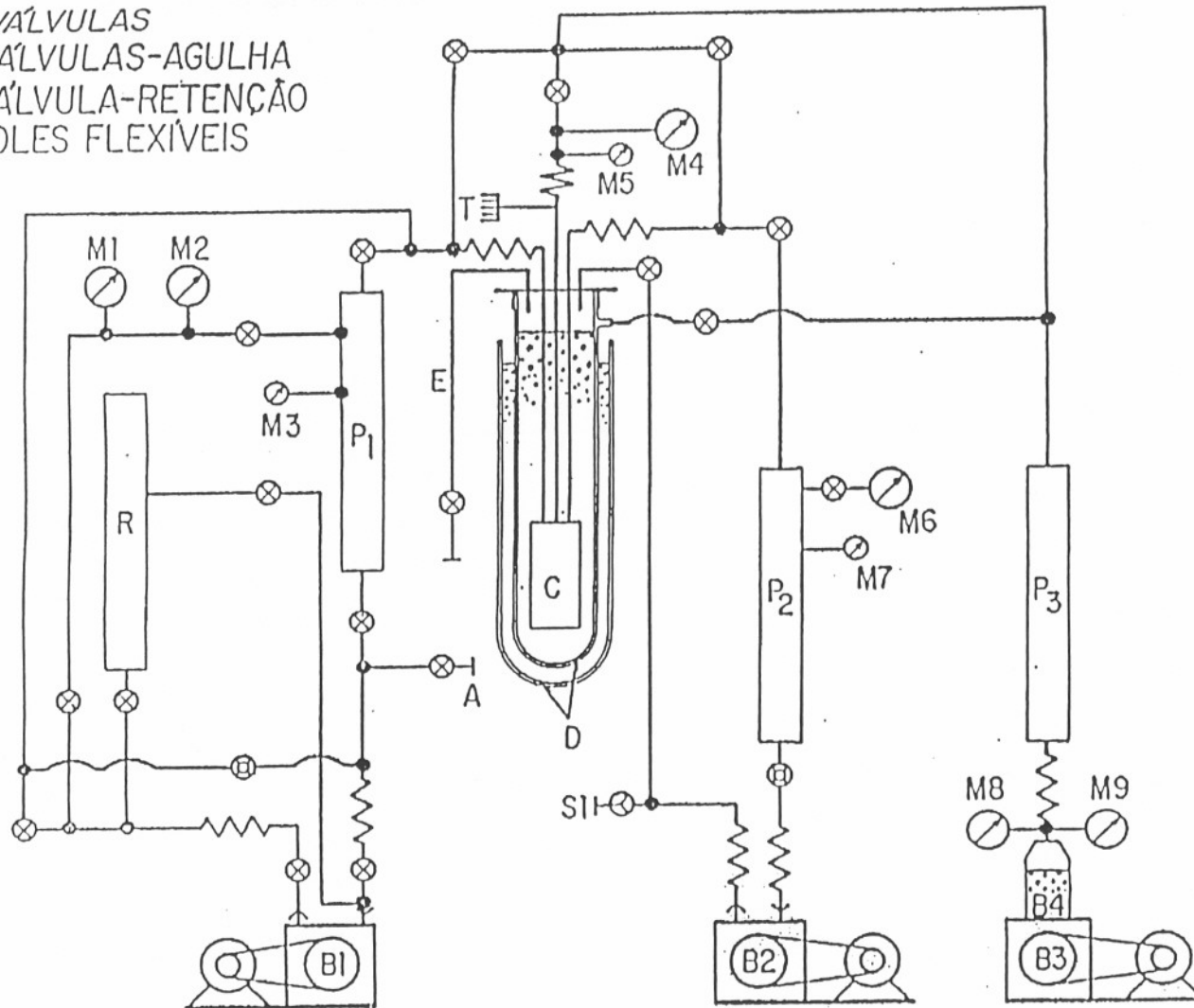
- S - Haste de comando da chave térmica
- T - Chave térmica
- U - Orifício para amarração dos estais
- V - Novo porta-amostra
- X - Nova resistência de aquecimento
- Y - Novo sensor de Ge
- Z - Abjamento da amostra

Legenda da figura maior:

- A - Tubos de aço inox
- B - Septo poroso
- C - Junta de vedação
- D - Tubo capilar
- E - Peça flangeada
- F - Liquefator de He<sup>3</sup>
- G - Câmara do calorímetro
- H - Tubo de aço inox
- I - Nova régua de terminais
- J - Sensor térmico de Si
- K - Reservatório de He<sup>3</sup>
- L - Resistência de aquecimento da blindagem
- M - Haste da chave térmica
- N - Estais de fio de linha
- O - Blindagem térmica
- P - Nova resistência de aquecimento
- Q - Orifícios
- R - Amostra

Fig.3.2 - Esquema do calorímetro e do Porta-amostra

- ⊗ VÁLVULAS
- ⊕ VÁLVULAS-AGULHA
- ⊙ VÁLVULA-RETENÇÃO
- ∩ FOLÉS FLEXÍVEIS



Legenda da figura:

- A - Admissão de gás He<sup>3</sup>
- B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> - Bombas rotativas
- B<sub>4</sub> - Bomba difusora
- C - Calorímetro
- D - Tubos Dewar
- E - Tubo de transferência de He líquido

- M<sub>1</sub> ..... M<sub>7</sub> - Medidores de pressão
- P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> - Reservatórios de pressão
- R - Reservatório de He<sup>4</sup>
- S<sub>1</sub> - Saída de He<sup>4</sup>
- T - Terminal de cabos elétricos

Fig. 3.3 - Esquema do Conjunto de vacuo e de gases



## 3.5) Calibrações

### 3.5.1) Calibração do sensor de temperatura

Como vimos no capítulo 2, a capacidade calorífica a volume constante de uma amostra, a uma dada temperatura, é expressa pela razão  $\Delta Q / \Delta T$  onde  $\Delta Q$  é a variação da energia interna da amostra ( calor Joule entregue ) e  $\Delta T$  é a correspondente variação de temperatura. A baixas temperaturas ( helio líquido ) a determinação de  $T$  e  $\Delta T$  é feita pela medida da resistência elétrica  $R$  e de sua variação  $\Delta R$ , de materiais semi-condutores. Utilizamos em nosso trabalho um sensor de germânio ( Ge ) ( modelo GR 200A-500, número de série 22735, Lake-Shore ) que foi instalado no porta-amostra do calorímetro. Como este termômetro ficou instalado num braço da ponte Kelvin ( ver sessão 3.4 ) foi necessário fazer uma calibração obedecendo uma configuração a três bornes.

A curva característica de calibração da resistência contra a temperatura, para o termômetro de Ge do porta-amostra, foi obtida com o uso de um outro termômetro de Ge calibrado pela fábrica, ( modelo GR 200A-500, número de série 23942, Lake-Shore ). Os termômetros da série 200A-500 , ligados a quatro pontas, apresentam tipicamente as seguintes respostas ôhmicas:

$$\begin{aligned} R(300K) & \text{ de } 2 \text{ a } 4 \Omega \\ R(77K) & \text{ de } 3 \text{ a } 5 \Omega \\ R(4.2K) & \text{ de } 350 \text{ a } 750 \Omega \end{aligned} \quad ( 3.2 )$$

A queda de tensão (  $\Delta V$  ) a utilizar sobre os sensores ( conforme indicação do fabricante ), para  $T > 1$  K, deve ficar definida no seguinte intervalo:

$$1mV \leq \Delta V \leq 3mV \quad ( 3.3 )$$

e a corrente máxima permitida é de 100 mA ( DC ). A massa destes sensores, contando os bornes originais, está em torno de 350 mg.

A calibração foi feita na faixa de temperaturas que vai de 1,47 K à 15,5 K. O termômetro instalado no porta amostra está ancorado termicamente ao seu calibrador através de um suporte de cobre

atarrachado à peça superior do porta-amostra ( na qual se aloja o sensor do calorímetro ).

As leituras foram feitas procurando um degrau de temperatura da ordem do décimo de grau para a faixa de 1,47 K à 5,0 K, da ordem da metade do grau para a faixa de 5,0 K à 7,0 K, da ordem do grau para a faixa de 7,0 K à 10,0 K e dois graus acima disto. Para cada ponto de leitura estabelecido, medimos quatro valores de resistência e temperatura. Através de uma análise, desprezamos os pontos que apresentavam grande flutuação estatística e fizemos uma média aritmética de cada grupo de pontos para posterior descrição polinomial.

Os detalhes do tratamento de ajuste polinomial aos pontos experimentais, o gráfico dos pontos experimentais, a curva de ajuste bem como a tabela de dados se encontram no apêndice A.

Utilizou-se um sensor de Si ( modelo DT-500 K, número de série D2026, Lake shore ) para monitorar a temperatura da blindagem térmica do porta amostra. A queda de tensão (  $\Delta V$  ) sobre este sensor foi utilizada como sinal de referência para o regulador de temperatura da blindagem. O termômetro, ligado em 4 pontas, apresenta a seguinte resposta em diferença de potencial elétrico ( ddp ):

$$\begin{aligned}\Delta V ( 300K ) &\cong 350 \text{ mV} \\ \Delta V ( 77K ) &\cong 950 \text{ mV} \\ \Delta V ( 4,2K ) &\cong 2,3 \text{ V}\end{aligned}\tag{ 3.4 }$$

A corrente máxima aplicada sobre o sensor é de 10  $\mu\text{A}$  e a sua massa é de aproximadamente 300 mg.

Observação:

Durante o processo de calibração do sensor, quando o porta amostra é mantido em curto circuito térmico com a blindagem através do fechamento da chave térmica, detectou-se o efeito de aquecimento da blindagem provocado pelo calor Joule dissipado pelo sensor de Si. Este efeito torna-se desprezível quando a corrente aplicada sobre o sensor baixou para 0,1 $\mu\text{A}$ . Optou-se pela utilização deste valor de corrente para  $T < 4,2 \text{ K}$ , região de medida em que o regulador de temperatura da blindagem não opera de maneira permanente.

### 3.5.2) Calibração do porta-amostra e testes de funcionamento do calorímetro.

Sempre que utilizamos o calorímetro adiabático, efetuamos medidas de  $\Delta Q$  e  $\Delta T$  que dizem respeito ao conjunto amostra mais porta-amostra. Para determinar a capacidade calorífica da amostra deve-se, pois, descontar desta medida global a capacidade calorífica do porta-amostra. Torna-se necessário, também, descrever esta capacidade calorífica do porta-amostra em forma polinomial, já que precisamos determiná-la para qualquer valor de temperatura compreendido entre as temperaturas mínima e máxima de funcionamento do calorímetro.

No que segue, fazemos um breve relato das dificuldades enfrentadas durante o processo de preparação do calorímetro, envolvendo a medida da capacidade térmica do porta-amostra e a medida teste do calor específico do cobre feita de 1,8K a 10K ( Fig. 3.5 ).

Para posterior tratamento da medida de capacidade térmica da amostra, precisávamos de uma descrição polinomial dos pontos experimentais da capacidade calorífica do porta amostra em função da temperatura. Usando o programa Sigma Plot, realizamos várias tentativas para achar a melhor forma de ajustar, por mínimos quadrados, um polinômio de potências ímpares em  $T$ :

$$C(T) = \sum_{i=1}^n a_i T^{2i-1} \quad (3.5)$$

Nas tentativas de ajuste, partimos primeiro para o ajuste da equação acima considerando toda a faixa de temperatura, ou seja, 1,8 K à 15,3 K, usando 8 parâmetros e depois 10 parâmetros. Comparando ambos os ajustes, não vimos expressiva diferença pois o maior resíduo encontrado estava na mesma ordem de grandeza ( $9 \times 10^{-5}$ ). Optamos pelo ajuste com menor número de parâmetros evitando o excessivo caráter Fourrier.

Feita a calibração do porta amostra e determinado o polinômio que o descreve, passamos à medida do calor específico do metal cobre, um dos elementos adotados como padrão para a calorimetria a baixas temperaturas. ( Ref. 3 ).

Realizamos duas medidas de calor específico na faixa de 1,8 K à 10,0 K de uma amostra de alto teor de pureza ( 99,99%, Alfa Ventron, USA ) com massa de 4,61723 g.

Os gráficos dos pontos experimentais  $C(T)/T \times T^2$  apresentaram, nas duas medidas, desvio da linearidade e um grande número de acidentes abaixo de 3,2 K. Utilizando os pontos experimentais para  $T > 3,2K$  foram obtidos valores de  $\gamma = 0,6659$  (mj / K<sup>2</sup> mol) e  $\beta = 0,0484$  (mj / K<sup>4</sup> mol) (ver Cap. 2).

O valor do calor específico eletrônico estava cerca de 5% abaixo do valor medido por outros pesquisadores e o valor de  $\beta$  em boa concordância com a literatura que dispunhamos.

A partir daí, revisamos a análise da descrição polinomial do sensor de Ge. Esta descrição tinha sido feita com dois polinômios um para  $T < 4,18K$  e outro para  $T > 4,18K$ . Pensamos ser esta uma das causas dos acidentes observados, conforme detalhado no apêndice A. A seguir, mudada a região de emenda dos dois polinômios que descreviam os pontos experimentais do Ge, tratamos novamente as medidas de cobre e os acidentes pouco se modificaram. Sendo assim, concentramo-nos na revisão da descrição polinomial da medida do porta-amostra.

Persistindo os acidentes na curva de  $C(T)/T \times T^2$  do cobre, voltamos novamente à análise do ajuste de porta-amostra e constatamos que haviam regiões não bem descritas pelo polinômio utilizado. Procuramos melhorar o ajuste dividindo-o em até 6 regiões e obtendo o maior resíduo da ordem de  $3 \times 10^{-6}$ . Procedemos então a um novo tratamento das medidas de cobre, agora com um ajuste bem mais realista com os polinômios se recobrando em toda a faixa de temperatura para evitar quebras na derivada. Com o novo tratamento, as curvas de  $C(T)/T \times T^2$  do cobre ainda apresentavam acidentes na região entre 1,8 K a 3,2 K. O valor de  $\gamma$  continuava 5% abaixo do valor da literatura.

Diante destes resultados optamos pela busca de uma curva efetiva de porta amostra conseguida subtraindo da medida de capacidade térmica total ( porta amostra mais amostra ), obtida juntando-se os pontos experimentais das duas medidas de cobre e obtendo-se uma curva resultante com boa densidade de pontos, a capacidade térmica da amostra, sendo usado para este cálculo o valor de  $\gamma = 0,695$  (mj / K<sup>2</sup> mol) e  $\beta = 0,0485$  (mj / K<sup>4</sup> mol) medidos por Fraga, G. L. F. ( Ref. 1 ). Estes valores estão em boa concordância com os valores publicados na literatura.

Com a curva do novo porta-amostra efetivo na faixa de 1,84 K a 10,3 K, agora ajustada com apenas três regiões de seis parâmetros cada, voltamos a tratar as medidas de cobre obtendo uma curva de  $C(T)/T \times T^2$  sem acidentes e com  $\gamma = 0,697$  (mj / K<sup>2</sup> mol) e  $\beta = 0,0484$  (mj / K<sup>4</sup> mol) num ajuste feito com os pontos do calor específico das duas medidas juntas.

O gráfico de  $C(T) \times T$  para a capacidade térmica do porta amostra efetivo e a curva do seu ajuste polinomial é apresentado na Fig. 3.4.

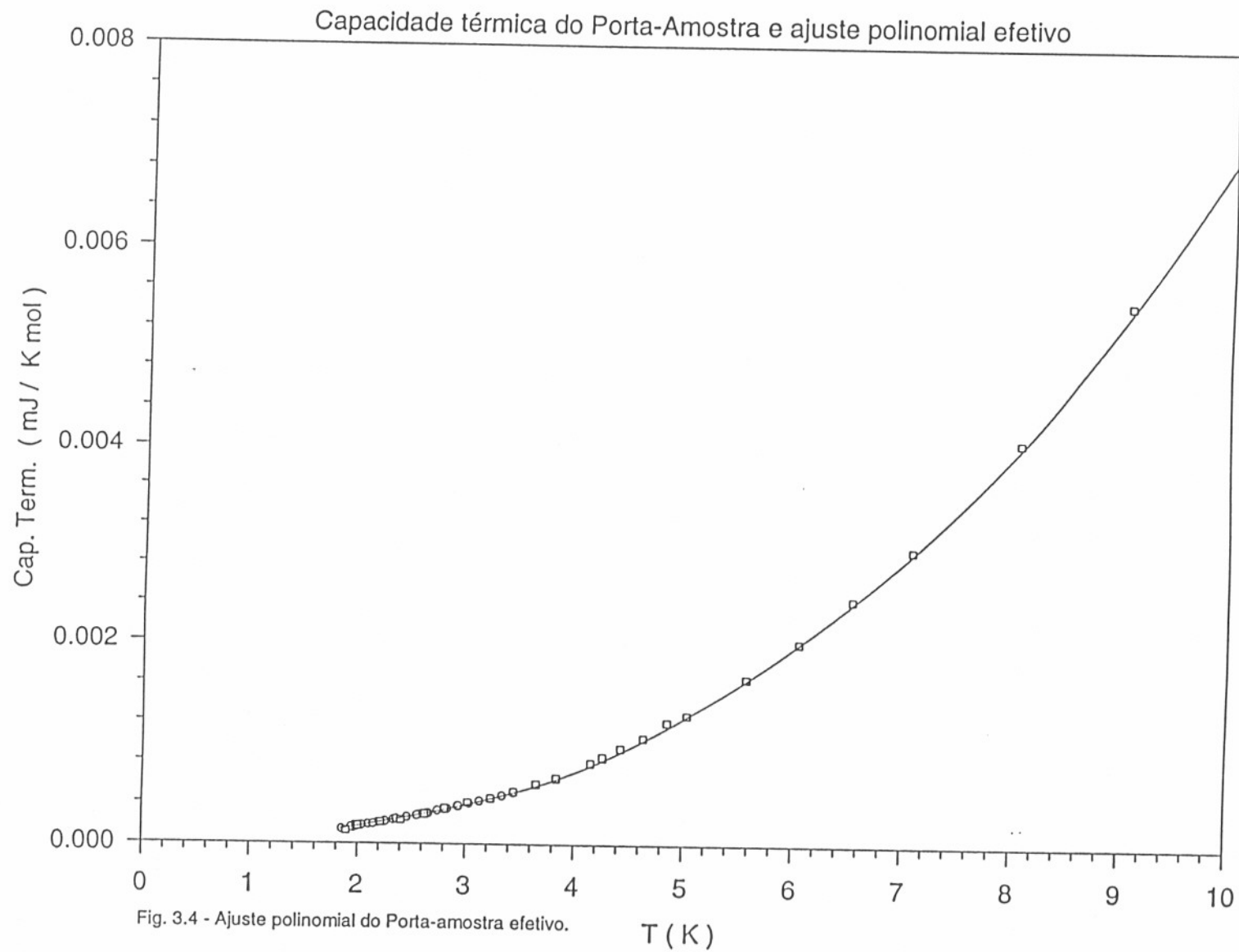
O gráfico de  $C(T)/T \times T^2$  das duas medidas de cobre estão na Fig. 3.5.

Para testar o funcionamento global do calorímetro, realizamos medidas do calor específico de amostras cujos valores de  $\gamma$  e  $\beta$  são conhecidos. Escolhemos para os testes uma amostra de  $Ni_2 ( Nb_{0,8} Ti_{0,2} ) Sn$  medida por Boff, M. A. S. em seu trabalho de mestrado ( Ref. 34 ) e uma amostra de Ni ( 99,99 % ) devidamente preparada para este fim.

Na Fig. 3.6 estão apresentados os pontos experimentais da curva de  $C(T) \times T$  da amostra  $Ni_2 ( Nb_{0,8} Ti_{0,2} ) Sn$ .

Os valores de  $\gamma$  e  $\beta$  relativos a medida do calor específico da amostra de  $Ni_2 ( Nb_{0,8} Ti_{0,2} ) Sn$  concordam, dentro do erro experimental, com os valores previamente determinados na ( Ref. 34 ). Para resguardar a confiabilidade dos parâmetros  $\gamma$  e  $\beta$  de quaisquer influências residuais relativas aos problemas enfrentados na obtenção da curva de porta-amostra, decidimos utilizar apenas os pontos experimentais correspondentes a temperaturas acima de 3,2 K na determinação destes coeficientes.

Os dados experimentais disponíveis na literatura relativos a amostras de Ni, apresentam baixa dispersão para os valores de  $\gamma$ . Os valores de  $\beta$ , pelo contrário, se distribuem numa faixa muito ampla que vai de  $0,02(mJ / K^4 mol)$  até  $0,08(mJ / K^4 mol)$  tornando não confiável a análise deste parâmetro aqui. O valor de  $\gamma$  por nós determinado está em boa concordância com os valores encontrados na literatura ( Ref. 36 ).



Calor específico do cobre e ajuste de Debye

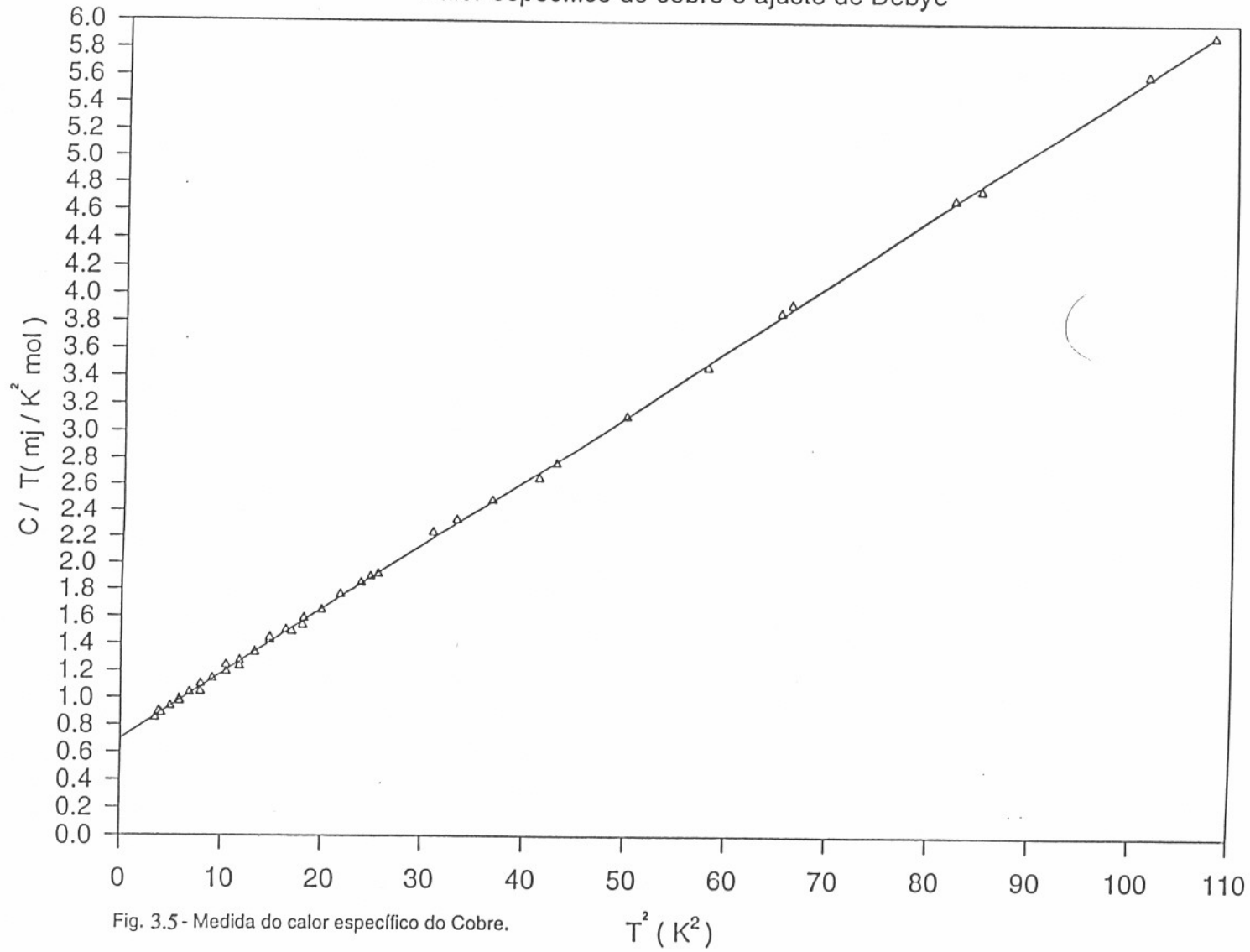


Fig. 3.5 - Medida do calor específico do Cobre.



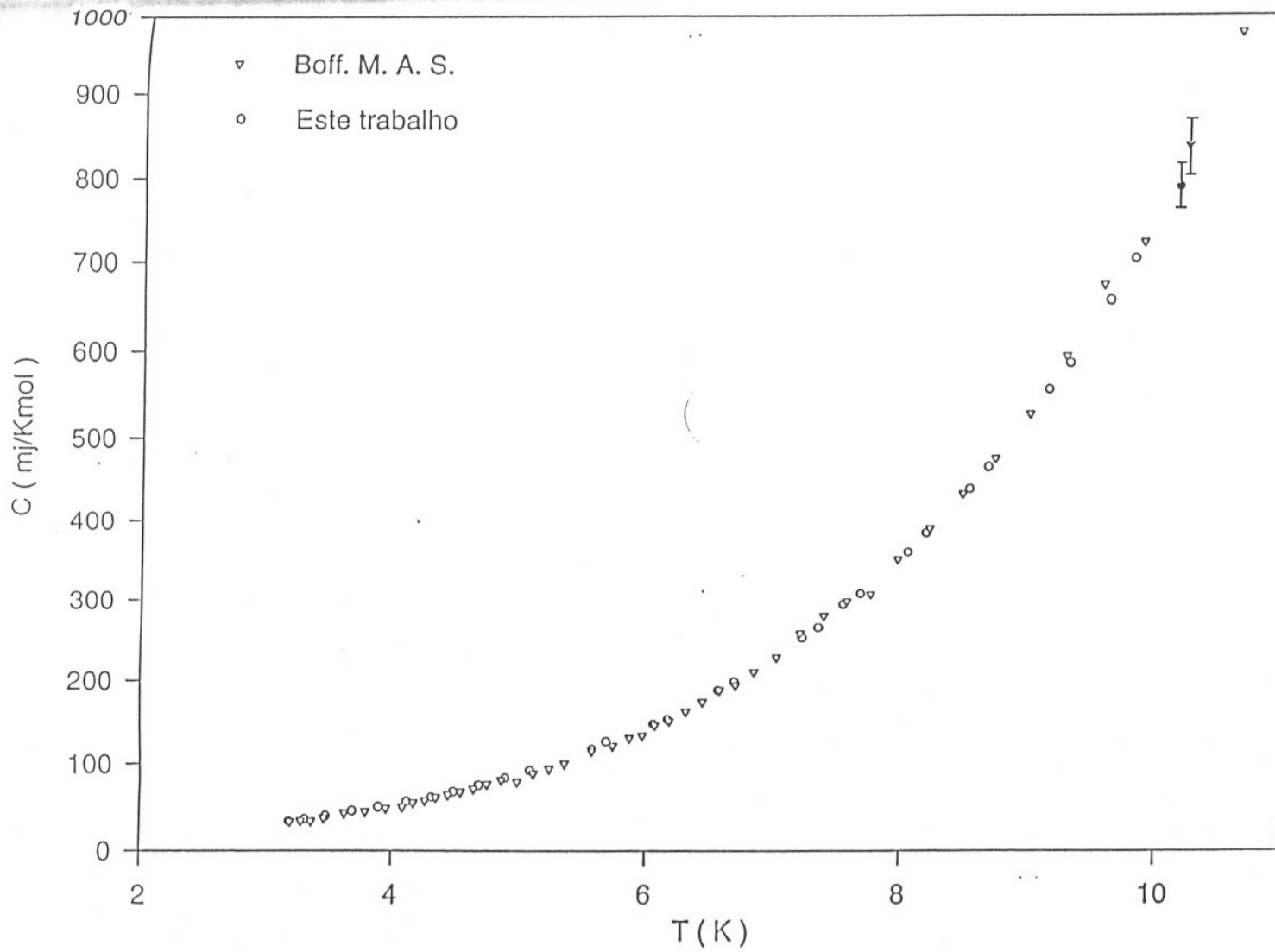


Fig.3.6 - Gráfico comparativo entre as medidas de calor esp. do composto  $Ni_2(Nb_{0.8}Ti_{0.2})Sn$  obtidas neste trabalho e por Boff. M. A. S.



## 4) Compostos Heusler

### 4.1) Introdução

Compostos Heusler é o nome dado às famílias de compostos intermetálicos que seguem a estequiometria  $X_2TZ$ ,  $XTZ$ ,  $X_3T$  ou  $X_3Z$ .

A estrutura cristalina destes compostos pode ser descrita em termos de quatro sub-redes fcc interpenetrantes A, B, C, e D com coordenadas das origens:

A	B	C	D
0,0,0	1/4,1/4,1/4	1/2,1/2,1/2	3/4,3/4,3/4

e parâmetros de rede da ordem de 0,6 nm.

Na composição estequiométrica  $X_2TZ$ , os sítios A e C estão ocupados com os átomos do elemento majoritário X representando um metal nobre ou de transição como por exemplo: Ni, Au, Cu, Pd, ... Os sítios B estão ocupados pelos átomos do elemento intermediário T que poderá ser um metal de transição nd ou nf como por exemplo: Mn, V, Nb, Ta ou um elemento terra-rara. Os sítios D estão ocupados pelos átomos do elemento Z que é um metal s-p tal como: Al, Sn, Sb, In, ... Este arranjo corresponde à estrutura cristalográfica do tipo  $L_{21}$  que podemos ver no diagrama da Fig. 4.1.

Na composição estequiométrica  $XTZ$ , apenas os sítios C, ocupados pelos átomos X, estão vazios. Esta estrutura cristalográfica é do tipo  $C_{1B}$ .

Na composição estequiométrica  $XTZ$ , apenas os sítios C, ocupados pelos átomos X, estão vazios. Esta estrutura cristalográfica é do tipo  $C_{1B}$ .

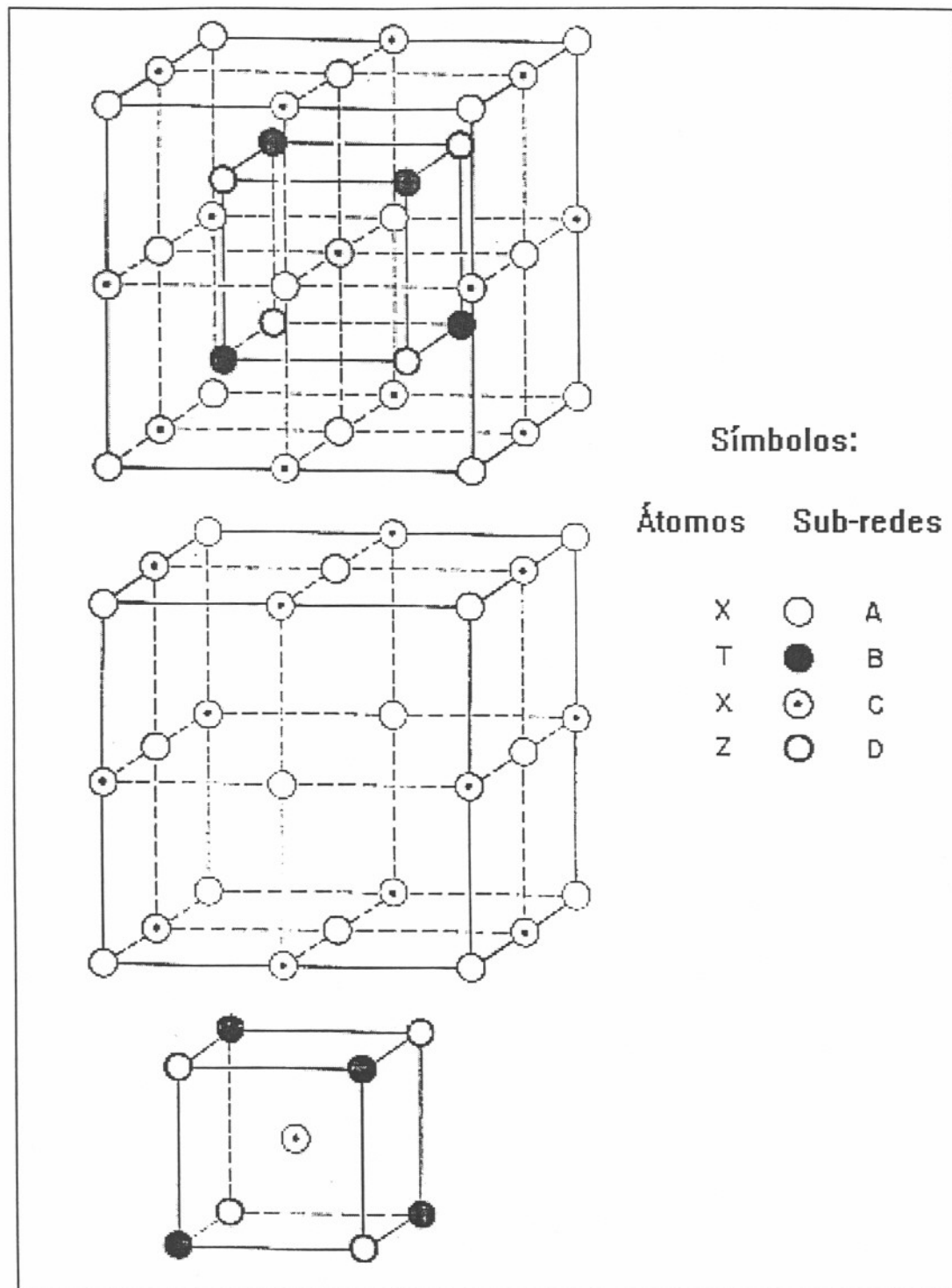


Fig. 4.1- Estrutura Heusler  $L2_1$ . Os átomos X nos sítios A correspondem aos dos vértices das celas e aos dos centros das faces. Os átomos X nos sítios C correspondem aos dos meios das arestas e ao do centro da cela. Os átomos T e Z se alternam nos centros dos oito "cubinhos" formados pelos átomos X.

Se a estrutura do composto Heusler de estequiometria  $X_2TZ$  apresenta desordem aleatória entre os átomos dos elementos do tipo T e

Z, esta estrutura é conhecida como do tipo  $B_2$ . Para compostos com estequiometria  $XTZ$ , esta desordem dá origem à chamada estrutura  $A_2$ .

A ocorrência natural destas fases estruturais se dá, em geral, a temperaturas elevadas, sendo, pois, necessário submeter os compostos a tratamentos térmicos adequados.

## 4.2) Compostos Heusler com T = Mn

Um grande número de compostos Heusler apresentam ordem magnética, mesmo quando nenhum de seus metais constituintes exibe caráter magnético. São comumente detectados estados de ordenamento ferromagnético e antiferromagnético, existindo exemplos de ordenamentos magnéticos mais complexos. O caráter magnético está diretamente ligado ao arranjo atômico e à composição química.

Nos compostos tipo  $X_2MnZ$ , ordenados na fase  $L_{21}$ , observa-se por difração de neutrons a existência de um momento magnético de  $\sim 4 \mu_B$  localizado no sítio ocupado pelo átomo de Mn. Também através dos cálculos de densidade local de estrutura eletrônica de bandas, projetada no sítio do Mn, realizados por Kubler ( Ref. 19 ), foi possível interpretar o aparecimento deste momento magnético localizado. Os átomos de Mn estão a grandes distâncias uns dos outros, cerca de 0,4 nm, o que sugere que a interação direta não contribui para ordená-los magneticamente pois as funções de onda  $d$  do Mn, localizadas, não se sobrepõem. O ordenamento magnético aparece provavelmente devido a uma interação de troca via elétrons de banda de condução, tipo  $s$ - $p$ . Como a polarização dos elétrons responsáveis pela interação é do tipo oscilatório, podem surgir ordenamentos ferromagnéticos e antiferromagnéticos.

Entre os compostos com Mn merecem atenção os compostos  $Co_2MnZ$  e  $Fe_2MnZ$  pois se caracterizam por apresentarem os dois tipos de magnetismo: itinerante, devido a presença de Co e Fe, e o localizado devido ao Mn. Entretanto, por difração de neutrons se observa a existência de momento magnético localizado no sítio ocupado pelo Co ou Fe. Também verifica-se empiricamente, para compostos homônimos do tipo  $Co_2MnZ$  e  $Fe_2MnZ$ , valores de temperatura crítica magnética ( $T_c$ ) mais elevados para os compostos com Co.

### 4.3) Compostos Heusler com $T \neq Mn$

Os compostos  $X_2TZ$  com ( $T =$  terra-rara ) exibem momentos magnéticos genuinamente localizados devido a ocupação parcial dos orbitais  $nf$  nos íons  $T$ , independentemente dos efeitos de banda. Estes compostos são predominantemente ordenados na forma antiferromagnética.

Ainda podemos citar a ocorrência de ordenamento magnético do tipo:  $Fe_2TZ$ ,  $Co_2TZ$ ,  $X_2FeZ$ ,  $X_2CoZ$ , todos, naturalmente, com  $T \neq Mn$ .

Os compostos Heusler costumam ser classificados em séries segundo o elemento majoritário  $X$ . As séries mais abundantes são as do Cobalto ( 30 ), Níquel ( 23 ), Ouro ( 23 ), Ferro ( 20 ), Paládio ( 19 ), Cobre ( 18 ) e Ródio ( 10 ) somando cerca de 190 compostos.

Destas séries destacamos a do cobre como a mais estudada com o composto  $Cu_2MnAl$  dando origem aos primeiros trabalhos sobre ordenamento estrutural e magnético.

Foram estudados neste trabalho seis compostos não magnéticos da série do Níquel, com fórmula estequiométrica  $Ni_2TAl$  onde  $T$  são elementos do grupo IV-A (  $Ti, Zr, Hf$  ) e grupo V-A da tabela periódica (  $V, Nb, Ta$  ).

A seguir será apresentado um resumo bibliográfico relativo aos compostos Heusler estudados neste trabalho.

O primeiro destes compostos a ser estudado foi o  $Ni_2TiAl$  em 1952 por Taylor, A. e Floyd, W. ( Ref. 20 ). Neste trabalho foram apresentados os resultados da investigação da estrutura cristalina e das relações de fases estruturais em função da temperatura e da composição química de compostos do sistema  $Ni-Ti-Al$ . A análise foi feita através da difração de raio-X e da microscopia eletrônica.

Em 1965, Raman, V.A. e Schubert, K. ( Ref. 21 ) investigaram as estruturas cristalinas e as relações de fases estruturais em função da composição química de vários compostos dos sistemas  $Ni-T-Al$  e  $Cu-T-Al$  onde ( $T =$  Elemento de transição ). Entre estes compostos estavam os compostos Heusler  $Ni_2ZrAl$ ,  $Ni_2NbAl$  e  $Ni_2TaAl$ .

Em 1976, Polvani, R. S. et alii ( Ref. 22 ) realizaram experimentos em que variavam a temperatura enquanto aplicavam pressão sobre compostos do sistema  $Ni-Ti-Al$ , inclusive  $Ni_2TiAl$ . Foram analisadas as deformações na microestrutura destes compostos através de microscopia eletrônica, difração de raio-X e difração de elétrons.

Ainda em 1976, Strutt, P. R. et alii ( Ref. 23 ) estudaram a microestrutura do composto  $Ni_2TiAl$  através de testes de fluência por compressão. Modos de escorregamentos de planos são preditos com base no modelo de esferas rígidas e a microscopia eletrônica é usada para verificar estas predições.

Em 1983, Wernick, J. H. et alii ( Ref. 24 ) reportaram a descoberta de supercondutividade em alguns compostos Heusler ternários e pseudo-ternários. São também apresentadas medidas de parâmetros de rede, temperaturas críticas supercondutoras e susceptibilidade magnética dos compostos  $Ni_2HfAl$  e  $Ni_2ZrAl$ .

Em 1984, Yamaguchi, M. et alii ( Ref. 25 ) estudaram a deformação plástica do composto  $Ni_2TiAl$  nas formas monocristalina e policristalina. As amostras foram submetidas a compressão dentro da faixa de temperatura ( 923 K- 1283 K ) e os resultados analisados através de difração de raio-X, difração de elétrons e microscopia eletrônica.

Em 1985, Waky, S. et alii ( Ref. 26 ) estudaram as estruturas cristalinas e as propriedades supercondutoras dos compostos Heusler  $Ni_2NbZ$ , onde (  $Z = Al, Ga, Sn$  ) através das técnicas de difração de raio-X, resistividade com aplicação de campo magnético, calor específico e susceptibilidade magnética. Predições feitas usando teoria BCS foram apresentadas e comparadas com os resultados experimentais encontrados. Os autores concluíram que os supercondutores possuem acoplamento elétron-fonon intermediário, que seus campos críticos são de supercondutores "sujos" e que pela baixa densidade de estados o nível de Fermi deve estar próximo a um vale na densidade de estados eletrônicos.

Ainda em 1985, Umakoshi, Y. et alii ( Ref. 27 ) realizaram experimentos observando os efeitos do desvio da estequiometria sobre as propriedades mecânicas, a altas temperaturas, dos compostos policristalinos e monocristalinos do sistema Ni-Ti-Al, inclusive  $Ni_2TiAl$ . Os autores concluem que o desvio de estequiometria aumentando a quantidade de Al nos compostos, leva a um considerável acréscimo da resistência mecânica enquanto que um aumento da quantidade de Ti não causa significativa mudança na resistência mecânica do material. Foram feitos testes de compressão mecânica sobre as amostras e utilizada a técnica de difração de elétrons.

Em 1988, Han-Ryong Pak et alii ( Ref. 28 ) analisaram a microestrutura e as propriedades mecânicas dos compostos policristalinos do sistema Ni-T-Al nas fases  $B_2$  e  $L_{21}$ , inclusive o composto  $Ni_2TaAl$  na fase  $L_{21}$ . Aplicando pressão e usando as técnicas de difração de raio-X e microscopia eletrônica os autores concluem que a adição de Ta parece promover o aumento da ductilidade e da resistência compressiva dos compostos de fases  $B_2$  e  $L_{21}$ .

Em 1989, Field, R. D. et alii ( Ref. 29 ) investigaram a microestrutura e as relações de fases estruturais dos compostos



pseudobinários do sistema Ni-Ti-Al entre as composições NiAl ( $\beta$ ) e Ni<sub>2</sub>TiAl ( fase Heusler ). Utilizaram as técnicas de difração de raio-X, difração de elétrons e microscopia eletrônica para examinar a microestrutura e testes de compressão e dureza para avaliar as propriedades mecânicas.

Em 1991, Yang, R. et alii ( Ref. 30 ) estudaram a microestrutura e as relações de fases estruturais em função da composição química de compostos do sistema Ni-Ti-Al, entre eles Ni<sub>2</sub>TiAl. Foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica e difração de elétrons.

Ainda em 1991, Boettinger, W. J. et alii ( Ref. 31 ) realizaram um estudo sobre os efeitos da velocidade de solidificação por resfriamento na formação das fases estruturais B<sub>2</sub> e L<sub>21</sub> no composto Ni<sub>2</sub>TiAl. Foram utilizadas as técnicas de difração de raio-X, microscopia eletrônica e pirometria ótica.

Em 1992, Lin, W. e Freeman, A. J. ( Ref. 32 ) realizaram cálculos teóricos sobre estrutura cristalina e densidade de estados eletrônicos para os compostos da série do Ni, Ni<sub>2</sub>TAl onde ( T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta ) nas fases B<sub>2</sub> e L<sub>21</sub>. Os cálculos de estrutura eletrônica foram baseados na Local-Density Approximation ( LDA ) dentro da Teoria de Densidade Funcional. O método usado foi o All-electron Self-consistent Linearized Muffin-Tin Orbital ( LMTO ) com a Aproximação de Esfera Atômica ( ASA ). Os resultados apontam para a validade da aproximação de banda rígida.

Ainda em 1992, Yang, R. et alii ( Ref. 33 ) estudaram a microestrutura e as relações de fases estruturais, em função da composição química, de alguns compostos do sistema Ni-Ti-Al, entre eles o Ni<sub>2</sub>TiAl. Cálculos teóricos baseados no método CALPHAD modelaram os diagramas de fase que foram comparados com os resultados experimentais obtidos por microscopia eletrônica.

## 5) Trabalhos experimentais

### 5.1) Introdução

Este capítulo é reservado para a apresentação dos resultados das medidas de calor específico dos compostos  $Ni_2TAl$  com ( $T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$ ) e suas descrições polinomiais. Também está relatado aqui o processo de fusão, tratamento térmico e caracterização das amostras por meio da técnica de difração de raio-X.

### 5.2) Fabricação de amostras

Para a realização deste trabalho foram preparadas amostras da série  $Ni_2 T Al$  ( $T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$ ) através de fusão em forno à arco, sob atmosfera de argônio. Os elementos, com alto grau de pureza, dados na Tab. 5.1, foram estequiometricamente pesados com precisão melhor que  $10^{-4}$  g antes e após a fusão dos componentes. A maior perda encontrada não superou a 0,4 % como vemos na Tab. 5.2. A massa total após a refusão, sob as mesmas condições, ficou em torno de 5,0 g e apenas a amostra de Ti não sofreu refusão pois em outras tentativas observamos que este composto estilhaça-se quando voltamos com o arco para cima da amostra já fundida.

Elemento	Pureza nominal (%)	Fabricante
Ni	99,99	Materials Research Corporation.
Al	99,9	Carlo Erba.
Ti	99,7	Carlo Erba.
Zr	99,8	Goodfellow Metals
Hf	99,8	Johnson Matthey inc.
V	99,7	Johnson Matthey inc.
Nb	99,8	Johnson Matthey inc.
Ta	99,9	Aldrich

Tab. 5.1 -- Pureza dos elementos químicos utilizados e seus fabricantes.



Composto	Perda (%)
Ni <sub>2</sub> TiAl	0,020
Ni <sub>2</sub> ZrAl	0,012
Ni <sub>2</sub> HfAl	0,020
Ni <sub>2</sub> VAl	0,060
Ni <sub>2</sub> NbAl	0,060
Ni <sub>2</sub> TaAl	0,400

Tab.5.2 -- Perda de massa ocorrida durante a fusão de cada amostra.

A obtenção da fase L<sub>21</sub>, em compostos Heusler, depende da história térmica do composto. Visando o maior ordenamento da fase L<sub>21</sub> possível, as amostras foram submetidas a tratamento térmico em cápsulas de quartzo evacuadas que foram posicionadas no interior de um forno à resistência elétrica, cuja taxa de aquecimento e resfriamento é controlada eletronicamente. Na Tab. 5.3, especificamos o tratamento térmico a que foram submetidas as amostras.

Amostra	Massa fundida (g)	História térmica
Ni <sub>2</sub> TiAl	5,00006	6 dias à 850 °C com resfriamento lento (8h).
Ni <sub>2</sub> ZrAl	4,98998	5 dias e 22h à 850 °C com resfriamento lento (8h).
Ni <sub>2</sub> HfAl	4,99949	5 dias e 14h à 850 °C com resfriamento lento (8h).
Ni <sub>2</sub> VAl	4,99998	5 dias e 22h à 850 °C com resfriamento lento (8h).
Ni <sub>2</sub> NbAl	4,99987	5 dias e 16h à 850 °C com resfriamento lento (8h).
Ni <sub>2</sub> TaAl	5,00157	5 dias e 22h à 850 °C com resfriamento lento (8h).

Tab. 5.3 -- Massas das amostras fundidas e seus tratamentos térmicos.

### 5.3) Difração de raio-X e parâmetro de rede ( $A_0$ )

Uma parte de cada amostra, preparada e tratada térmicamente, foi destinada a análise de raio-X, cerca de 2 g, e o restante para o preparo da amostra visando a medida de calor específico.

A separação do material para análise de raio-X foi feita com o uso de um aparelho de eletroerosão para minimização do trabalho mecânico sobre o material. Por trituração, pulverizamos e separamos o material de análise através de uma peneira de 270 mesh ( 53  $\mu\text{m}$  ). Este pó foi colocado em ampola de quartzo evacuada para receber novo tratamento térmico à 850 °C por duas horas, sendo após resfriado lentamente por oito horas. O forno usado foi o mesmo do tratamento térmico da amostra inteira e a finalidade deste novo tratamento térmico foi diminuir tensões mecânicas internas ( “stress” ) causadoras de defeitos na rede cristalina devido a pulverização.

As amostras foram submetidas à análise por difração de raio-X utilizando-se a radiação  $K_{\alpha}$  do cobre (  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$  ) e os espectros assim obtidos, com raias características da estrutura  $L_{21}$ , estão no apêndice B deste trabalho, onde também apresentamos os conceitos básicos necessários ao estudo da difração de raio-X e caracterização de fases em amostras cristalinas.

Para a determinação dos parâmetros de rede, utilizou-se dois programas. O primeiro, nos forneceu o valor do ângulo  $2\theta$  de cada pico do espectro e o segundo, um programa desenvolvido baseado no método de extrapolação de Nelson e Riley exemplificado na tese de doutorado de J.V.Kunzler ( Ref. 2 ), forneceu o valor do parâmetro de rede dos compostos que apresentamos na Tab. 5.4.

Composto	Parâmetro de rede ( $A_0$ )	Valor médio da literatura ( $A_0$ )	Erro no valor de ( $A_0$ )
$\text{Ni}_2\text{TiAl}$	5,895668 ( Angstroms )	5,942 ( Angstroms )	$6,99 \times 10^{-4}$ ( Angstroms )
$\text{Ni}_2\text{ZrAl}$	6,116723 “	6,098 “	$7,34 \times 10^{-4}$ “
$\text{Ni}_2\text{HfAl}$	6,078970 “	6,065 “	$7,06 \times 10^{-4}$ “
$\text{Ni}_2\text{VAl}$	5,809244 “	6,330 ( ? ) “	$1,11 \times 10^{-3}$ “
$\text{Ni}_2\text{NbAl}$	5,976175 “	5,966 “	$6,19 \times 10^{-4}$ “
$\text{Ni}_2\text{TaAl}$	5,958148 “	5,920 “	$6,82 \times 10^{-4}$ “

Tab. 5.4 -- Parâmetros de rede determinados experimentalmente, seus erros de cálculo e os valores médios de (  $A_0$  ) tirados da literatura.

Os parâmetros de rede foram determinados para estes compostos com o uso do programa Fullprof de refinamento de estrutura. Os valores estão colocados em tabela no apêndice B deste trabalho.

Estes parâmetros de rede estão em razoável concordância com a bibliografia encontrada exceto para o composto  $\text{Ni}_2\text{VAl}$  que discutiremos no capítulo das conclusões.

Observação: Foram feitas, sob as mesmas condições, duas amostras de  $\text{Ni}_2\text{VAl}$  e duas amostras de  $\text{Ni}_2\text{TiAl}$  para confirmar os espectros de raio-X e parâmetros de rede destes compostos.

#### 5.4) Medidas de calor específico e ajustes polinomiais

As medidas que vamos apresentar aqui foram feitas na faixa de temperatura que vai de  $\sim 3,2\text{K}$  até  $\sim 10,0\text{K}$ , efetuando-se, em média, 40 pontos de medida por amostra. Para isso, usou-se o calorímetro adiabático descrito no capítulo 3.

Para amostras não magnéticas e sem anomalias Schottly, dentro da faixa de temperatura que vai de  $\sim 3,2\text{K}$  até o limite da aproximação de Debye,  $\sim \frac{\theta_D}{50}\text{K}$ , podemos dizer que os pontos experimentais da curva de calor específico dos compostos estudados ficam bem descritos pelo polinômio

$$F(y) = \gamma + \beta y \quad (5.1)$$

onde:

$\gamma$  é o coeficiente do calor específico eletrônico que está linearmente relacionado com a Densidade de estados eletrônicos ao nível de Fermi;

$\beta$  é o coeficiente do calor específico da rede cristalina obtido usando-se uma aproximação para a integral de Debye em ( 2.45 );

$$F(y) = C(T) / T \text{ e} \\ y = T^2.$$

Na faixa de temperatura que vai de  $\sim \frac{\theta_D}{50}\text{K}$  até o final da curva, notamos que os pontos experimentais apresentam um desvio positivo da linearidade expressa pelo polinômio ( 5.1 ). Se somamos um termo de Einstein (  $C_E$  ) ao polinômio ( 5.1 ), conseguimos uma boa descrição da curva dos pontos experimentais do calor específico. O novo polinômio contendo o termo de Einstein será:

$$F(y) = \gamma + (1-p)\beta y + pC_E(y) / y^{1/2} \quad (5.2)$$

onde:

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

$\theta_E$  é a temperatura de Einstein e

$p$  é a ponderação necessária para preservar o número total de modos normais permitidos no cristal (  $3N$  ).

Sabendo-se que o termo do calor específico de rede (  $\beta$  ) apresentado nas expressões anteriores é na verdade uma aproximação para a função de Debye (  $f_D$  ) que acarreta a existência de resíduos para a zona de temperatura não linear acima de  $\sim \frac{\theta_D}{50} K$ , propomos um ajuste polinomial levando em consideração a função de Debye inteira, sem aproximações, ou seja:

$$F(y) = \gamma + (1-p)f_D + pC_E(y) / y^{1/2} \quad (5.3)$$

onde:

$$f_D = 9m_a R \left( \frac{y^{3/2}}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{y^{1/2}}} \frac{x^4 \exp(x) dx}{[\exp(x) - 1]^2} \quad \text{com } m_a = 4 \text{ ( para Heusler ).}$$

Este ajuste foi feito com o uso do programa Mathematica da Microsoft, onde avaliamos a integral de Debye para cada ponto da curva de calor específico. Assim, mantinhamos constante durante o ajuste o termo do calor específico eletrônico e a temperatura de Debye, obtidos com o polinômio 5.1 e deixavamos variar o peso (  $p$  ) e a temperatura de Einstein. Este procedimento leva em conta a colaboração de modos normais descrita por Debye em toda a faixa de temperatura.

Todos os ajustes polinomiais foram feitos com o programa Sigma Plot da Microsoft. Os ajustes polinomiais aos pontos experimentais do

calor específico das amostras que apresentaram supercondutividade, foram feitos na faixa de temperatura correspondente a fase normal.

A seguir, são apresentados os gráficos de  $C(T)/T \times T^2$  com os respectivos ajustes para cada um dos compostos estudados e um resumo dos resultados obtidos pelos ajustes aos pontos experimentais pelos polinômios ( 5.1 ), ( 5.2 ) e ( 5.3 ).

Os valores dos coeficientes do calor específico eletrônico ( $\gamma$ ), do calor específico da rede cristalina ( $\beta$ ) e a temperatura de Debye ( $\theta_D$ ) estão na Tab. 5.5. Estes resultados foram obtidos a partir do ajuste aos pontos experimentais do polinômio ( 5.1 ), na faixa de temperatura que vai de  $\sim 3,2\text{K}$  até  $\sim \frac{\theta_D}{50}\text{K}$  para cada composto.

Compostos	$\gamma$ (mj / K <sup>2</sup> mol)	$\beta$ (mj / K <sup>4</sup> mol)	$\theta_D$ (K)
Ni <sub>2</sub> Ti Al	13,37 <sup>±</sup> 0,06	0,1128 <sup>±</sup> 0,0014	410 <sup>±</sup> 1,7
Ni <sub>2</sub> Zr Al	13,67 <sup>±</sup> 0,13	0,3672 <sup>±</sup> 0,064	276 <sup>±</sup> 1,6
Ni <sub>2</sub> Hf Al	10,85 <sup>±</sup> 0,13	0,3291 <sup>±</sup> 0,0055	287 <sup>±</sup> 1,6
Ni <sub>2</sub> V Al	14,17 <sup>±</sup> 0,10	0,1710 <sup>±</sup> 0,0029	356 <sup>±</sup> 1,9
Ni <sub>2</sub> Nb Al	10,95 <sup>±</sup> 0,12	0,2880 <sup>±</sup> 0,0052	300 <sup>±</sup> 1,9
Ni <sub>2</sub> Ta Al	10,01 <sup>±</sup> 0,14	0,2889 <sup>±</sup> 0,0053	299 <sup>±</sup> 1,9

Tab 5.5 -- Valores dos coeficientes do calor específico eletrônico, da rede cristalina e das temperaturas de Debye, obtidos utilizando-se o polinômio ( 5.1 ).

Na Tab 5.6 apresentamos os valores de  $\gamma$ ,  $\beta$  e  $\theta_D$  obtidos a partir do ajuste aos pontos experimentais do polinômio ( 5.2 ) e na Tab 5.7 apresentamos os valores de  $p$  e  $\theta_E$  obtidos com o uso do polinômio ( 5.2 ) e  $p^*$  e  $\theta_E^*$  obtidos com o uso do polinômio ( 5.3 ). Os erros obtidos nos ajustes também são fornecidos.

Compostos	$\gamma$ (mj / K <sup>2</sup> mol)	$\beta$ (mj / K <sup>4</sup> mol)	$\theta_D$ (K)	$N\left(\frac{\text{Estados}}{eV\text{mol}}\right) \times 10^{24}$
Ni <sub>2</sub> Ti Al	13,38 <sup>±</sup> 0,12	0,1114 <sup>±</sup> 0,0039	411 <sup>±</sup> 4,7	3,42 <sup>±</sup> 0,03
Ni <sub>2</sub> Zr Al	13,67 <sup>±</sup> 0,16	0,3608 <sup>±</sup> 0,0062	278 <sup>±</sup> 1,5	3,49 <sup>±</sup> 0,04
Ni <sub>2</sub> Hf Al	10,91 <sup>±</sup> 0,23	0,3236 <sup>±</sup> 0,0011	288 <sup>±</sup> 0,3	2,79 <sup>±</sup> 0,05
Ni <sub>2</sub> V Al	14,18 <sup>±</sup> 0,27	0,1680 <sup>±</sup> 0,0088	358 <sup>±</sup> 6,7	3,62 <sup>±</sup> 0,07
Ni <sub>2</sub> Nb Al	11,03 <sup>±</sup> 0,14	0,2836 <sup>±</sup> 0,0053	300 <sup>±</sup> 1,9	2,82 <sup>±</sup> 0,07
Ni <sub>2</sub> Ta Al	10,06 <sup>±</sup> 0,29	0,2826 <sup>±</sup> 0,0110	301 <sup>±</sup> 3,8	2,57 <sup>±</sup> 0,15

Tab. 5.6 -- Valores dos coeficientes do calor específico eletrônico, da rede cristalina e da temperatura de Debye obtidos utilizando-se o polinômio ( 5.2 ). Mostra-se também os valores das densidades de estados eletrônicos ao nível de Fermi obtidos experimentalmente para cada composto.



Nas Fig. 5.1, 5.3, 5.5, 5.7, 5.9 e 5.11 apresentamos os gráficos de  $C(T)/T \times T^2$  e o ajuste feito com o polinômio ( 5.1 ). Nota-se claramente o desvio da linearidade do modelo de Debye para temperaturas acima de  $\sim \frac{\theta_D}{50}$  K.

Compostos	$p$	$\theta_E$ (K)	$p^{(*)}$	$\theta_E$ (K) (*)
Ni <sub>2</sub> Ti Al	0,038	102 <sup>±</sup> 15	0,023	95,1 <sup>±</sup> 2,0
Ni <sub>2</sub> Zr Al	0,035	79 <sup>±</sup> 2,2	0,030	76,6 <sup>±</sup> 0,4
Ni <sub>2</sub> Hf Al	0,037	75 <sup>±</sup> 6,9	0,024	70,4 <sup>±</sup> 1,1
Ni <sub>2</sub> V Al	0,015	80 <sup>±</sup> 8,2	0,015	81,3 <sup>±</sup> 2,0
Ni <sub>2</sub> Nb Al	0,027	77 <sup>±</sup> 2,0	0,023	75,1 <sup>±</sup> 0,6
Ni <sub>2</sub> Ta Al	0,022	73 <sup>±</sup> 3,4	0,022	73,4 <sup>±</sup> 0,9

Tab. 5.7 -- Valores das ponderações e das temperaturas de Einstein obtidos com o uso dos polinômios ( 5.2 ) e ( 5.3 ) (\*).

Nas Fig. 5.2, 5.4, 5.6, 5.8, 5.10 e 5.12 apresentamos os gráficos de  $C(T)/T \times T^2$  e os ajustes feitos com os polinômios ( 5.2 ) e ( 5.3 ). Nestes gráficos vemos que há uma boa concordância entre os pontos experimentais e o ajuste feito com o termo de Einstein. Também vemos que quase não há diferença visual entre o ajuste usando-se a aproximação à função de Debye e o ajuste feito com a função sem aproximação.

Na Tab. 5.7 ocorre, em geral, a diminuição dos valores de  $p$  e  $\theta_E$  com o uso do polinômio ( 5.3 ) (\*) e uma grande baixa dos erros de ajuste. Como era de esperar, pois sabemos que a aproximação usada no termo do calor específico da rede cristalina do polinômio ( 5.2 ) acarreta resíduos de modos normais. Estes resíduos eram ajustados erroneamente pelo termo de Einstein, ou seja, os modos normais não contabilizados corretamente pelo termo de Debye são contados no ajuste feito pelo termo de Einstein.

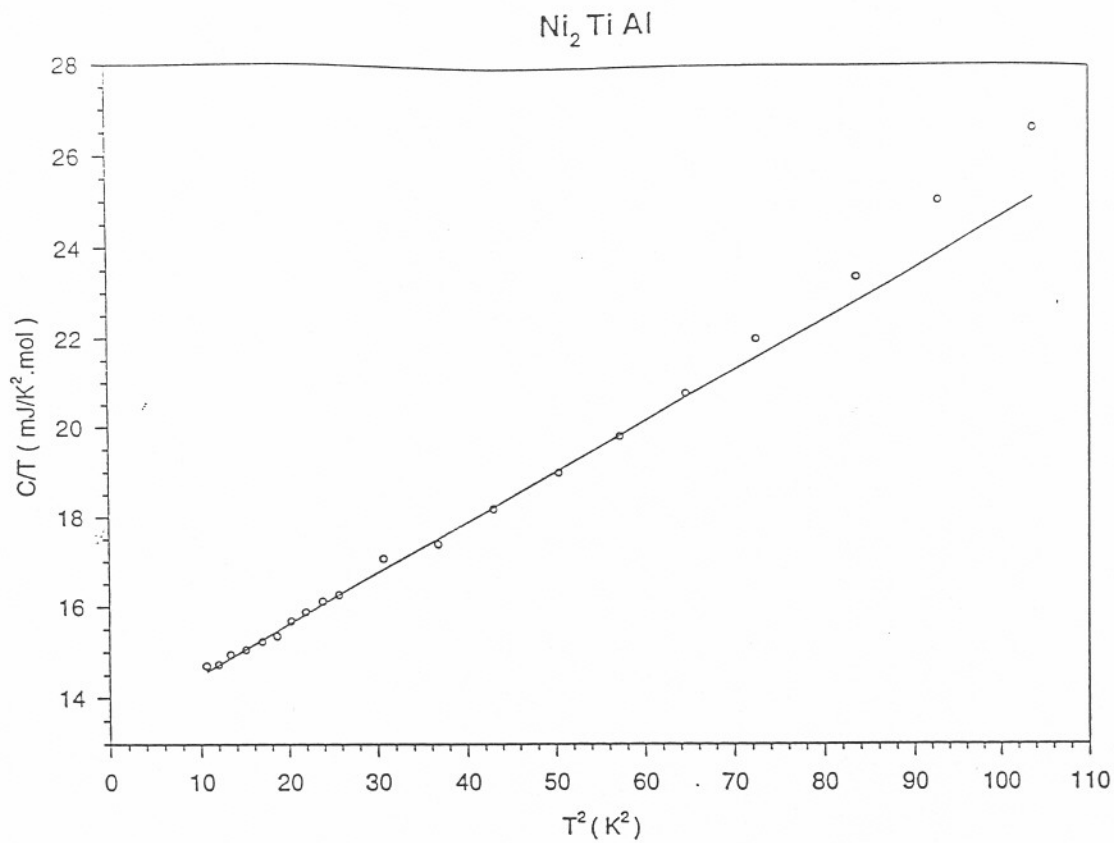


Fig. 5.1 - Gráfico de  $C/T$  x  $T^2$  para o composto  $\text{Ni}_2\text{TiAl}$ .  
(o) pontos experimentais e ajuste com o polinômio (5.1).

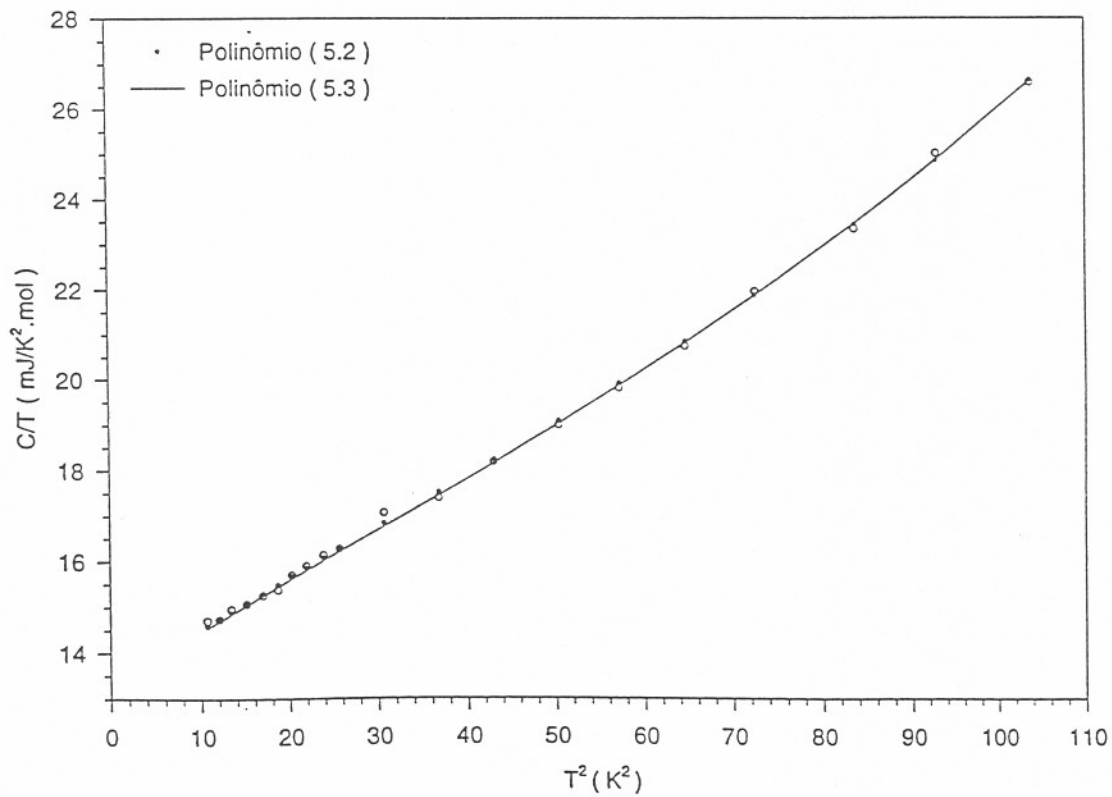


Fig. 5.2 - Gráfico de  $C/T$  x  $T^2$  para o composto  $\text{Ni}_2\text{TiAl}$ . (o) pontos experimentais e ajustes com os polinômios (5.2) e (5.3).

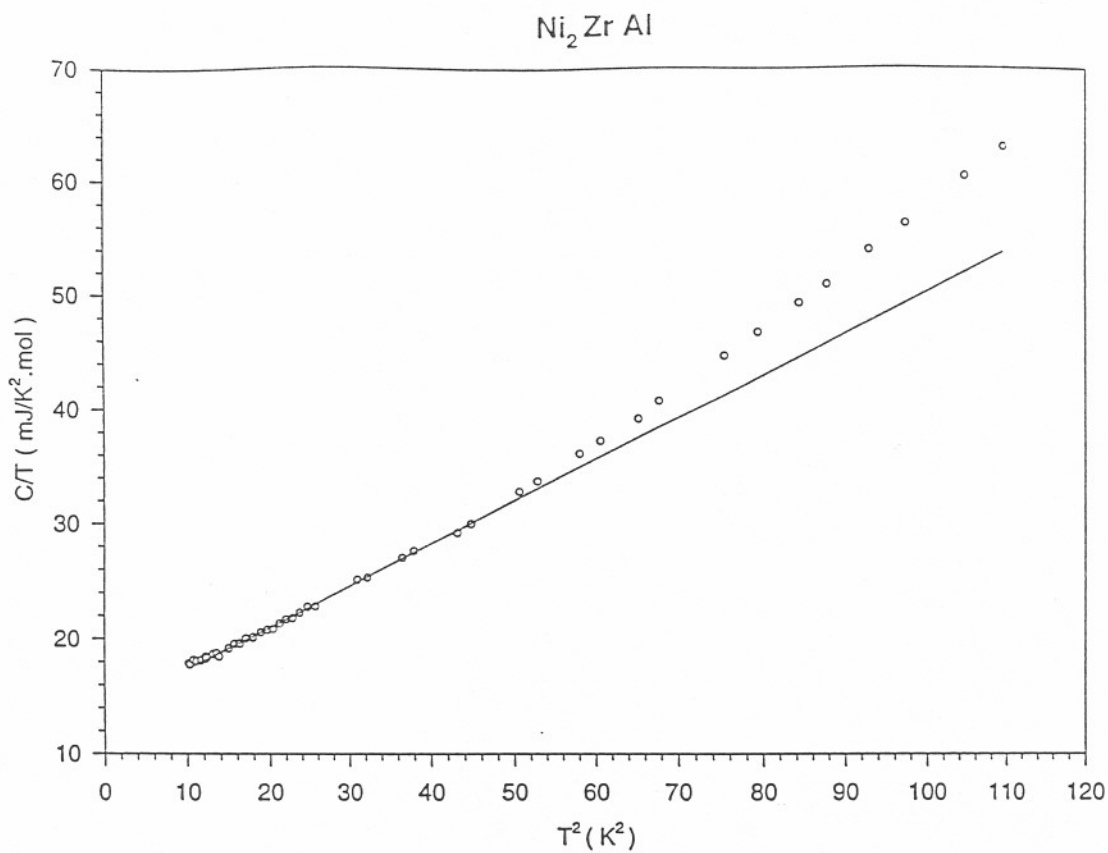


Fig. 5.3 - Gráfico de  $C/T \times T^2$  para o composto  $\text{Ni}_2\text{ZrAl}$ .  
(o) pontos experimentais e ajuste com o polinômio (5.1).

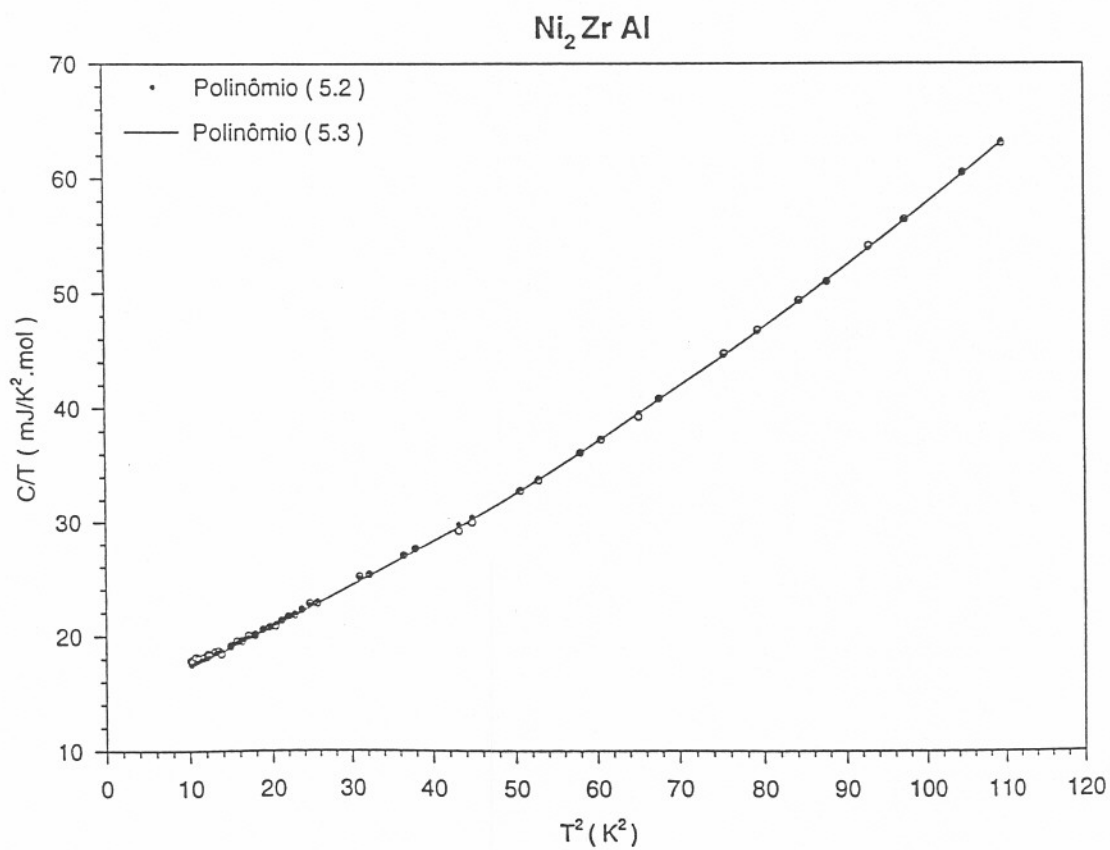


Fig. 5.4 - Gráfico de  $C/T \times T^2$  para o composto  $\text{Ni}_2\text{ZrAl}$ . (o) pontos experimentais e ajustes com os polinômios (5.2) e (5.3).



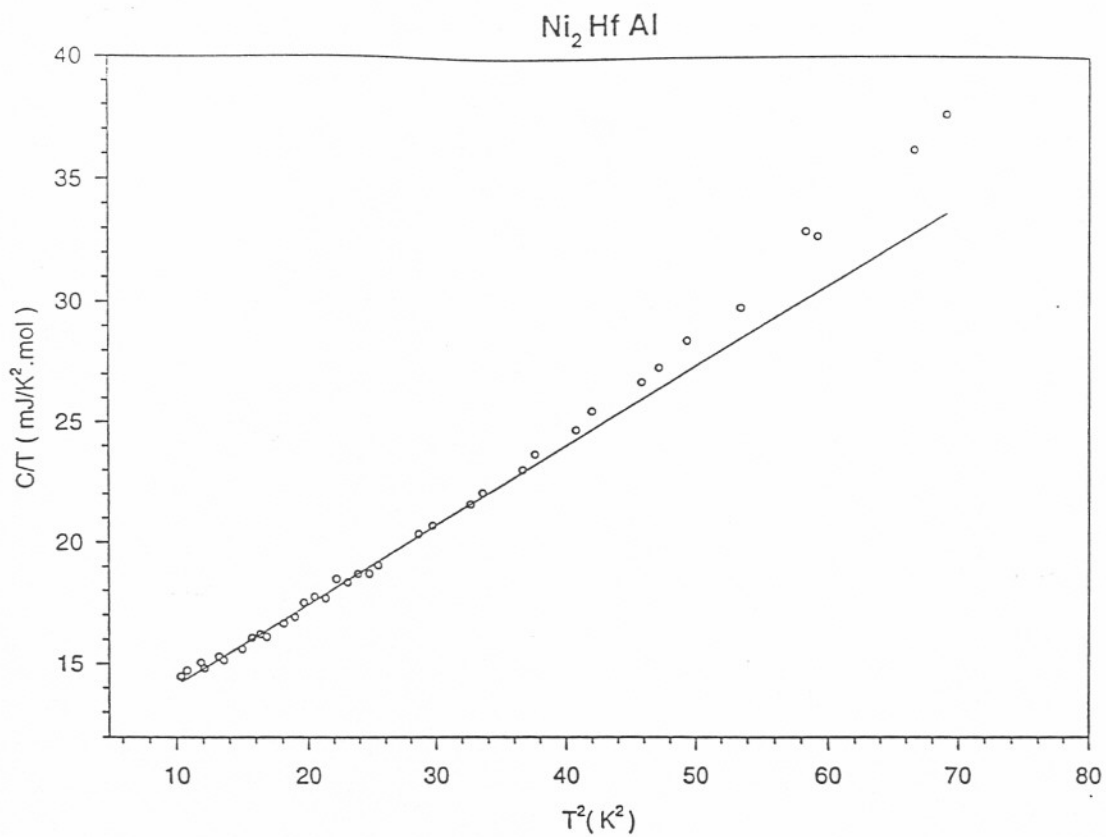


Fig. 5.5 - Gráfico de  $C/T$  x  $T^2$  para o composto  $Ni_2 Hf Al$ .  
(o) pontos experimentais e ajuste com o polinômio (5.1).

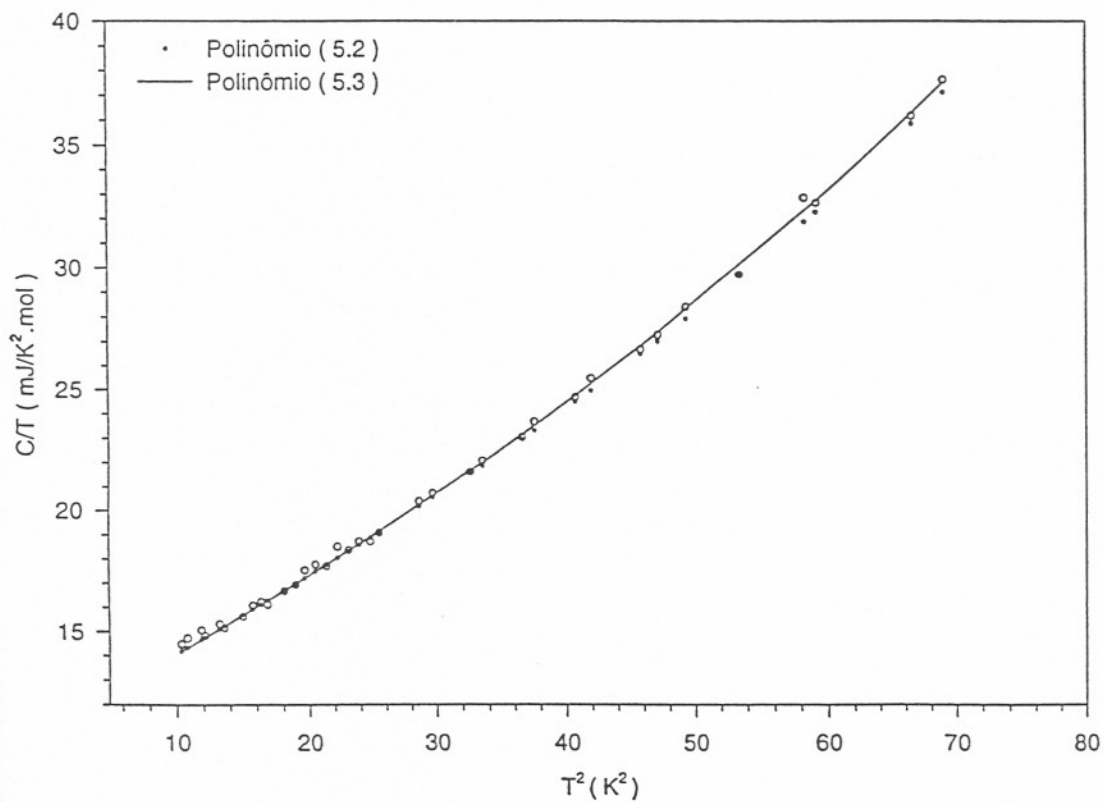


Fig. 5.6 - Gráfico de  $C/T$  x  $T^2$  para o composto  $Ni_2 Hf Al$ . (o) pontos experimentais e ajustes com os polinômios (5.2) e (5.3).

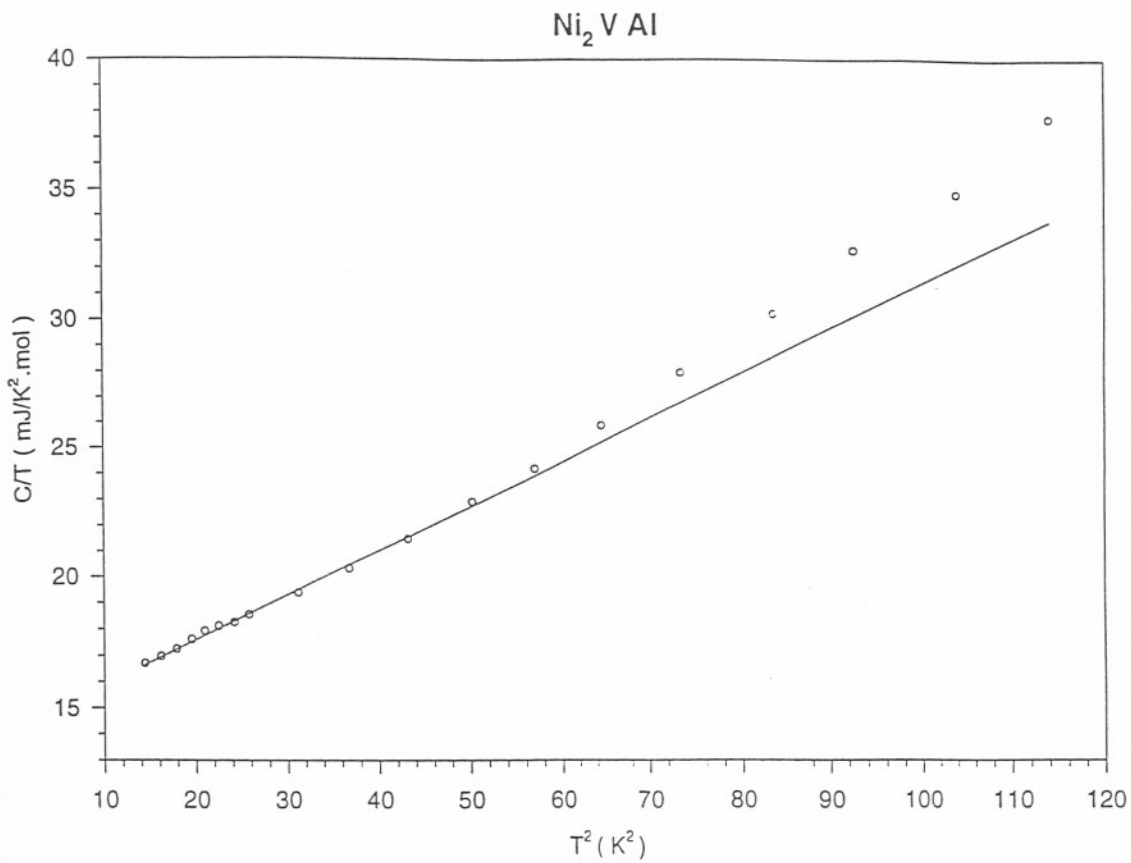


Fig. 5.7 - Gráfico de  $C/T$  x  $T^2$  para o composto  $\text{Ni}_2\text{VAl}$ .  
(o) pontos experimentais e ajuste com o polinômio ( 5.1 ).

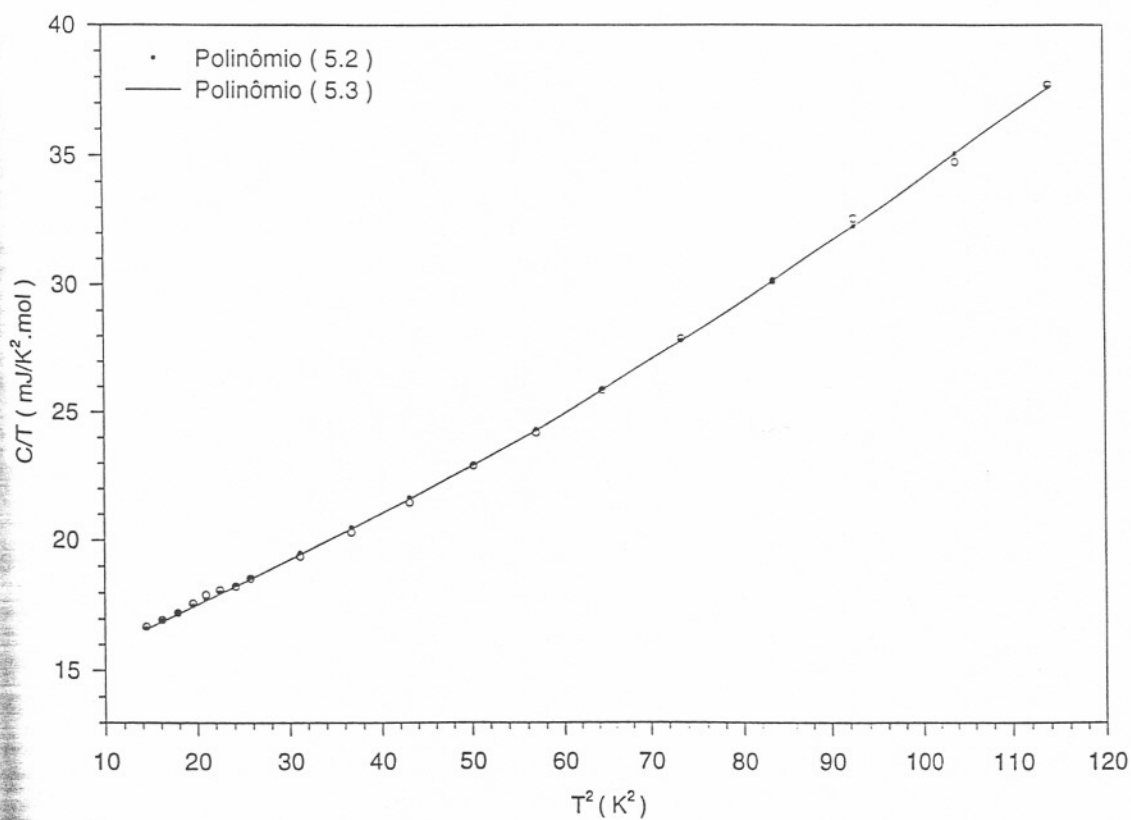


Fig. 5.8 - Gráfico de  $C/T$  x  $T^2$  para o composto  $\text{Ni}_2\text{VAl}$ . (o) pontos experimentais e ajustes com os polinômios ( 5.2 ) e ( 5.3 ).

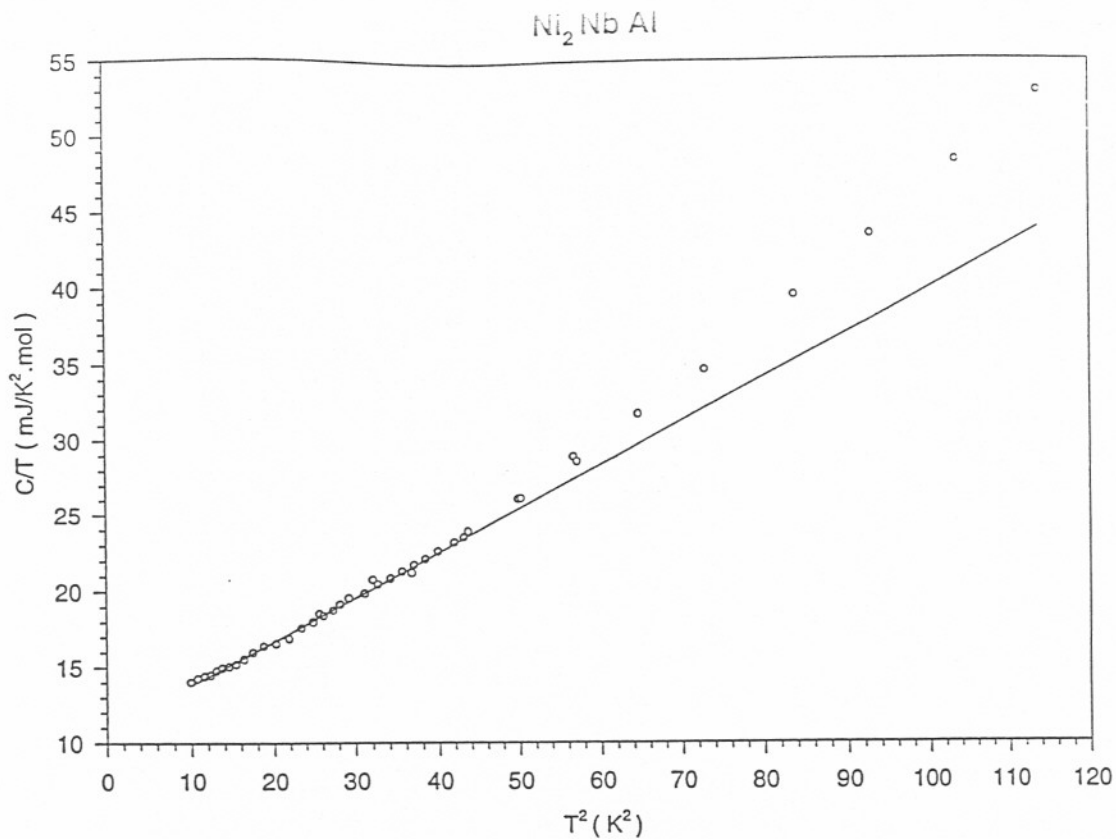


Fig. 5.9 - Gráfico de  $C/T$  x  $T^2$  para o composto  $Ni_2 Nb Al$ .  
(o) pontos experimentais e ajuste com o polinômio (5.1).

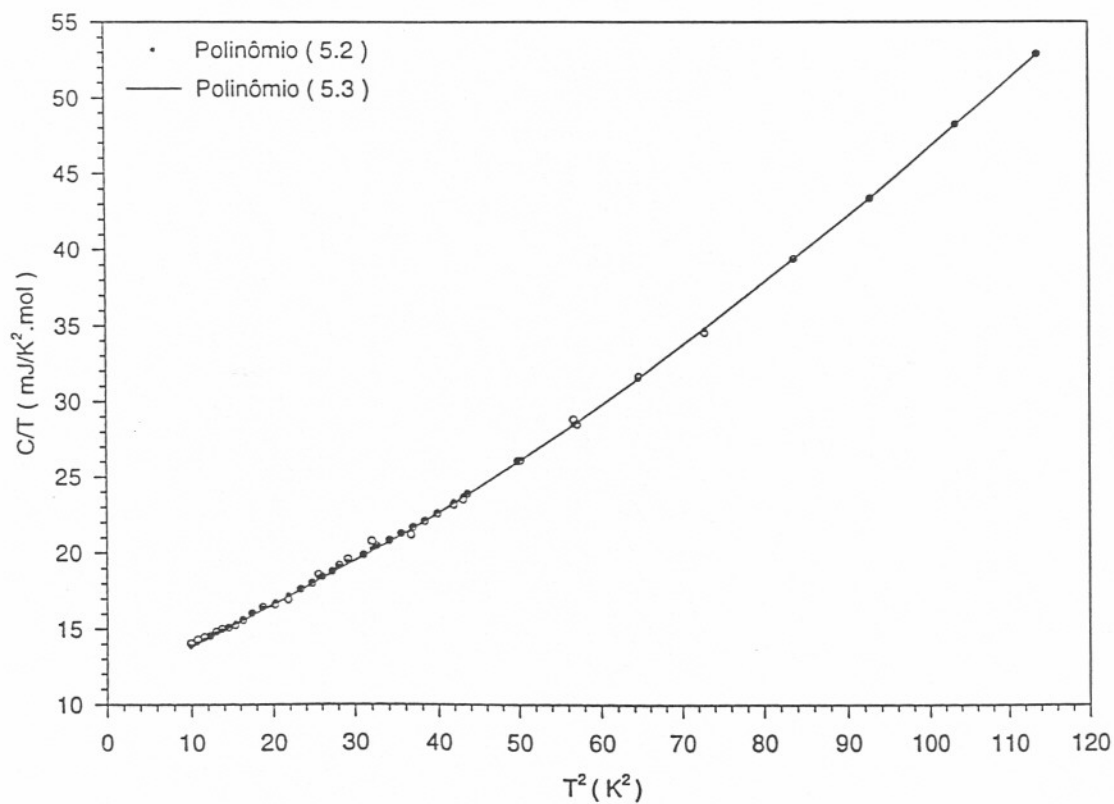


Fig. 5.10 - Gráfico de  $C/T$  x  $T^2$  para o composto  $Ni_2 Nb Al$ . (o) pontos experimentais e ajustes com os polinômios (5.2) e (5.3).

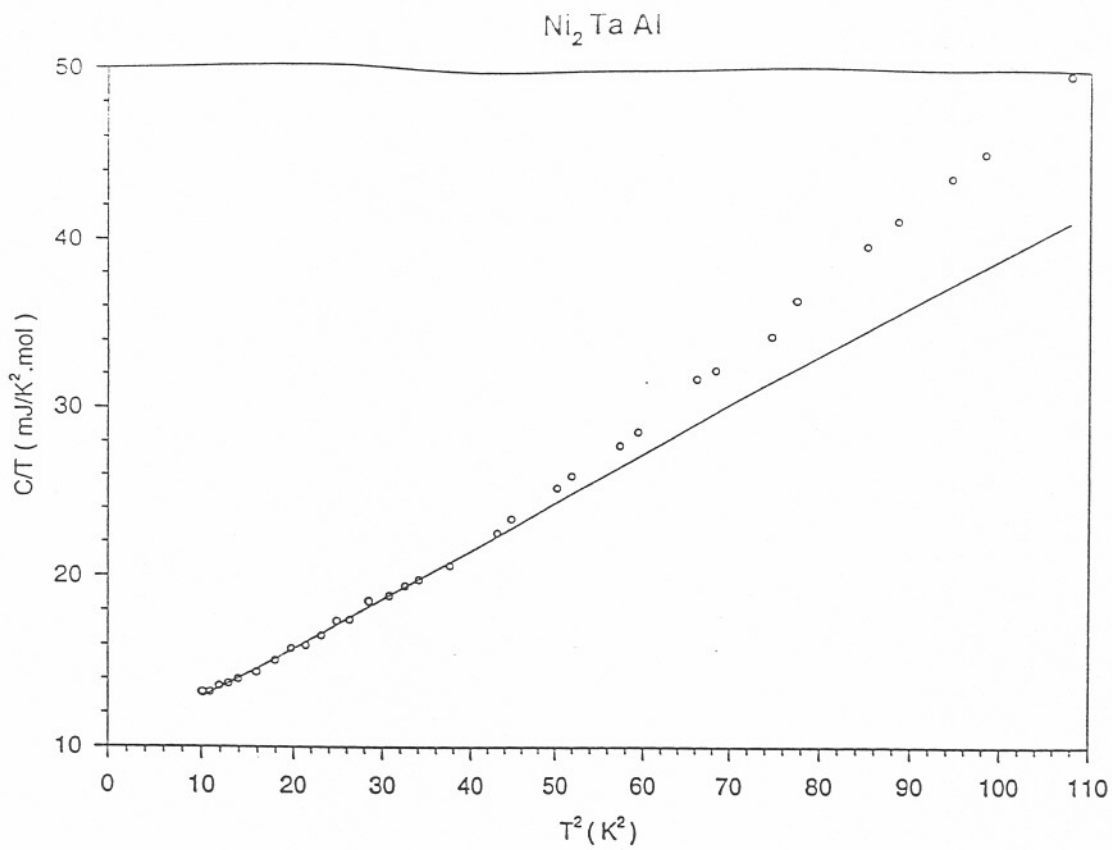


Fig. 5.11 - Gráfico de  $C/T$   $\times$   $T^2$  para o composto  $\text{Ni}_2\text{TaAl}$ .  
(o) pontos experimentais e ajuste com o polinômio (5.1).

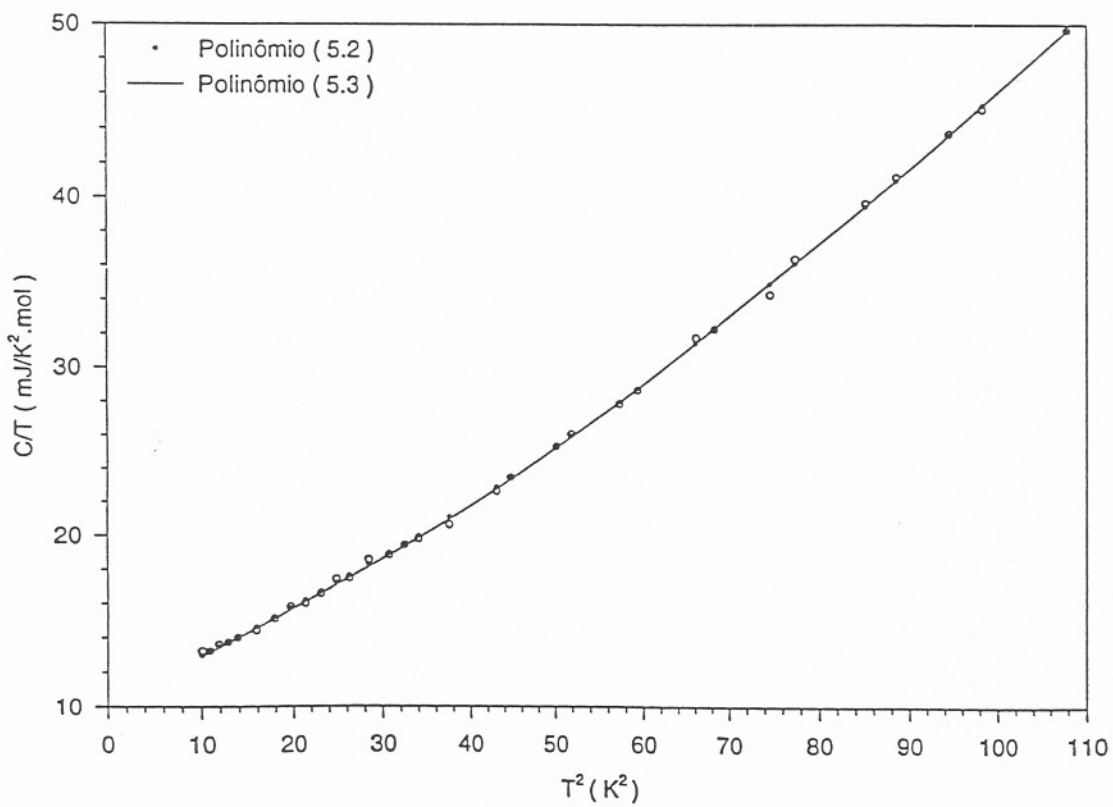


Fig. 5.12 - Gráfico de  $C/T$   $\times$   $T^2$  para o composto  $\text{Ni}_2\text{TaAl}$ . (o) pontos experimentais e ajustes com os polinômios (5.2) e (5.3).

## 6) Discussão e conclusões

### 6.1) Parâmetros de rede

Observando os valores dos parâmetros de rede contidos nas Tab. 5.4, Tab. 6.1 e Tab. B.2 podemos concluir que tanto os valores médios encontrados na literatura como os valores calculados por W. Lin e Freeman, A. J. ( Ref. 32 ) estão de acordo com os parâmetros de rede experimentalmente medidos e publicados neste trabalho. Para o caso do composto  $\text{Ni}_2\text{VAl}$ , o valor do parâmetro de rede medido por P. Willar e L. D. Calvert ( Ref. 35 ) e citado por W. Lin e Freeman, A. J. como sendo de  $6,33 \text{ \AA}$  estava fora do estudo sistemático da variação do parâmetro de rede ao longo das séries dos compostos Heusler feito por Boff, M. A. S. et alii ( Ref. 36 ). Este erro pode estar ligado ao processo de confecção ou tratamento térmico da amostra.

Convém destacar que foram feitas duas amostras do composto  $\text{Ni}_2\text{VAl}$  sob as mesmas condições de preparo e tratamento térmico. As duas amostras apresentaram o mesmo espectro de raio-X e conseqüentemente o mesmo parâmetro de rede.

## 6.2) Densidade de estados eletrônicos

O presente trabalho mostra dados originais do calor específico experimental dos compostos da série Ni<sub>2</sub>TAl com T = Ti, Zr, Hf, V, Nb e Ta, exceto para o composto Ni<sub>2</sub>NbAl, já medido por WaKy, S. A literatura também apresenta cálculos de densidade de estados eletrônicos total e projetada por sítios ( Fig. 6.1 na página 88 ), parâmetros de rede e energia de formação destes compostos. Estes cálculos foram feitos por W. Lin e Freeman, A. J. para as fases Heusler B<sub>2</sub> e L<sub>21</sub> ( Ref. 32 ). Os dados tirados deste trabalho podem ser vistos resumidos na Tab. 6.1, onde também colocamos a medida do calor específico eletrônico do composto Ni<sub>2</sub>NbAl ( Ref. 26 ) (\*).

Ni <sub>2</sub> TAl	$\gamma$ (mj / K <sup>2</sup> mol)	A <sub>0</sub> (Å)	E <sub>Forma</sub> (mRy / á tomò)	N( $\frac{\text{Estados}}{\text{eVmol}}$ )x10 <sup>24</sup>
Ni <sub>2</sub> TiAl	5,86	5,87	63,0	1,98
Ni <sub>2</sub> ZrAl	5,09	6,10	61,2	1,72
Ni <sub>2</sub> HfAl	4,63	6,10	69,7	1,57
Ni <sub>2</sub> VAl	5,55	5,78	47,5	1,88
Ni <sub>2</sub> NbAl	4,77 (8,0)(*)	6,00	50,9	1,62
Ni <sub>2</sub> Ta l	4,01	5,95	57,8	1,36

Tab. 6.1 - Calor específico eletrônico, parâmetro de rede, energia de formação e densidade de estados eletrônicos ao nível de Fermi da fase L<sub>21</sub>, tirados da Ref. 32 e (\*) tirado da Ref. 26. Estes dados numéricos tirados da ( Ref. 32 ) estão sujeitos a desvios dado o método gráfico de estimativa dos mesmos ( a avaliação destes valores foi feita deste modo visto que o autor não publicou tabela de dados ).

Comparando os resultados das densidades de estados eletrônicos ao nível de Fermi obtidos por W. Lin e Freeman, A. J. com os dados da Tab. 5.6 vemos que a densidade de estados medida experimentalmente é aproximadamente o dobro da densidade de estados eletrônicos calculada. Este resultado já tinha sido encontrado por Fraga, G. L. F. ( Ref. 1 ) ao comparar os dados obtidos em seu trabalho com os cálculos de densidade de estados eletrônicos ao nível de Fermi disponíveis na literatura. A diferença entre as densidades é esperada pois no cálculo teórico não é levado em consideração o acoplamento elétron-fonon.

Se compararmos os resultados da densidade de estados eletrônicos ao nível de Fermi obtidos experimentalmente para as amostras com T, elementos de transição externa, pertencentes aos grupos 4B ( Ti, Zr, Hf ) e 5B ( V, Nb, Ta ), podemos ver que ao acrescentar um elétron na banda de condução, sem modificarmos substancialmente no espectro de fonons, o valor da densidade de estados eletrônicos diminui exceto para T = Ti e

T = V onde ocorreu um aumento da densidade de estados ao nível de Fermi. A queda é provocada pelo deslocamento do nível de Fermi para regiões de mais alta energia, correspondendo, na *Aproximação de Bandas Rígidas*, a existência de um caráter *Hole-Like* das superfícies equienergéticas que descrevem os compostos no estado-k.

Se comparamos também os resultados das densidades de estados eletrônicos obtidas experimentalmente por Boff, M. A. S. ( Ref. 34 ) colocados na Tab. 6.2 para os compostos da série Ni<sub>2</sub>TSn com T = Ti, Zr, Hf e Nb com os resultados para os compostos estudados neste trabalho, vemos novamente a existência do caráter *Hole-like* na aproximação de bandas rígidas. Neste caso também adicionamos um elétron na banda de condução quando passamos do Al ( grupo 3A ) para o Sn ( grupo 4A ).

Ni <sub>2</sub> T Sn	$N\left(\frac{\text{Estados}}{\text{eVmol}}\right) \times 10^{24}$
Ni <sub>2</sub> TiSn	1,75 <sup>±</sup> 0,18
Ni <sub>2</sub> ZrSn	2,13 <sup>±</sup> 0,16
Ni <sub>2</sub> HfSn	1,62 <sup>±</sup> 0,33
Ni <sub>2</sub> NbSn	1,31 <sup>±</sup> 0,52

Tab. 6.2 - Densidade de estados eletrônicos ao nível de Fermi tirados do trabalho de Boff, M. A. S. ( Ref. 34 ).



### 6.3) Calor específico de rede

A existência de modos anômalos em compostos Heusler havia sido detectada experimentalmente, através de medidas de calor específico, por Fraga, G. L. F. em seu trabalho de doutorado ( Ref. 1, 5 ). A teoria para descrever o fenômeno já existe e comprova os dados obtidos pelas relações de dispersão de fonons por neutrons para compostos baseados em metais de transição ( Ref. 39 ). Infelizmente ainda não temos informações teóricas sobre a presença de modos anômalos na série de compostos estudados neste trabalho. Os resultados apresentados aqui não nos permitem afirmar nada sobre a presença destas anomalias no espectro de fonons. Este trabalho serve de motivação para cálculos teóricos posteriores sobre as relações de dispersão para fonons dos compostos estudados.

Explorando os dados contidos na Tab. 5.6, observemos o comportamento sistemático da temperatura de Debye em termos das modificações ocorridas na rede cristalina. Comparando os compostos com T pertencentes ao mesmo grupo, 4B ou 5B, temos a não alteração significativa da banda de condução e sim do espectro de fonons do material. Utilizando os valores das temperaturas de Debye ( $\theta_D$ ) e das massas molares ( $m$ ) dos compostos podemos estimar as razões  $k/k'$  existentes entre as constantes elásticas ( $k$ ) dos compostos através da relação:

$$k/k' = (m/m') \left( \frac{\theta_D}{\theta'_D} \right)^2 \quad (6.1)$$

Apresentamos os resultados obtidos para as razões entre as constantes elásticas dos compostos estudados neste trabalho e dos compostos da série  $Ni_2T\text{Sn}$  ( $T = \text{Ti, Zr, Hf e Nb}$ ) apresentados por Boff, M. A. S. ( Ref. 34 ):

Para a série  $Ni_2TAl$  temos:



$$k_{Ti} / k_{Zr} = 1,79$$

$$k_{Zr} / k_{Hf} = 0,68$$

$$k_{Ti} / k_{Hf} = 1,21$$

$$k_V / k_{Nb} = 1,16$$

$$k_{Nb} / k_{Ta} = 0,73$$

$$k_V / k_{Ta} = 0,85$$

Para a série  $Ni_2TSn$  temos:

$$k_{Ti} / k_{Zr} = 0,78$$

$$k_{Zr} / k_{Hf} = 0,94$$

$$k_{Ti} / k_{Hf} = 0,74$$

Se cruzamos as duas séries:

-Para os compostos com  $T = Ti$ :  $k_{Al} / k_{Sn} = 1,31$

-Para os compostos com  $T = Zr$ :  $k_{Al} / k_{Sn} = 0,57$

-Para os compostos com  $T = Hf$ :  $k_{Al} / k_{Sn} = 0,79$

-Para os compostos com  $T = Nb$ :  $k_{Al} / k_{Sn} = 1,50$

## 6.4) Supercondução

Embora não sendo o objetivo deste trabalho, vamos apresentar aqui alguns dados qualitativos sobre a Teoria BCS da Supercondução.

Os valores experimentais das temperaturas críticas supercondutoras dos compostos (  $\text{Ni}_2\text{ZrAl}$ ,  $\text{Ni}_2\text{HfAl}$  e  $\text{Ni}_2\text{NbAl}$  ) não puderam ser obtidos por nossas medidas pois estão abaixo do limite inferior da nossa faixa de calibração. Entretanto, como determinamos experimentalmente as temperaturas de Debye, poderíamos estimar os valores das temperaturas críticas supercondutoras para estes compostos através da fórmula de Mc Millan na aproximação de acoplamento forte ( Ref. 35 ):

$$T_c = \frac{\theta_D}{1,45} \exp \left[ -\frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu(1+0,62\lambda)} \right] \quad (6.3)$$

onde:

$\mu$  é o valor da interação efetiva elétron-elétron, considerada igual a 0,13 e  $\lambda$  é a constante de acoplamento elétron-fonon.

Para isso, precisamos conhecer os valores das constantes de acoplamento elétron-fonon determinadas através da relação:

$$\gamma_E = \gamma_C(1+\lambda) \quad (6.2)$$

onde:

$\gamma_E$  é o valor do calor específico eletrônico experimental e  $\gamma_C$  é o valor do calor específico eletrônico calculado.

Os valores do calor específico eletrônico experimental são conhecidos com boa precisão, porém os valores do calor específico calculado não estão disponíveis em tabela de dados na ( Ref. 32 ).

Mesmo assim, nos permitimos estimar os valores de  $\gamma_c$  direto da ampliação das escalas da Fig. 6.1. Os resultados catastróficos que foram obtidos para as temperaturas críticas supercondutoras estão apresentados na Tab. 6.3.

Ni <sub>2</sub> T Al	( $\lambda$ )	$T_c(K)$	$T_c(K)$ Literatura e método
Ni <sub>2</sub> Zr Al	1,03	15,64	1,38 Ref. 6 ( magnetização )
Ni <sub>2</sub> Hf Al	0,77	8,14	0,74 Ref. 6 ( magnetização )
Ni <sub>2</sub> Nb Al	0,74	13,88	2,15 Ref. 8 ( calor específico )

Tab. 6.3 - Valores das constantes de acoplamento elétron-fonon e das temperaturas críticas supercondutoras determinadas pelas fórmulas ( 6.2 ) e ( 6.3 ) respectivamente. Também mostramos os dados disponíveis na literatura.

As discrepâncias que encontramos entre os valores das temperaturas críticas supercondutoras calculadas usando a fórmula ( 6.3 ) e os valores encontrados na literatura podem ser explicadas em parte pelo erro na obtenção do valor de  $\gamma_c$  obtido de forma precária da Fig. 6.1. Por exemplo, se erramos cerca de 15% no valor do  $\gamma_c$  para o composto Ni<sub>2</sub>NbAl, o  $T_c$  que calculamos com a expressão ( 6.3 ) como sendo de 13,88 K, baixa para cerca de 2K como indica a literatura ( Ref. 8 ). Ou seja, os valores de temperatura crítica supercondutora são extremamente sensíveis aos valores de  $\lambda$ .

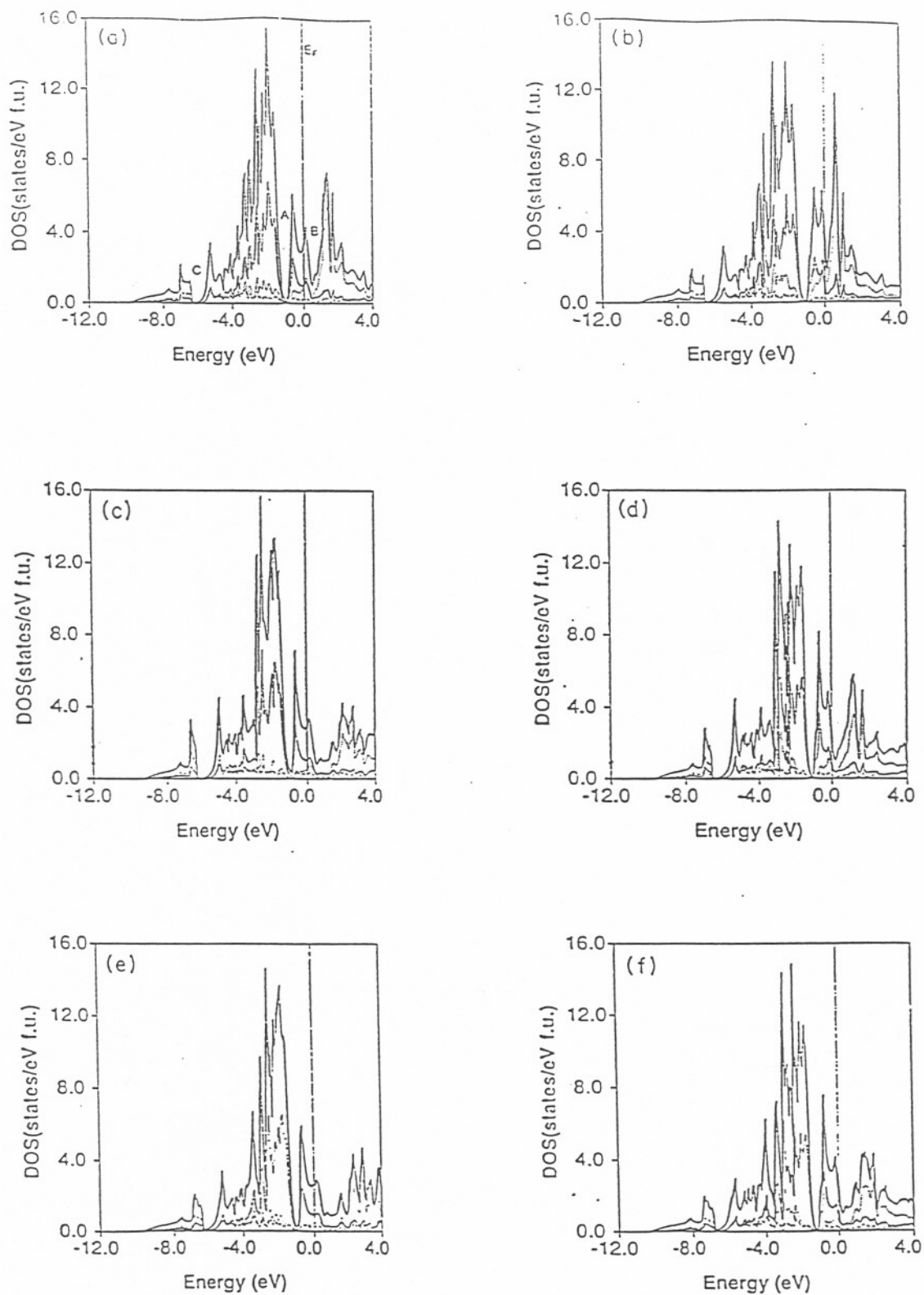


Fig. 6.1 - Densidade de estados eletrônicos total e projetada por sítio da fase Heusler  $L2_1$  dos compostos  $Ni_2TAl$ , com  $T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, e Ta$ . A linha sólida e grossa denota a Dos total, e a linha fina, a pontilhada e a tracejada denotam a DOS por sítio do Ni, T e Al respectivamente. (a)  $T = Ti$ , (b)  $T = V$ , (c)  $T = Zr$ , (d)  $T = Nb$ , (e)  $T = Hf$ , (f)  $T = Ta$

## **Conclusões:**

-Corrigimos o valor experimental conhecido da literatura para o parâmetro de rede do composto  $Ni_2VAl$ ;

-O caráter *Hole-Like* aparece nos compostos estudados quando adicionamos um elétron na banda de condução sem mexermos substancialmente no espectro de fonons.

Excessão: de  $T = T_i$  para  $T = V$  onde a densidade de estados eletrônicos aumenta;

- A densidade de estados eletrônicos medida experimentalmente é praticamente o dobro da calculada. ( Cálculo feito a zero graus );

-A descrição do calor específico da rede cristalina foi aprimorada.

-Para uma avaliação correta das constantes de acoplamento elétron-fonon (  $\lambda$  ), precisaríamos conhecer com melhor precisão a o valor teórico das densidades de estados eletrônicos ao nível de Fermi.

Continuação do trabalho:

-Medir  $T_c$  das amostras supercondutoras ( temos indícios de que o  $T_c$  do composto  $Ni_2TAl$  está incorreto na literatura );

-Pretende-se estender a faixa de temperatura.

## Apêndice A

### TERMOMETRIA

#### A.1 ) Introdução

A intenção deste apêndice é apresentar aos leitores os problemas enfrentados no processo de calibração do sensor de Ge instalado no criostato, seus efeitos nas medidas de calor específico, bem como a descrição dos circuitos de calibração e de medida.

#### A.2 ) Processo de tratamento polinomial aos pontos experimentais de resistência do sensor de Ge.

Sensores de Ge são considerados como padrões secundários de temperatura e são reprodutíveis em diferentes ciclagens térmicas ( $\Delta T$  menor que 1 mK), sendo desnecessária a realização de sucessivas calibrações tal como ocorre em sensores de carvão. Devido ao seu caráter semicondutor, os sensores de Ge apresentam curvas de resistência elétrica em função da temperatura cujas derivadas aumentam rapidamente para  $T \rightarrow 0$ , alcançando valores de  $10^4 \Omega / K$ .

Os pontos experimentais de calibração do termômetro de Ge foram ajustados seguindo o fabricante dos termômetros, usando o polinômio Chebychev abaixo descrito:

$$T(K) = \sum_{i=1}^n A_i \cos \left[ i \arccos(x) \right] \quad ( A.1 )$$

sendo :

$$x = [(Z - Z_L) - (Z_U - Z_L)] / (Z_U - Z_L)$$

$$Z = \log[\text{res}(\Omega)]$$

$Z_L$  = Logarítmo da resistência mais baixa da faixa ajustada em ohms.

$Z_U$  = Logarítmo da resistência mais alta da faixa ajustada em ohms.

Na primeira tentativa de ajuste polinomial, decidimos realizá-lo em duas faixas de temperaturas seguindo o procedimento do fabricante,  $T \leq 4,18K$  e  $T > 4,18K$ , ponto dentro da região do “joelho” da curva de  $R(T) \times T$  da Fig A.2, onde a derivada de  $R(T)$  muda de forma rápida.

A emenda nesta região merecia uma análise cuidadosa da continuidade da derivada e da função no ponto, mas apenas a última foi olhada com cuidado.

Com a necessidade de um segundo ajuste, deslocamos a emenda para a temperatura de 5,3 K, fora da região do “joelho” da curva de  $R(T) \times T$ , onde a derivada apresenta menor variação, e fizemos uma análise da continuidade da função e da derivada no ponto de emenda.

Também realizamos um teste do nosso programa de ajuste polinomial ajustando o polinômio ( A.1 ) aos pontos experimentais da carta de calibração do sensor calibrador. Obtivemos os mesmos parâmetros encontrados pela Lake-Shore.

Para melhor visualização do ajuste, por uma questão de escala, colocamos em evidência a curva de  $1/R(T) \times T$  para o sensor de Ge que calibramos. Veja Fig. A.3.

Também mostramos, em escala ampliada, a região de emenda dos polinômios ( Fig. A.4 ).

Finalmente, apresentamos os parâmetros encontrados para o polinômio Chebychev nas duas faixas de temperatura.

Para a faixa de temperatura de 1,47 K à 5,4 K os parâmetros encontrados foram:

$$A_1 = 3,341951762747995$$

$$A_2 = -2,383819919127739$$

$$A_3 = 0,595481502604982$$

$$A_4 = -0,090370727477477$$

$$A_5 = -3,37874395661784e-3$$



$$\begin{aligned}A_6 &= 8,190598191015763e-3 \\A_7 &= 6,02412082116235e-4 \\A_8 &= -4,719293364139604e-3\end{aligned}$$

Para a faixa de temperatura de 5,4 K à 15,5 K os parâmetros encontrados foram:

$$\begin{aligned}A_1 &= 9,259352672571532 \\A_2 &= -5,25539657379399 \\A_3 &= 0,834586260458091 \\A_4 &= -0,15976815535219 \\A_5 &= 0,04026059553363 \\A_6 &= -4,290704982476777e-3 \\A_7 &= -1,403695424215706e-3 \\A_8 &= -4,092468886654508e-4\end{aligned}$$



### **A.3 ) Circuitos de calibração e de medida**

#### **a ) Circuito de calibração**

Faz parte do circuito elétrico do sensor calibrador uma fonte de corrente DC e dois multímetros digitais, ambos medindo ddp, de acordo com o diagrama da Fig. A.1.

Para determinar o valor da corrente sobre o sensor calibrador fazia-se a leitura da ddp  $\Delta V_1$ , no voltímetro 1, sobre uma resistência padrão  $R_0 = 1 \text{ k}\Omega$  ( colocada em série com o sensor calibrador ). A leitura da ddp  $\Delta V_2$ , no voltímetro 2, foi mantida ao redor de um valor constante de  $1 \text{ mV}$  ao longo da calibração.

Para eliminar o efeito de potenciais parasitas devidas ao efeito termoelétrico, adotou-se como valor da ddp sobre o sensor, em cada temperatura medida, a obtida pela média das leituras efetuadas com corrente fluindo no sentido “direto” e no “inverso”. A inversão da corrente sobre o sensor foi realizada mecanicamente, pela utilização de chaveamento adequado. Utilizou-se, no circuito elétrico, uma fonte de corrente direta, de alta regulagem, construída no IF e dois multímetros Keithley, modelos 195-A e 196.

#### **b ) Circuito de medida de temperatura do porta amostra**

A resistência elétrica do sensor do porta-amostra, objeto de calibração, foi determinada de forma direta via caixa de resistências decádicas, já que o sensor se encontra ligado em circuito de “ ponte Kelvin ”.

Aplicou-se sobre a ponte, uma tensão ac senoidal, ajustada periodicamente, de forma a provocar queda de potencial de  $\sim 1 \text{ mV}$  sobre o sensor de Ge ( Fig. A.1 ).

Utilizou-se, no circuito elétrico, uma fonte de tensão AC construída no IF-UFRGS de alta estabilidade e um amplificador sensível a fase ( lock-in ) stanford Research Systems-SR 530.

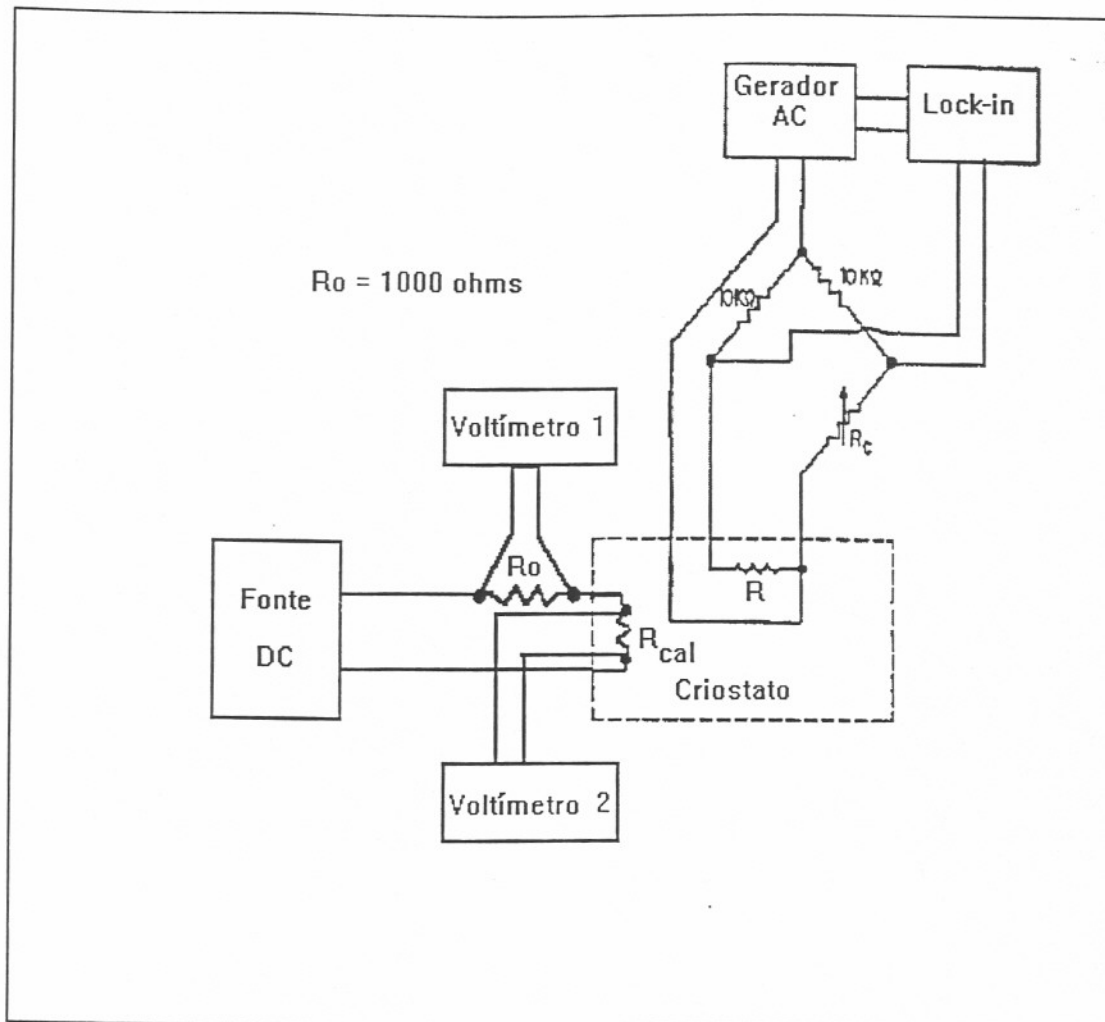


Fig. A.1 - Circuito de calibração do sensor de Ge.

RESISTENCIA DO SENSOR DE GE DO CRIOSTATO

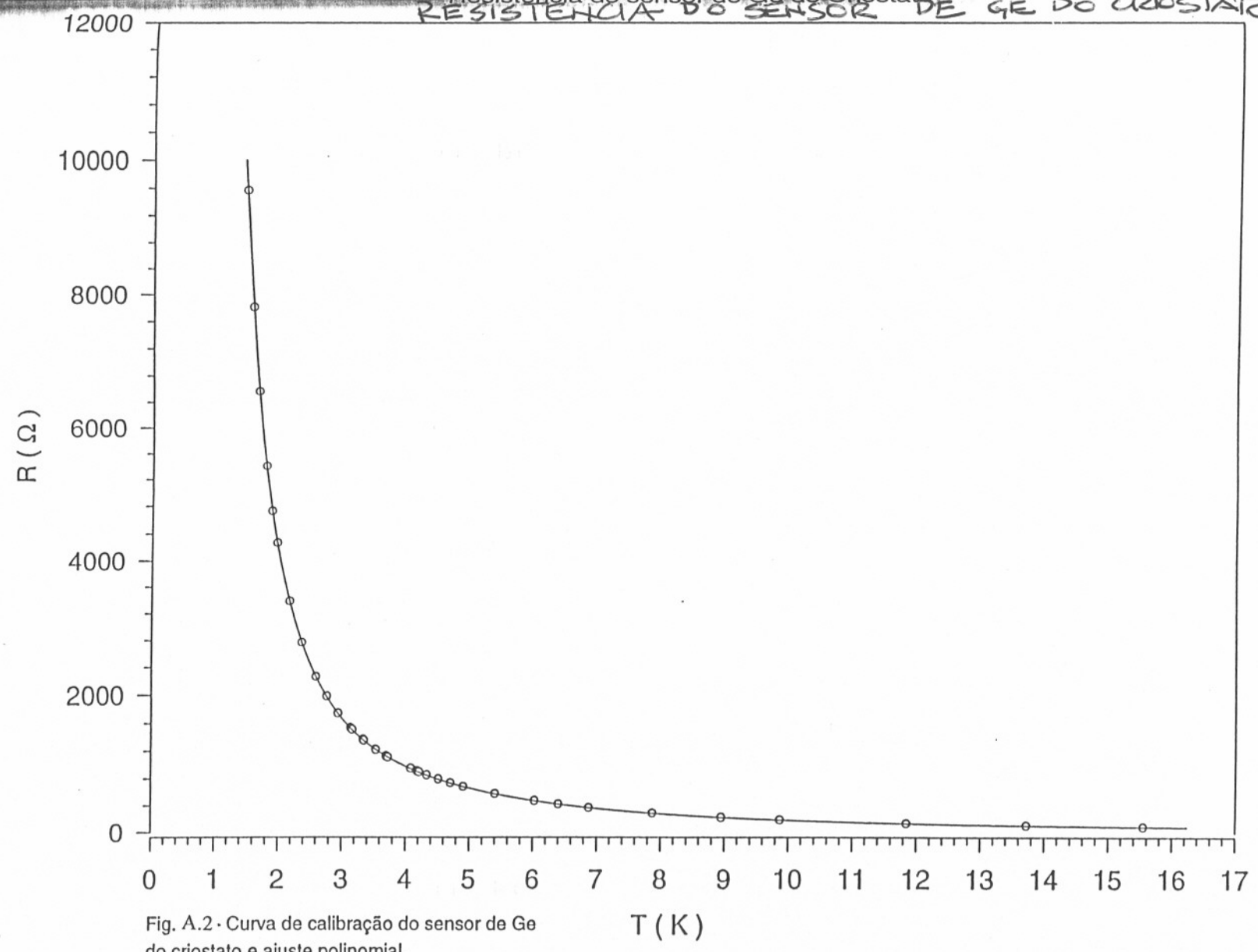


Fig. A.2 - Curva de calibração do sensor de Ge do criostato e ajuste polinomial.

Condutividade do sensor de Ge do Criostato

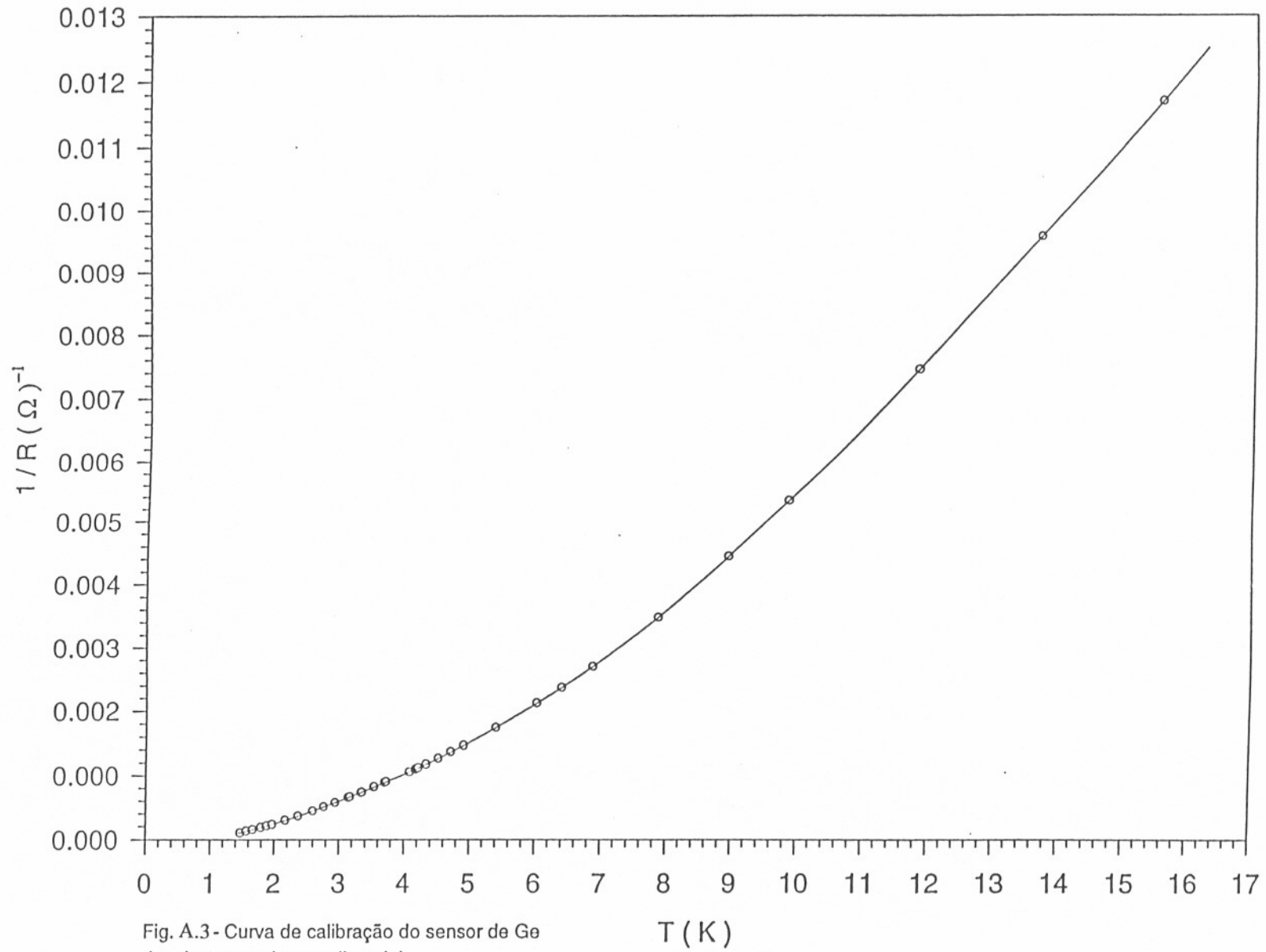


Fig. A.3- Curva de calibração do sensor de Ge do criostato e ajuste polinomial.

Condutividade do sensor de Ge do Criostato

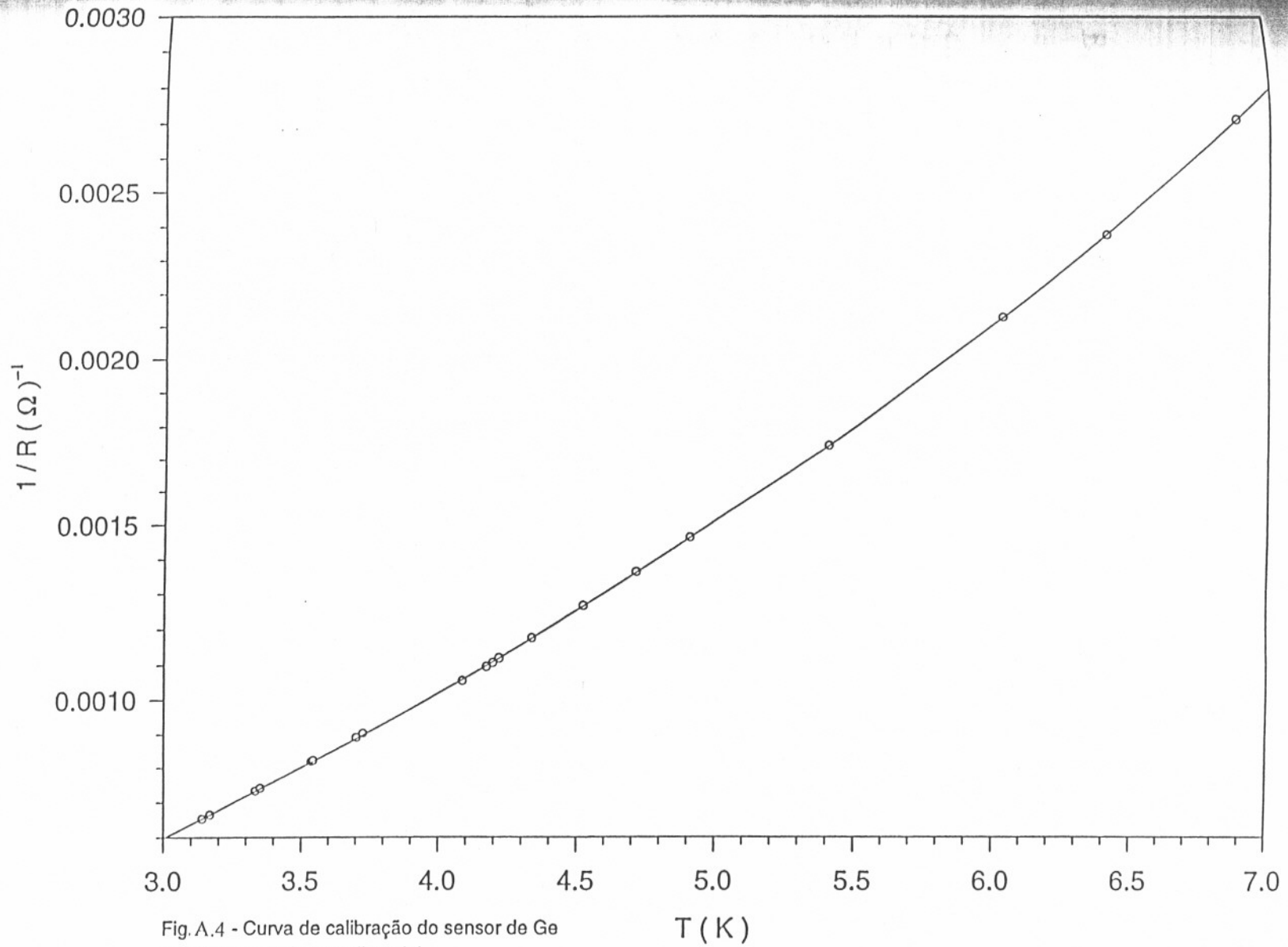


Fig. A.4 - Curva de calibração do sensor de Ge do criostato e ajuste polinomial.

## Apêndice B

### ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

#### B.1) Teoria da difração de raios-X

A análise da estrutura cristalina e da ordem química dos compostos, utilizando técnicas de difração de raios-X, é capaz de servir como indicador da qualidade das amostras que temos em mãos. As informações obtidas, como por exemplo, espaçamento entre planos da rede cristalina, mistura de fases estruturais e determinação da ocupação dos sítios, são entre outras, informações relevantes.

A difração de raios-X era, originalmente, a técnica empregada sendo as radiações mais usadas vindas da emissão de algumas raios do espectro do cobre, ferro, cromo, zinco, conforme o parâmetro de rede  $A_0$ , as simetrias e a composição química da rede cristalina que se quer caracterizar.

Em compostos Heusler, a caracterização completa da estrutura cristalina se deu através do trabalho pioneiro de Bradley e Rodgers ( Ref. 16 ), em 1934, determinando a ocupação de cada sítio da rede em compostos magnéticos.

Atualmente, a difração de nêutrons e de elétrons também são técnicas empregadas na caracterização principalmente de materiais magnéticos.

Independentemente da técnica de difração usada, raios-X, nêutrons, elétrons, a interferência que ocorre no feixe difratado é reforçado para ângulos  $\theta$  que satisfazem a equação de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda \quad (\text{B.1})$$

sendo ( $\lambda$ ) o comprimento de onda da radiação usada na difração e ( $d_{hkl}$ ) a distância que separa os planos com índice de Miller ( $hkl$ ) dada em função do parâmetro de rede  $A_0$  da cela unitária e expressa como:

$$d_{hkl} = \frac{A_0}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (\text{B.2})$$

Há reforço das linhas difratadas em ângulos  $\theta$  que satisfazem a relação:

$$\text{sen}\theta = \frac{\lambda(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{2A_0} \quad (\text{B.3})$$

Como vimos no capítulo 4, podemos pensar a estrutura  $L_{21}$  como 4 sub-redes ( CFC ) interpenetrantes. Esta estrutura promove interferência construtiva se  $h, k$  e  $l$  são todos pares ou todos ímpares.

A intensidade da reflexão vai com o quadrado do módulo do fator de estrutura  $F(hkl)$  ( Ref. 14 ).

As reflexões permitidas são de 3 tipos, com fatores de estrutura dados pelas relações abaixo:

- Se  $h, k$  e  $l$  são todos ímpares, temos:

$$F(hkl) = 4 \left| [(f_A - f_C)^2 + (f_B - f_D)^2]^{1/2} \right| \quad (\text{B.4})$$

- Se  $h + k + l = 4n + 2$  ( ímpar ), temos:

$$F(hkl) = 4 |f_A - f_B + f_C - f_D| \quad (\text{B.5})$$

- Se  $h + k + l = 4n$  ( par ), temos:

$$F(hkl) = 4 |f_A + f_B + f_C + f_D| \quad (\text{B.6})$$

onde  $f_A, f_B, f_C$  e  $f_D$  são os fatores de espalhamento médio para os sítios A, B, C, e D respectivamente.



Em nossa série,  $Ni_2 T Al$  com (  $T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$  ) sempre temos  $f_A = f_C = f_{Ni}$  e  $f_D = f_{Al}$ . Agora  $f_B$  pode ser  $f_{Ti}, f_{Zr}, f_{Hf}, f_V, f_{Nb}$  ou  $f_{Ta}$  que chamaremos de  $f_T$ . Assim  $f_B = f_T$ .

Os fatores de estrutura ficam:

-Se  $h, k$  e  $l$  são todos ímpares:

$$F(hkl) = 4|f_T - f_{Al}| \quad (B.7)$$

-Se  $h + k + l = 4n + 2$  :

$$F(hkl) = 4|2f_{Ni} - f_T - f_{Al}| \quad (B.8)$$

-Se  $h + k + l = 4n$  :

$$F(hkl) = 4|2f_{Ni} + f_T + f_{Al}| \quad (B.9)$$

É útil também a análise quanto ao estado de ordem da estrutura cristalina através de parâmetros de ordem ( Ref. 17 ).

Considerações sobre energias de formação nos dão idéia da possibilidade de um determinado tipo de desordem atômica. Na ( Ref. 2 ) estão ilustradas algumas maneiras em que um composto Heusler de estequiometria  $X_2YZ$  poderia se arranjar em 4 sub-redes ( CFC ) interpenetrantes. Para uma determinação não ambígua do estado de ordem química de nossas amostras seria também necessária a utilização da difração de nêutrons para determinar quantitativamente o grau e o tipo de desordem que pudesse existir.

Os difratogramas obtidos através da unidade de difração de raio-X do IF-UFRGS bem como a identificação dos planos espalhadores estão colocados nas Fig. B.1 a B. 12.



Podemos ver a presença das raias características da estrutura  $L_{21}$ , bem como a ocorrência de algumas raias espúrias de baixa intensidade nos espectros normalizados pelo pico de maior intensidade gerado por reflexão construtiva no plano ( 220 ), típico de estrutura  $L_{21}$ .

Na Tab. B.1, mostramos as intensidades relativas em percentagem ( % ) dos picos gerados por reflexões nos planos da estrutura  $L_{21}$ , bem como o número de picos espúrios e a intensidade do maior deles.

O não aparecimento de certos picos esperados pode se dar devido: a uma pequena mistura de fase; ao aparecimento de desordem do tipo  $B_2$ ; a pequena capacidade de reflexão destes planos; ao limite da excursão em  $2\theta$  ou porque não satisfazem, na equação ( B.3 ) o fato de que  $\sin \theta$ , que é função do parâmetro de rede, dos índices de Miller do plano espalhador e da radiação usada na difração, deva ser menor ou igual que a unidade. Por exemplo, o plano ( 660 ) não aparece para nenhum dos compostos estudados pois  $A_0$  deveria ser maior que  $6,5410 \times 10^{-10}$  m.

Os planos na Tab. B.1, estão dispostos conforme ordenamento via soma dos quadrados dos índices de Miller, ou seja:

$$h^2 + k^2 + l^2 = n \quad (B.10)$$

Este é o ordenamento lógico de aparecimento das raias devidas aos planos espalhadores. Por exemplo, para o composto  $Ni_2 Hf Al$ , o pico que identifica o plano ( 111 ) da estrutura Heusler deve estar em  $2\theta$  menor que o  $2\theta$  do plano ( 200 ) que por sua vez está em  $2\theta$  menor que  $2\theta$  do plano ( 220 ).

$$\begin{aligned} n &= ( 1 + 1 + 1 ) = 3 \text{ para } h = k = l = 1 \text{ é menor que} \\ n &= ( 4 + 0 + 0 ) = 4 \text{ para } h = 2 \text{ e } k = l = 0 \text{ que é menor que} \\ n &= ( 4 + 4 + 0 ) = 8 \text{ para } h = k = 2 \text{ e } l = 0. \end{aligned}$$

Confirmamos o resultado pelo uso de ( B.3 ):

- Para  $h = k = l = 1$ , temos:  
 $\sin \theta = 0,21968$  e  $2\theta \sim 25,38^\circ$
- Para  $h = 2$  e  $k = l = 0$ , temos:  
 $\sin \theta = 0,25366$  e  $2\theta \sim 29,39^\circ$
- Para  $h = k = 2$  e  $l = 0$ , temos:  
 $\sin \theta = 0,35873$  e  $2\theta = 42,04^\circ$ , como esperávamos.

Elemento T	Hf	Zr	Hf	V	Nb	Ta
Número de picos espúrios	1	9	2	4	9	11
Intensidade do maior espúrio ( % )	0,68	8,39	15,70	3,00	5,99	8,80
Plano 111	4,0	24	77,5	5,5	30	47,3
Plano 220	100	100	100	100	100	100
Plano 400	9,1	18	17,5	14	13	12
Plano 422	20	23	28,2	24,5	20	20,7
Plano 440	5	7	7	6	5,5	6,5
Plano 620	6	13,1	17	7,3	7,5	7
Plano 642		25,5	30			
Plano 444	2	4,5	6,2	2,5	2	3,5
Plano 311	1,8	13	36	2,3	11	21,7
Plano 331						
Plano 333 e 511		5	21,3		2,5	5
Plano 531		3,5	14,5		2,4	5,7
Plano 533			6			3
Plano 553 e 731	X			X		
Plano 200	5,5		18	11		8
Plano 222	1,8		7,5	1,9		4,5
Plano 420			6,8			5,2
Plano 600 e 442		1,5	4,8			3
Plano 640			5			4
Plano 622			3,5			

Tab. B.1 -- Intensidades relativas em ( % ) dos picos da estrutura L2<sub>1</sub>, número de picos espúrios encontrados e a intensidade do maior deles. Os espaços em branco significam ausência do respectivo pico e X representa que o pico não deveria aparecer nestas condições.

**B.2) Determinação dos parâmetros de rede dos compostos Ni<sub>2</sub>TAl ( T = Ti, Zr, Hf, V, Nb e Ta ) através do uso do Programa *Fullprof* de refinamento de estrutura.**

O programa *Fullprof*, ( versão 3.1c Jan96-LLB-JRC, disponível na rede Internet para microcomputador PC ), criado no Laboratoire Leon Brillouin, ( CEA-CNRS ), para refinamento de estrutura é baseado no programa de Young & Wiles, ( DBW ) ( Ref. 38 ), que por sua vez é uma modificação maior do programa original de Rietveld & Wiles. Este programa foi usado para a determinação dos parâmetros de rede cristalina dos compostos da série de interesse neste trabalho. Os valores de  $A_0$  determinados no refinamento e os respectivos erros informados pelo programa estão colocados na Tab. B.2. Na Fig. B.13, colocamos o espectro de raio-X com os pontos experimentais da amostra de Ni<sub>2</sub>HfAl, o ajuste feito pelo *Fullprof* e os resíduos obtidos.

Ni <sub>2</sub> T Al	Parâmetros de rede ( $A_0$ )	Chi 2	Erros de ajuste
Ni <sub>2</sub> Ti Al	5,894804 ( Angstroms )	2,63	1,24 x 10 <sup>-4</sup> ( Angstroms )
Ni <sub>2</sub> Zr Al	6,114703 “	9,36	6,46 x 10 <sup>-4</sup> “
Ni <sub>2</sub> Hf Al	6,081029 “	12,90	9,40 x 10 <sup>-4</sup> “
Ni <sub>2</sub> V Al	5,803106 “	4,36	2,29 x 10 <sup>-4</sup> “
Ni <sub>2</sub> NbAl	5,975544 “	11,60	2,65 x 10 <sup>-4</sup> “
Ni <sub>2</sub> Ta Al	5,960839 “	11,60	4,18 x 10 <sup>-4</sup> “

Tab. B.2 - Parâmetros de rede, seus respectivos erros e os valores do chi2 obtidos no refinamento feito com o programa *Fullprof*.

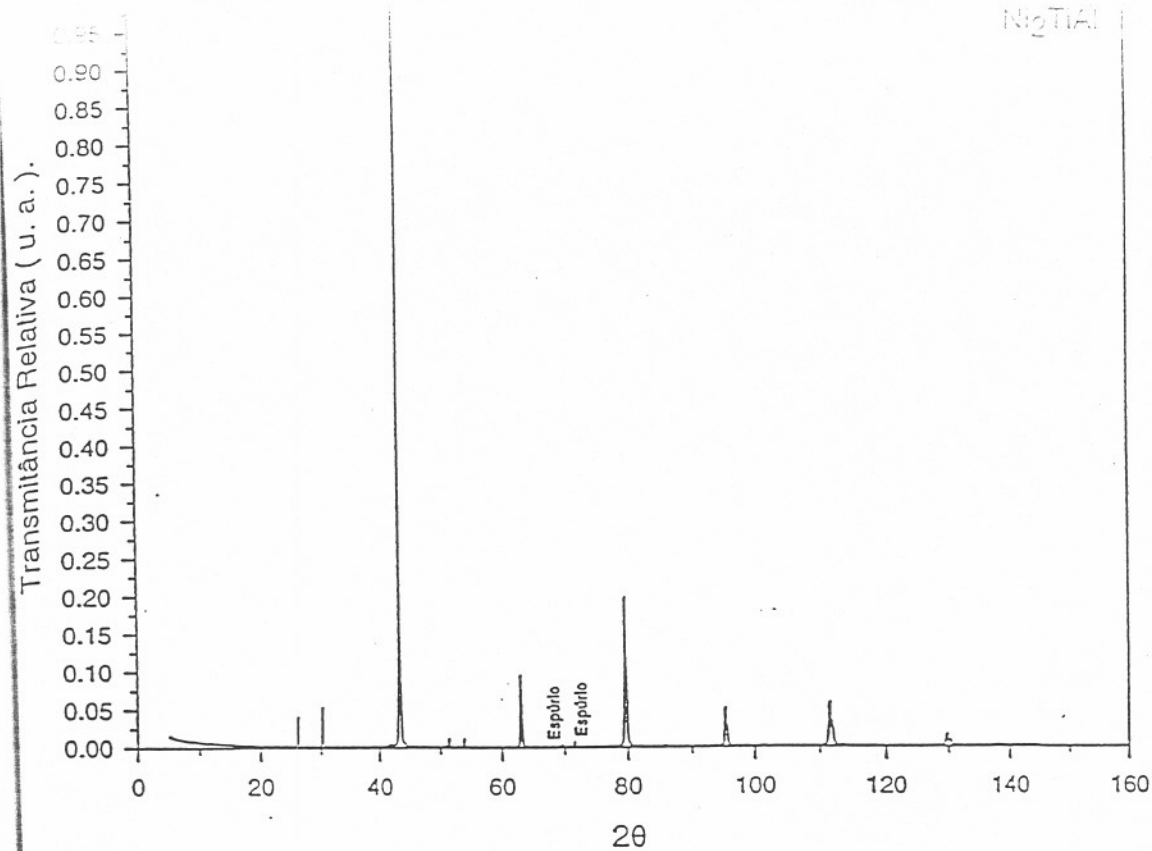


Fig. B.2 - Difratoograma de raio-x da amostra de  $Ni_2TiAl$  normalizado pelo pico (220).

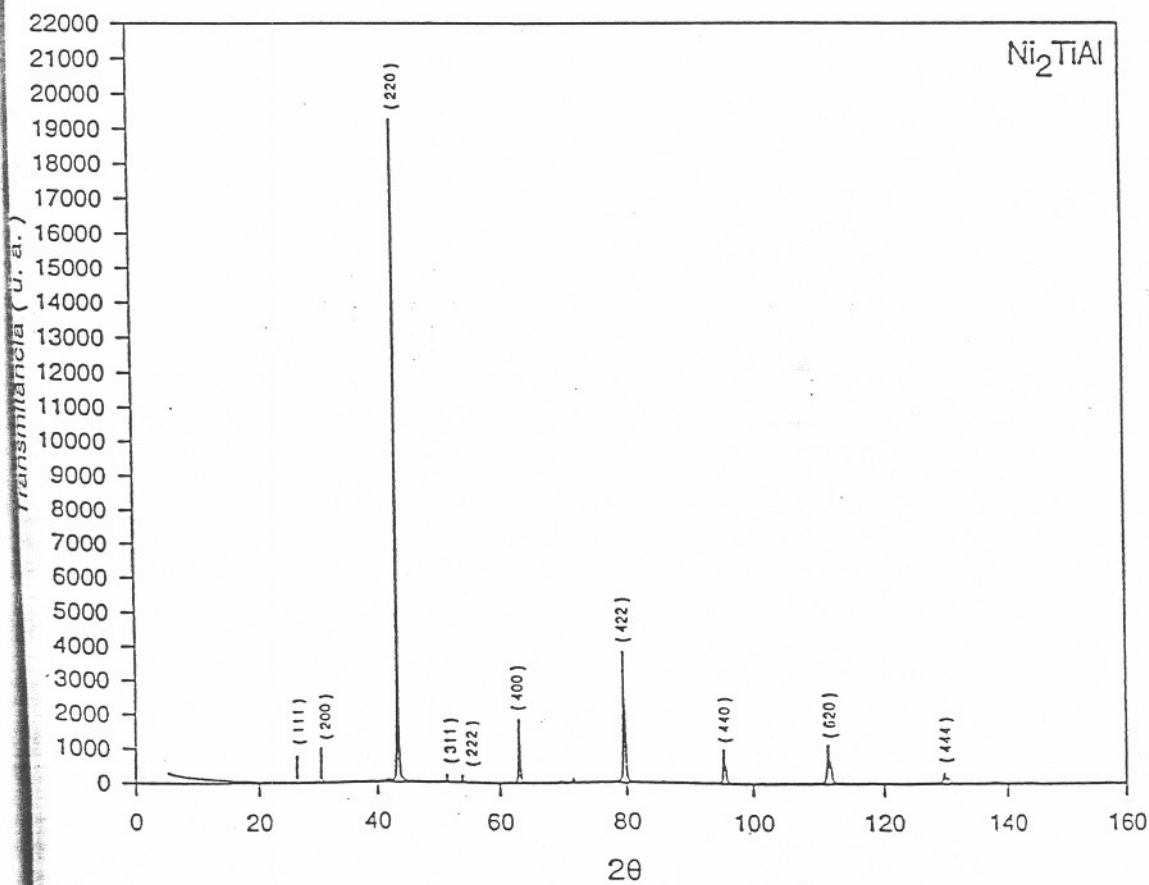


Fig. B.1 - Difratoograma de raio-x da amostra de  $Ni_2TiAl$ .

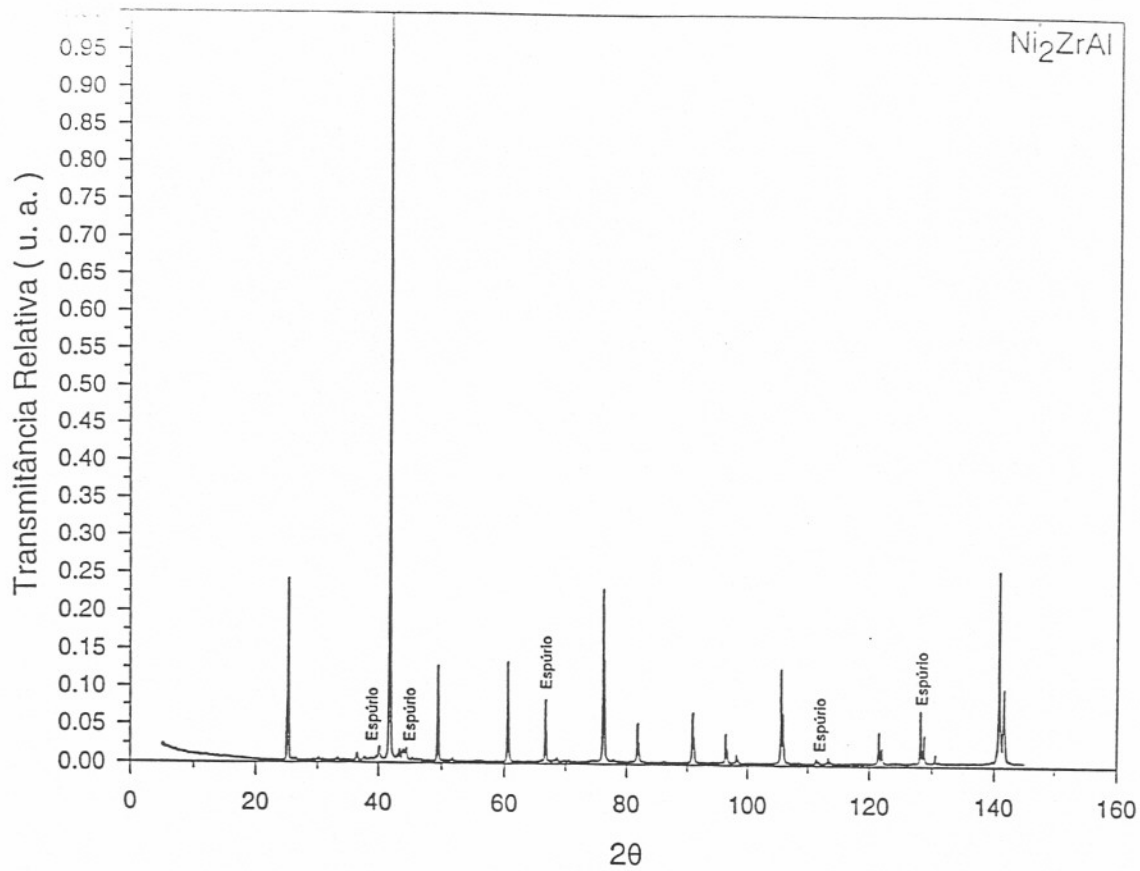


Fig. B.4 - Difratoograma de raio-x da amostra de  $\text{Ni}_2\text{ZrAl}$  normalizado pelo pico ( 220 ).

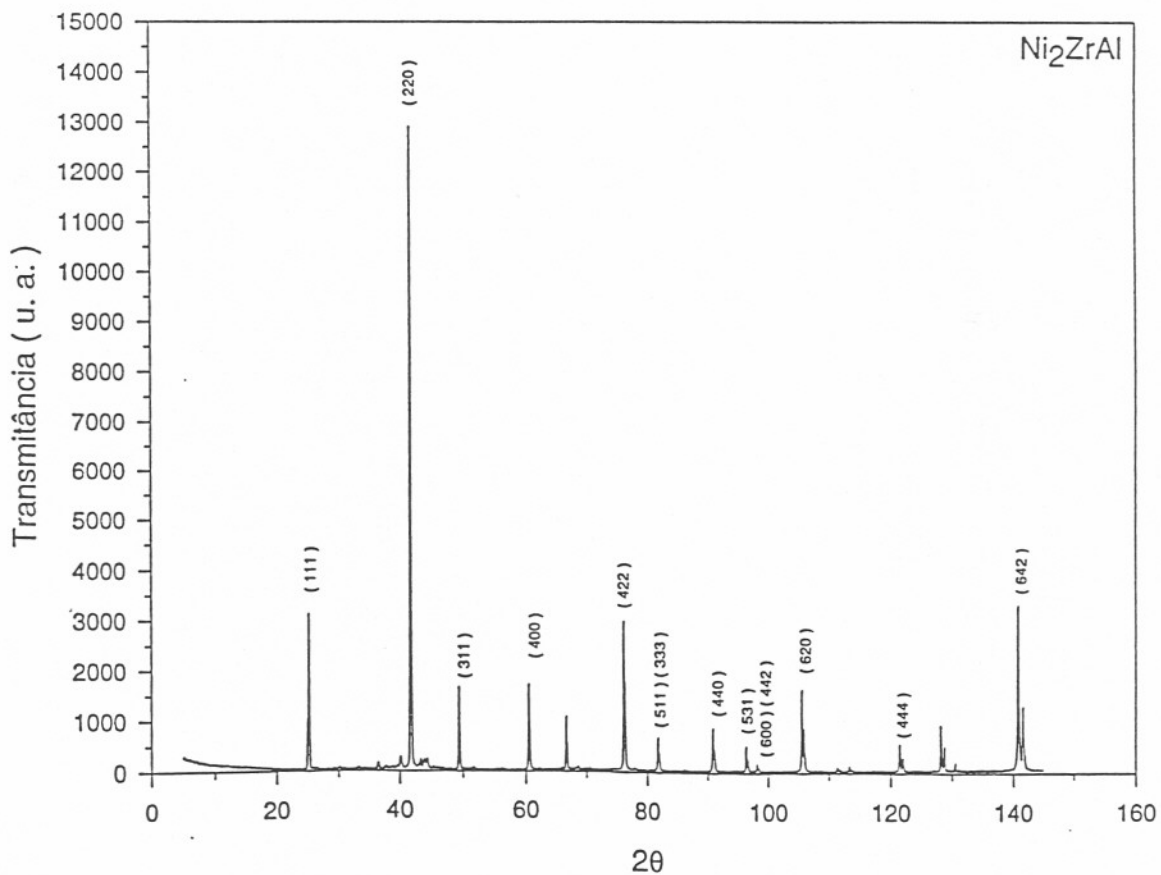


Fig. B.3 - Difratoograma de raio-x da amostra de  $\text{Ni}_2\text{ZrAl}$ .

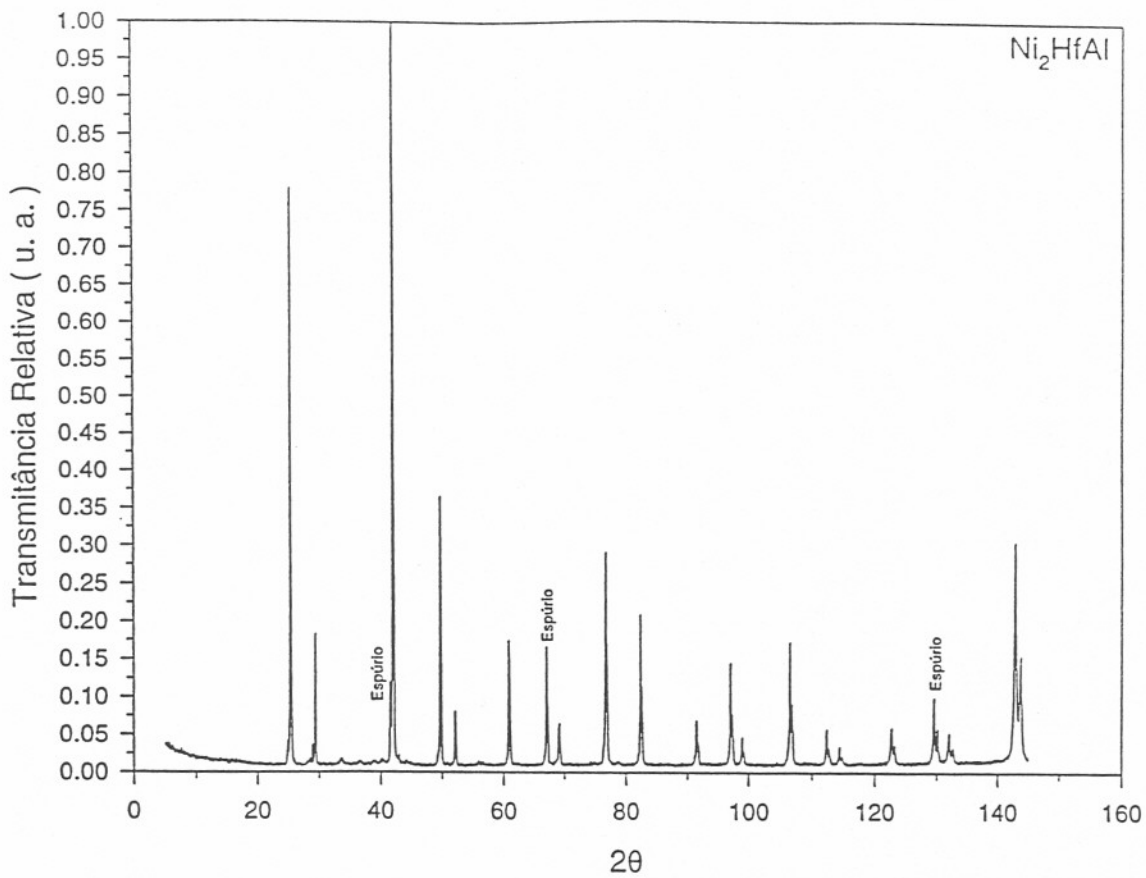


Fig. B.6 - Difratoograma de raio-x da amostra de  $\text{Ni}_2\text{HfAl}$  normalizado pelo pico (220).

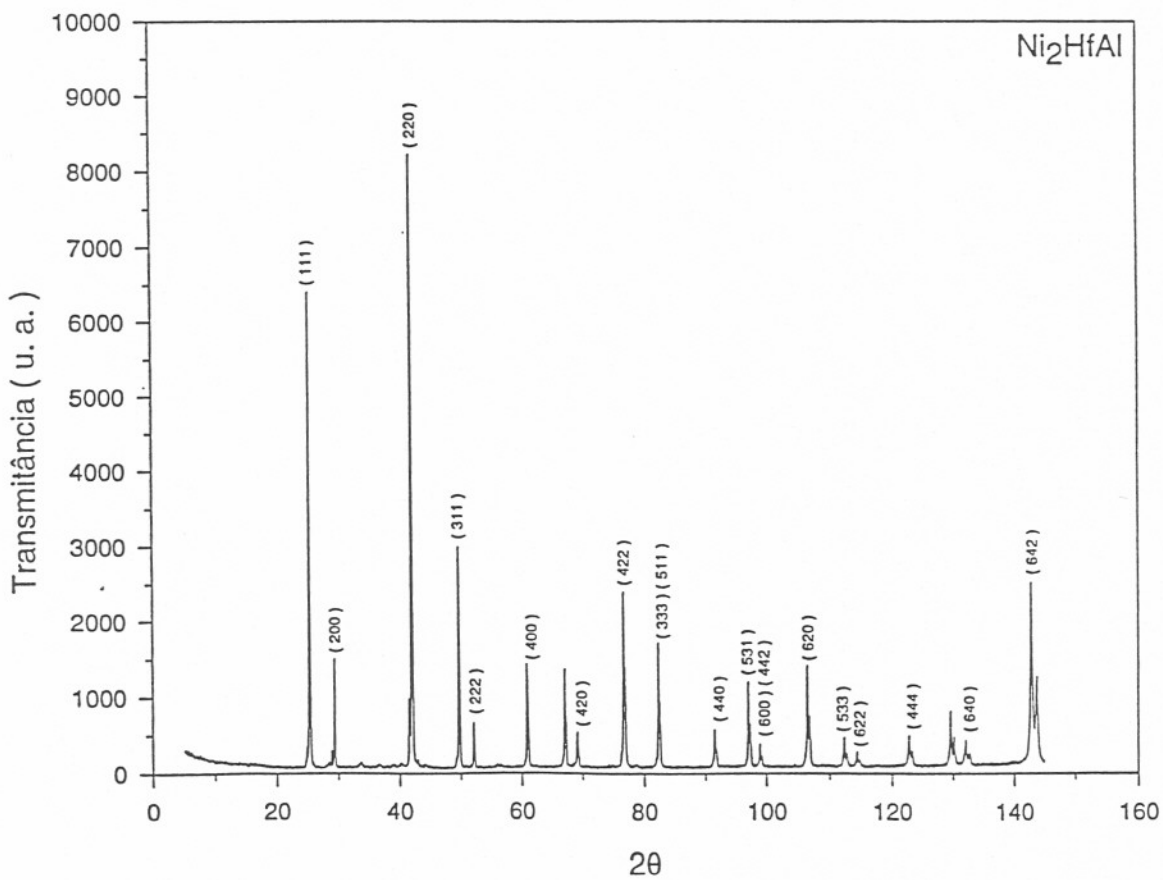


Fig. B.5 - Difratoograma de raio-x da amostra de  $\text{Ni}_2\text{HfAl}$ .



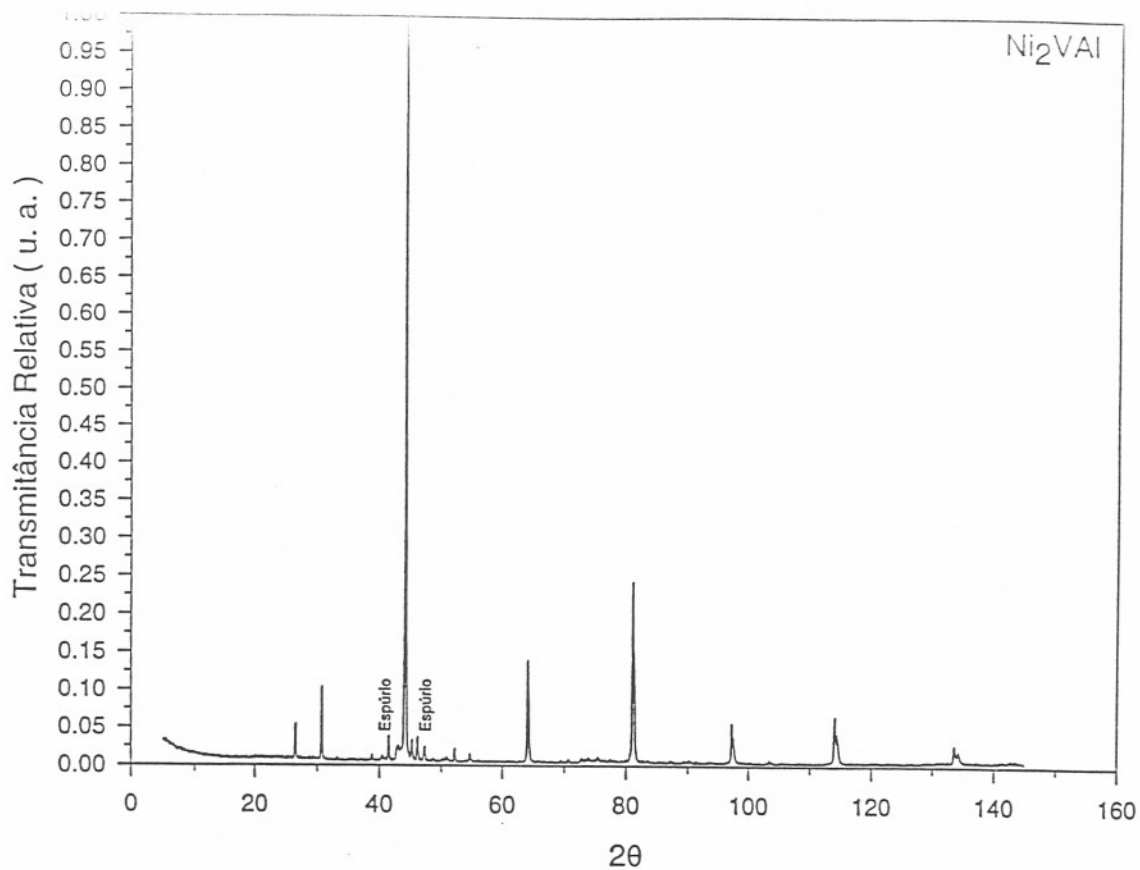


Fig. B.8 - Difratograma de raio-x da amostra de  $Ni_2VAI$  normalizado pelo pico ( 220 ).

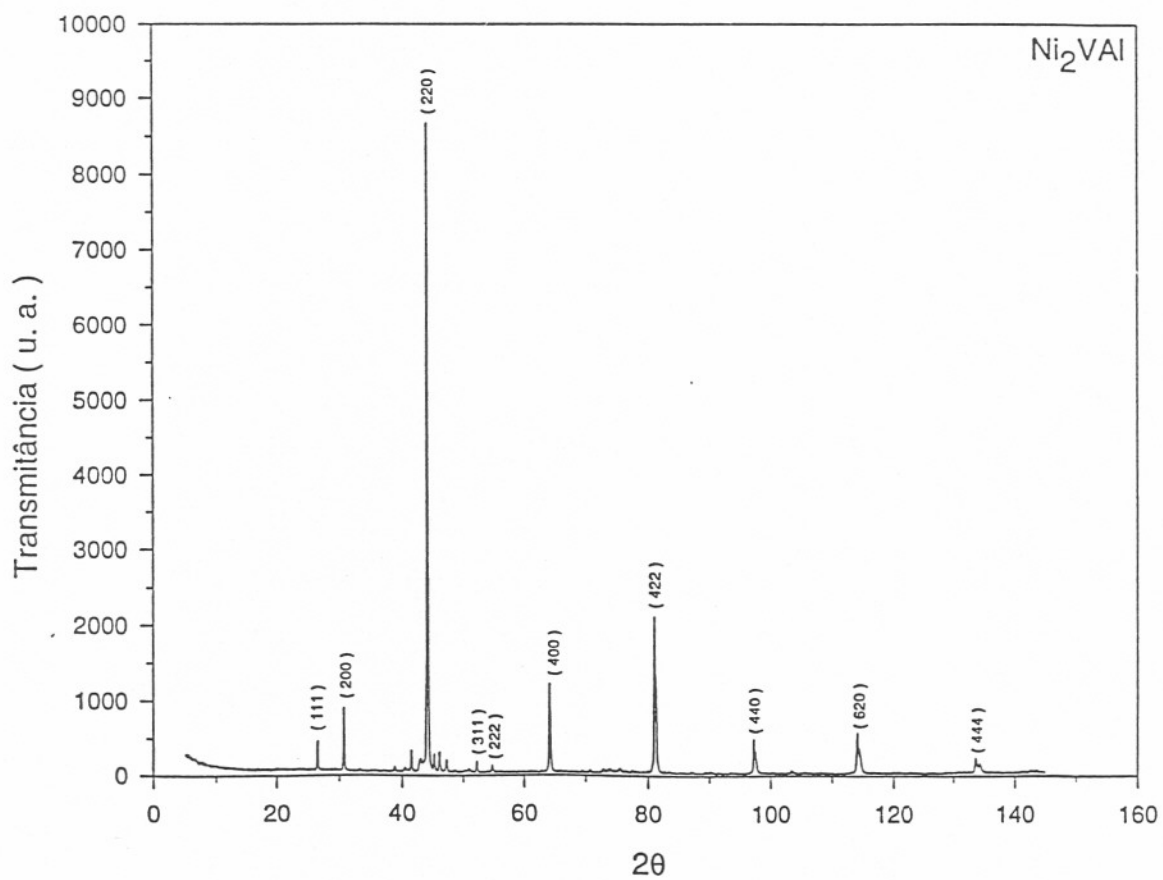


Fig. B.7 - Difratograma de raio-x da amostra de  $Ni_2VAI$ .



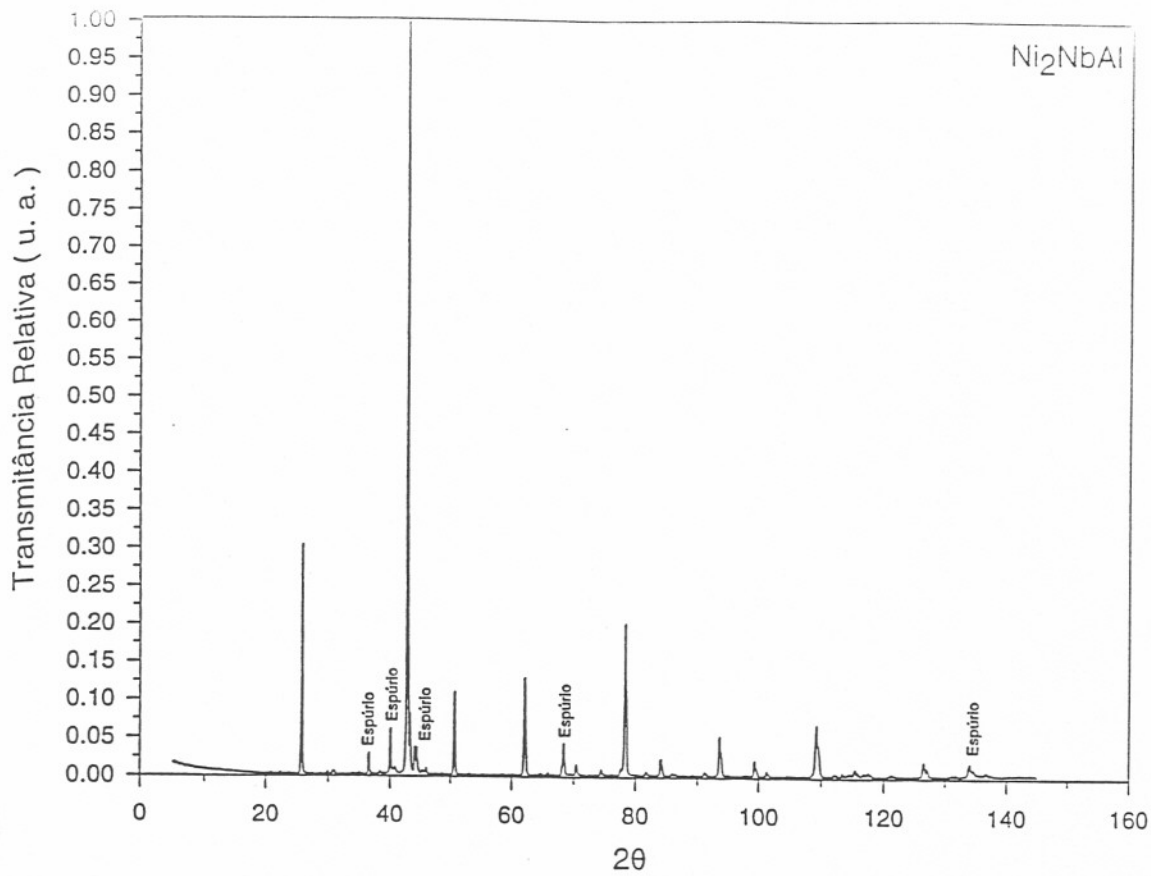


Fig. B.10 - Difratoograma de raio-x da amostra de  $Ni_2NbAl$  normalizado pelo pico ( 220 ).

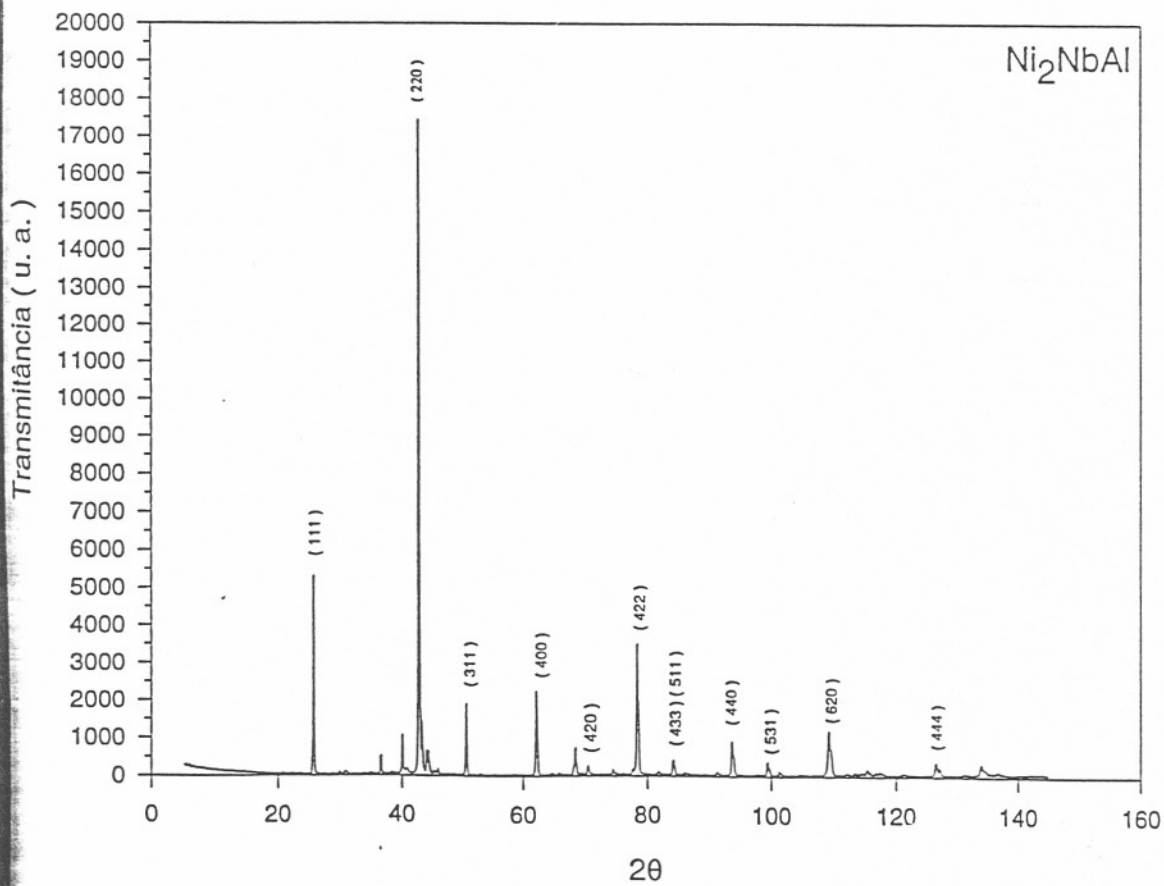


Fig. B.9 - Difratoograma de raio-x da amostra de  $Ni_2NbAl$ .

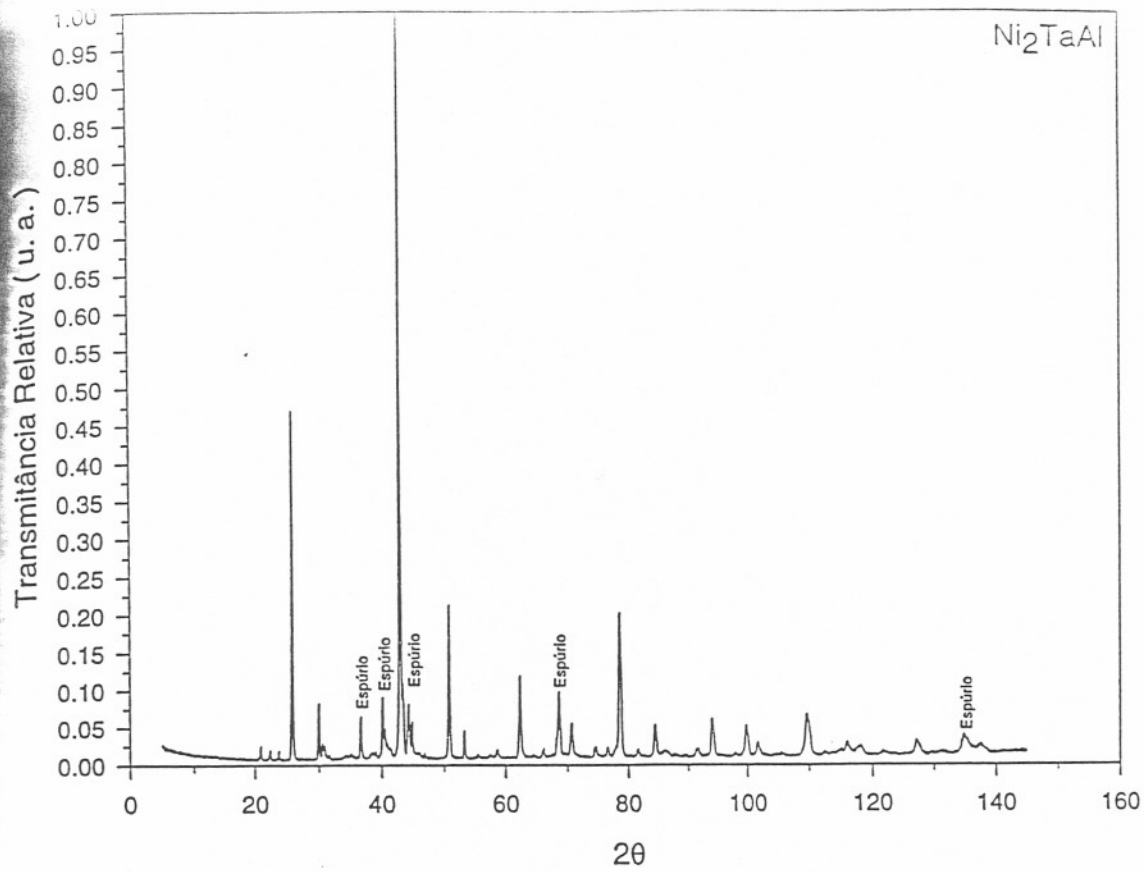


Fig. B.12 - Difratoograma de raio-x da amostra de  $\text{Ni}_2\text{TaAl}$  normalizado pelo pico ( 220 ).

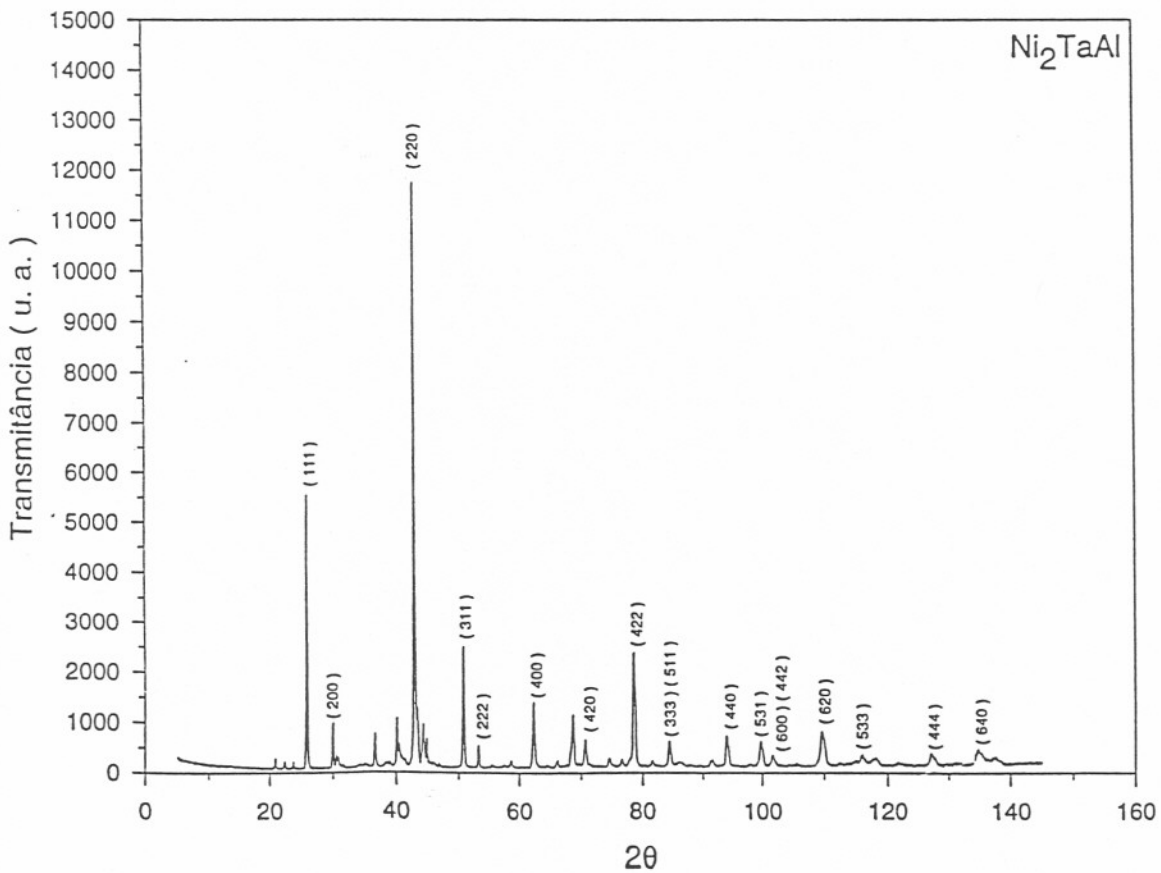


Fig. B.11 - Difratoograma de raio-x da amostra de  $\text{Ni}_2\text{TaAl}$ .

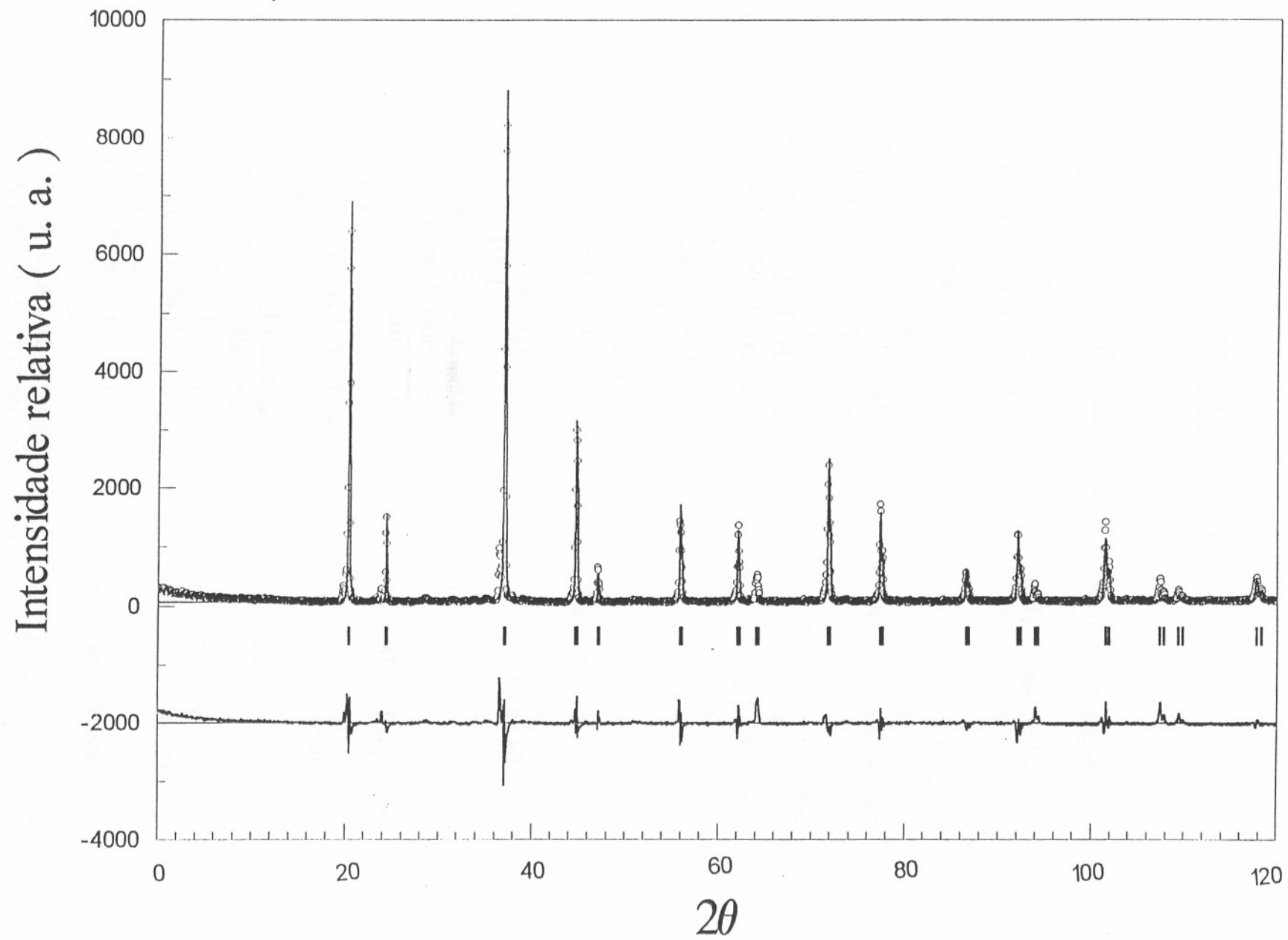


Fig. B.13 - Espectro de raio-X com os pontos experimentais da amostra de  $\text{Ni}_2\text{HfAl}$ , o ajuste feito pelo Fullprof e os resíduos obtidos.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) FRAGA, G. L. F., **Estudo do Calor Específico de Ligas de Heusler**. Porto Alegre: UFRGS - IF, 1989. Tese.
- 2) KUNZLER, J. V., **Estudo Experimental da Resistividade Elétrica em Ligas de Heusler**. Porto Alegre: UFRGS - IF, 1980. Tese.
- 3) ANNUAL CALORIMETRY CONFERENCE, 19. 13-16 oct. 1964. [ Proceedings ] Washington, D. C.: s.n., 1965.
- 4) ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D. **Solid State Physics**, Philadelphia: Saunders College, 1976.
- 5) FRAGA, G. L. F. et al. **Rev. Fis. Apl. Instrum.**, **4**, 349, 1989.
- 6) WERNICK, J. H., Hull. et al. **Mater. Lett.**, **2**, 90, 1983.
- 7) HAN-RYONG PAK, et al. **Mater. Sci. Eng. A**, **104**, 53, 1988.
- 8) WAKY, S., YAMAGUCHI, Y., MITSUGI, K. S. **J. Phys. Soc. Jpn.**, **54**, 1673, 1985.
- 9) TAKEYAMA, M., LIU, C. T. **J. Mat. Res.**, **5**, 1189, 1990.
- 10) YANG, R. et al. **Acta Metall. Mater.**, **40**, 1553, 1992.
- 11) BOETTINGER, L. A. et al. **Mater. Sci. Eng. A**, **133**, 592, 1991.
- 12) YANG, R., LEAQUE, J. A., CAHN, R. W., **J. Mater Res.**, **6**, 343, 1991.
- 13) CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**, Reading: Addison-Wesley, 1967.
- 14) BACON, G., **Neutron Diffraction**. Oxford: Oxford University 1962.
- 15) BRADLEY, A. J., RODGERS, J. W. **Proc. R. Soc., Lond. A**, **144**, 340, 1934.
- 16) WEBSTER, P. J. **Contemp. Phys.**, **10**, 559, 1969.
- 17) SHEPERD. J. P. **Rev. Sci. Instrum.**, **56**, 273, 1985.
- 18) SULLIVAN, P. F., SEIDEL, G. **Phys. Rev.**, **173**, 679, 1968..
- 19) KUBLER, J., WILLIAMS, A. R., SOMMMERS, C. B. **Phys. Rev. B**, **28**, 1745, 1983.
- 20) TAYLOR, A., FLOYD, R. W., **J. J. of Institute of Metals**, **81**, 25, 1952/3.
- 21) RAMAN, V. A., SCHUBERT, K. S. **Z. Met. kd.**, **56**, 99, 1965.
- 22) POLVANI, R. S., TZENG, W-S, STRUTT, P. R. **Metall. Trans., A**, **7**, 33, 1976.

- 23) STRUTT, P. R., POLVANI, R. S., INGRAM, J. C. **Metall. Trans. A**, **7**, 23, 1976.
- 24) WERNICK, J. H., et al. **Mat. Lett.**, **2**, 90, 1983.
- 25) YAMAGUCHI, M., UMAKOSHI, I., YANANE, T. **Philos. Mag. A**, **50**, 205, 1984.
- 26) WAKY, S., YAMAGUCHI, Y., MITSUGI, K. S. **J. Phys. Soc. Jpn.**, **54**, 1673, 1985.
- 27) UMAKOSHI, Y., YAMAGUCHI, M., YANANE, T. **Philos. Mag. A**, **52**, 357, 1985.
- 28) PAK. HAN-RYONG **Mat. Sci. Eng. A**, **104**, 53, 1988.
- 29) FIELD. R. D. **Metallurgica**, **23**, 1469, 1989.
- 30) YANG, R., LEAQUE, J. A., CAHN, R. W., **J. Mater Res.**, **6**, 343, 1991.
- 31) BOETTINGER. W. J., et al, **Mat. Sci. Eng. A**, **133**, 592, 1991.
- 32) LIN W., FREEMAN A. J., **Phys. Rev. B**, **45**, 61, 1992.
- 33) YANG, R. et al. **Acta Metall. Matter.**, **40**, 1553, 1992.
- 34) BOFF, M. A. S. **Fonons Macios em Compostos Heusler Ternários Isoeletrônicos e Pseudo-ternários Supercondutores, da Série do Níquel, Porto Alegre: UFRGS-IF, 1994. Dissertação.**
- 35) McMILLAN, W. L. **Phys. Rev.** **167**, 331, 1968.
- 36) DIXON, M. et al. **Proc. Roy. Soc. A**, 285, 561, 1965.
- 37) THERMOPHYSICAL properties of matter. In: **SPECIFIC Heat of metallic elements and alloys. s.n.t.,p.146.**
- 38) YOUNG, R. A., **J. Appl. Crystallogr.**, **14**, 149, 1981.
- 39) VARMA, C. M., WEBER, W., **Phys. Rev. B**, **19**, 6142, 1979.