

SBI-IFUSP



305M810T0686

UTILIZAÇÃO DO EFEITO FOTOACÚSTICO PARA A DETECÇÃO DA TRANSIÇÃO DA
FASE MAGNÉTICA DO Cr_2O_3 EM PÓ



Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da U.S.P., como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

LEONIDAS DE ÁVILA RIBEIRO

SÃO PAULO

1 9 8 4

T 535.8
P 484 m
M
Ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do
Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Ribeiro, Leônidas de Ávila
Utilização do efeito fotoacústico na de
tecção da transição de fase magnética do
Cr₂ O₃ em pó. São Paulo, 1984.

Tese (Mestrado) - Universidade de São
Paulo. Instituto de Física. Departamento
de Física do Estado Solido.

Área de Concentração: Física do Estado
Solido.

Orientador: Nei F. de Oliveira Junior

Unitermos: 1.Efeito fotoacústico;2.tran
sição de fase;3.Óxido de Cromo;4.Espectros
copia;5.Absorção ótica.

USP/IF-B50/84

Conf. Off.
Munich
Walter Eigenhausen

AGRADECIMENTOS

Gostaria de apresentar meus agradecimentos a todos aqueles que colaboraram com a realização desse trabalho, especialmente :

Ao Prof. Dr. HELION VARGAS do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP pelo entusiasmo e paciência com que orientou esse trabalho.

Ao Prof. Dr. NEI FERNANDES DE OLIVEIRA JR. pela co-orientação e assistência na análise dos resultados obtidos.

Aos colegas WILSON JOSE OHL e JOSÉ CARLOS ALVES PINHEIRO pelo auxílio na realização dos experimentos. E

Ao amigo EUVALDO B. MARINHO DOS SANTOS pela perseverança na datilografia.

A minha mãe

R E S U M O

Dois sistemas de detecção fotoacústica foram montados para a obtenção do espectro de absorção e para detecção da transição de fase do Cr_2O_3 em pó. O espectro de absorção concorda totalmente com o esperado, caracterizando de maneira completa a amostra utilizada. Como o sinal fotoacústico depende, dentre outras, das propriedades térmicas da amostra, variando a temperatura de 298K a 313K no segundo sistema montado, obtivemos uma clara distorção na curva na região de transição, o que habilita o sistema para esse tipo de investigação. Descrevemos também a célula fotoacústica utilizada no sistema de transição de fase e sua completa caracterização foi obtida usando como amostra o Germânio em monocristal, cujas propriedades térmicas são bem conhecidas.

A B S T R A C T

Two systems of photoacoustic detection were mounted in order to obtain the absorption spectrum and to detect the phase transition of Cr_2O_3 in the powder form. The absorption spectrum is in good agreement with the expected and the sample is completely characterized. Since the photoacoustic signal depends on the thermal properties of the sample, by varying the temperature from 298K to 313K in the second system mounted, we obtained a distortion in the transition region of the curve. This enables the system for investigations of this kind. We also describe the photoacoustic cell utilized in the phase transition system and its complete characterization is done by using a piece of Germanium in the single crystal form which has well known thermal properties.

Í N D I C E

AGRADECIMENTOS

INDICE

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 - MONTAGEM DE UM SISTEMA DE DETECÇÃO FOTO ACÚSTICA.....	4
1.1 - Fontes de Radiação.....	4
1.2 - Câmara Experimental.....	5
1.3 - Sistema de Aquisição de Dados.....	7
CAPÍTULO 2 - PROPRIEDADES DO Cr_2O_3	9
2.1 - Descrição Geral.....	9
2.2 - O Espectro de Absorção Ótica de Cr_2O_3	10
CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	13
3.1 - Espectro de Absorção, visto pela espectroscopia fotoacústica, do Cr_2O_3	13
3.2 - Detecção da Transição Magnética do Cr_2O_3 pelo efeito fotoacústico.....	21
CAPÍTULO 4 - DISCUSSÃO E CONCLUSÃO.....	26
4.1 - O Sinal Fotoacústico obtido nas vizinhanças da transição antiferromagnética.....	26
4.2 - O Modelo R G	26
4.3 - Aplicação dos Dados ao Modelo R G	34
R F E R Ê N C I A S	40

INTRODUÇÃO

Um dos meios mais efetivos para estudar as propriedades da matéria não destrutivamente é observar como os fótons interagem com ela, isto é, por espectroscopia ótica. As duas técnicas mais comuns são as espectroscopias de absorção e reflexão. Acontece que muitos materiais orgânicos e inorgânicos tais como pós, compostos, graxas, geléias e óleos não podem ser estudados por essas duas técnicas. Métodos envolvendo reflectância total difusa ou atenuada permitem o estudo de alguns desses materiais mas envolvem sérios obstáculos.

A espectroscopia fotoacústica, técnica recentemente desenvolvida para a investigação de matéria sólida e semi-sólida, elimina muitos desses obstáculos. Nesta técnica, luz modulada absorvida pela amostra é convertida em som, que é então detectado por um microfone. Sua principal vantagem é que permite obter espectros similares de espectroscopia de absorção ótica em qualquer tipo de matéria sólida ou semi-sólida. A luz espalhada, que apresenta sérios problemas quando se trabalha com muitos materiais sólidos e semi-sólidos através de técnicas convencionais, não apresenta dificuldades na espectroscopia fotoacústica porque apenas a luz absorvida é convertida em som.

A espectroscopia fotoacústica surgiu em 1880 quando Alexander Graham Bell¹, John Tyndall² e Wilhelm Röntgen³ estudaram pela primeira vez o então chamado *efeito oticoacústico*. Este efeito ocorre quando um gás em uma célula fechada é iluminado com luz interrompida periodicamente. A energia absorvida pelo gás é convertida em energia cinética das moléculas de gás aparecendo então flutuações de pressão dentro da célula. Essas flutuações de pressão foram detectadas em 1881 como som audível através de um

tubo de escuta. Na época, o efeito foi visto apenas como uma curiosidade sem valor prático.

Muito tempo depois, o efeito em gases passou a ser utilizado como técnica de análise espectroscópica, porém o efeito em sólidos e líquidos continuou esquecido, só vindo a ser reativado em 1973, com os trabalhos de A. Rosencwaig⁴ e J. G. Parker⁵.

O nome então mudou de efeito oticoacústico para fotoacústico para diferenciá-lo do efeito acusticoóptico, no qual um feixe de "laser" é defletido por ondas acústicas em um cristal.

Na espectroscopia fotoacústica em sólidos, a amostra é colocada dentro de uma célula fechada especialmente desenhada contendo ar (ou outro gás adequado) e um microfone sensível. O sólido é então iluminado com luz monocromática intermitente que é absorvida por ele, onde se transforma em pulsos de calor que dão origem a flutuações de pressão ou ondas acústicas no gás vizinho que são detectadas pelo microfone.

O objetivo deste trabalho é utilizar o efeito fotoacústico para detectar a transição de fase magnética do Óxido de Cromo (Cr_2O_3).

O Cr_2O_3 é um antiferromagneto clássico com temperatura de Néel $T_N \approx 307\text{K}$ ($\approx +34^\circ\text{C}$)⁷. É sabido que o calor específico de um material antiferromagnético, nas vizinhanças de T_N , cresce rapidamente passando por uma anomalia em forma de λ , com o pico exatamente a T_N . É de se esperar que este pico acentuado no calor específico tenha influência sobre o sinal fotoacústico, uma vez que este deve depender das propriedades térmicas da amostra. Em nosso trabalho, obtivemos curvas do sinal resposta do efeito fotoacústico em função da temperatura, para temperaturas

desde 298K até 313K, onde pudemos identificar claramente a anomalia produzida pela transição antiferromagnética.

O presente trabalho está subdividido em quatro capítulos. O Capítulo 1 apresenta a descrição da montagem de um sistema de detecção fotoacústica. O capítulo 2 é dedicado à amostra, apresentando suas propriedades relevantes. O capítulo 3 trata dos resultados experimentais obtidos. A discussão desses resultados, constitui o capítulo 4.

CAPÍTULO 1

MONTAGEM DE UM SISTEMA DE DETECÇÃO FOTOACÚSTICA

Para melhor descrever a montagem de um sistema de detecção fotoacústica, dividiremos o sistema em três partes: fonte de radiação, câmara experimental e sistema de aquisição de dados. Como em nossa experiência utilizamos duas montagens diferentes, isto é, uma montagem que visa a obtenção do espectro de absorção da amostra com a intenção de identificá-la, e outra montagem para obter a variação do sinal fotoacústico com a temperatura da amostra com a intenção de detectar sua transição da fase magnética, especificaremos as diferenças em cada parte.

1.1 - Fontes de Radiação

As mais comuns e mais versáteis fontes de radiação óptica nas regiões de ultravioleta, visível e infravermelho são proporcionadas pelas fontes de luz convencionais, entre elas a lâmpada incandescente para a região do visível e próximo ao infravermelho. Como essa fonte de luz fornece uma grande faixa de frequências, ela deve ser utilizada em conjunção com um monocromador, no caso específico de obtenção do espectro de absorção; na detecção da transição de fase o monocromador é desnecessário pois teremos uma maior intensidade para o sinal fotoacústico se utilizarmos a luz branca. Esse tipo de fonte de luz geralmente opera de um modo contínuo; assim, um "chopper" (modulador), geralmente eletromecânico, deve ser utilizado.

Uma outra fonte de radiação que pode ser usada é o "laser". Um "laser" não requer monocromador e, se operado em modo de pulsação, também não requer "chopper".

1.2 - Câmara Experimental

A câmara experimental, em geral, incorpora um pequeno sistema ótico, a célula fotoacústica propriamente dita e um microfone. Para a detecção da transição de fase, é também necessário um sistema de aquecimento e ou resfriamento da célula fotoacústica.

A célula fotoacústica deve ter, entre outras, as seguintes características:

a) Isolamento acústico do exterior

O problema do isolamento acústico não é particularmente sério se utilizamos um amplificador do tipo "Lock-in" para detectar e analisar o sinal do microfone. Devemos utilizar a frequência do "chopper" diferente daquelas presentes no ambiente externo. Além disso, a célula deve ser projetada com paredes com espessura suficiente, para formar uma boa barreira acústica. Devemos tomar também algumas precauções razoáveis, para isolar a célula fotoacústica das vibrações do ambiente como, por exemplo, colocar a célula ou seu suporte apoiado em espuma de borracha ou de plástico com algumas polegadas de espessura.

b) Minimização de sinais fotoacústicos estranhos

Para minimizar qualquer sinal fotoacústico que possa surgir da interação do feixe de luz com as paredes e janelas da célula, devemos empregar janelas tão óticamente transparentes quanto possível para a região de comprimento de onda de interesse e construir o corpo da célula com materiais de alta refletividade, como por exemplo, alumínio polido ou aço inoxidável. Embora as paredes de alumínio ou aço inoxidável absorvam um pouco de radiação incidente, o sinal fotoacústico será bem fraco, e será

mais fraco quanto maior for a massa térmica das paredes. Uma grande massa térmica resulta em um pequeno acréscimo da temperatura na superfície e, assim, num sinal fotoacústico de baixa intensidade. Além disso, devemos manter todas as superfícies internas bem limpas para minimizar o sinal fotoacústico das contaminações de superfície. No projeto da célula, devemos proceder de maneira a minimizar a quantidade de luz espalhada que pode alcançar o diafragma do microfone.

c) Meios acústicos para maximizar o sinal acústico dentro da célula.

Já que o sinal em uma célula fotoacústica usada para amostras sólidas varia inversamente como o volume do gás na célula, devemos minimizar o volume de gás. Entretanto, devemos tomar cuidado para não minimizar esse volume a ponto que o sinal acústico produzido na amostra sofra uma dissipação apreciável pelas paredes da célula antes de alcançar o microfone. Para prevenir, todas as áreas através das quais a onda de pressão acústica passa, devem ser suficientemente grandes para permitir sua passagem com dissipação mínima de energia sonora nas paredes vizinhas. É também necessário que essa energia não se perca pela janela diretamente em frente à amostra. A distância entre a superfície da amostra e a janela da célula deve sempre ser maior que o comprimento de difusão térmica do gás já que é essa camada de gás que age como pistão acústico gerando o sinal na célula (segundo o modelo proposto por Rosencwaig e Gersho⁶). Para o ar, a temperatura e pressão ambientes, o comprimento de difusão térmica é aproximadamente 0,02cm com a frequência do "chopper" a 100Hz. Tomando esse critério de comprimento de difusão térmica e minimização de perdas para uma célula utilizável em grande intervalo de frequên

cias, a distância entre a amostra e a janela deverá ser de 1 a 2mm.

Outros métodos para melhorar o sinal acústico podem ser, por exemplo, o uso de gases com condutividade térmica maior, o uso de maior pressão do gás e o uso de gás a temperaturas mais baixas. Todos esses métodos aumentam o sinal fotoacústico sem limitar a escolha de frequência do "chopper".

A maneira de como aderir ao critério acima depende, naturalmente, do tipo de amostra a ser utilizada (pó, graxa, geleia, líquido, etc.), seu tamanho e, é claro, do tipo de experimento que se deseja fazer (baixa temperatura, alta temperatura, etc.).

1.3 - Sistema de Aquisição de Dados

A aquisição de dados pode ser feita de várias maneiras. Entretanto, devemos seguir certos procedimentos básicos. Por exemplo, o sinal do microfone deve ser processado por um amplificador do tipo "Lock-in" sintonizado na frequência do "chopper" a fim de maximizar o quociente sinal-ruído. Podemos ainda ligar na saída do amplificador um registrador que irá fornecer os dados. Usando um registrador XY, ligamos a saída do amplificador nos conectores Y e os terminais do termopar que mede a temperatura da amostra nos conectores X. Isso, quando se faz a experiência para a detecção de transição de fase. Quando se deseja o espectro de absorção, a temperatura constante, uma base de tempo será ligada aos conectores X pois o monocromador varia o comprimento de onda a uma velocidade constante em Å/s .

Na detecção da transição de fase, devemos retirar do espectro obtido a estrutura espectral resultante da variação dos

parâmetros da célula com a temperatura para que o espectro seja unicamente devido à amostra. Isto é feito obtendo o espectro de um material com propriedades térmicas bem conhecidas na faixa de temperatura utilizada para a amostra¹⁹.

Na obtenção do espectro de absorção, devemos remover a estrutura espectral que resulta da lâmpada, monocromador e sistema ótico. Esta normalização pode ser feita através obtenção do sinal de um corpo negro (altamente absorvente) que absorva igualmente em todos os comprimentos de onda como, por exemplo, carvão em pó ou fuligem.

CAPÍTULO 2

PROPRIEDADES DO Cr_2O_3

2.1 - Descrição Geral

O Cr_2O_3 existe na estrutura do corundum com uma célula unitária ortorrômbica⁸. Abaixo da temperatura de Néel ($\approx 307\text{K}$) os spins foram estudados por espalhamento de neutrons⁹ e descobriu-se que se alinham ao longo do eixo c, que está na direção (111) da célula unitária ortorrômbica. A célula unitária com um ordenamento antiferromagnético de spins dos ions Cr^{3+} é mostrada na figura 1. Um estudo de ondas de spin no Cr_2O_3 a 78K foi feito usando espalhamento inelástico de nêutrons, e foi usado para determinar as constantes de "exchange"¹⁰. Descobriu-se então que as constantes de "exchange" entre os primeiros vizinhos são pelo menos cerca de 20 vezes maiores que todas as demais. O campo da anisotropia vale cerca de 370Oe e foi determinado por estudos de ressonância antiferromagnética^{10,11}. Cerca de metade desse campo é devida à anisotropia de dipolo magnético e a outra metade à anisotropia cristalina¹². A energia de "exchange" é ~ 10 vezes maior que a energia de anisotropia. Medidas de difração de raio X da estrutura cristalina do Cr_2O_3 foram feitas como função da temperatura na região de transição¹³. O eixo a expande a $-5,7 \times 10^{-4}$ Å/K próximo a T_C enquanto a dimensão b expande a -3×10^{-5} Å/K. O coeficiente de expansão do eixo c é ainda dependente da temperatura, crescendo com o acréscimo de temperatura e, caindo abruptamente a zero a -320K que é bem acima da temperatura de transição. Nenhuma indicação de qualquer descontinuidade no volume da célula unitária foi observada na temperatura de

transição. Foram feitas medidas de suscetibilidade, por espalhamento de nêutrons¹⁴, que indicaram que a suscetibilidade diverge a $(T - T_C)^{-1,34 \pm 0,05}$ para $T > T_C$.

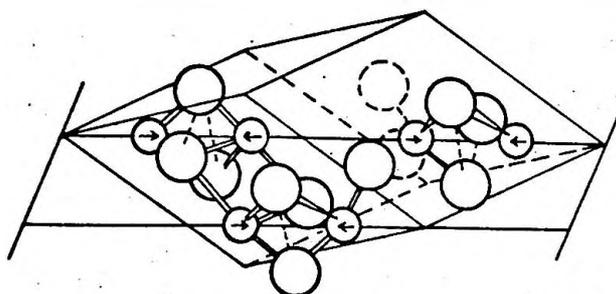


FIGURA 1 - Estrutura do Cr₂O₃. Os íons Cr³⁺ se distinguem por seus spins que são mostrados no estado ordenado antiferromagneticamente.

2.2 - O espectro de absorção ótica do Cr₂O₃

A figura 2 mostra dois espectros de absorção ótica do Cr₂O₃. O espectro (a) é um espectro de absorção ótica obtido por Mc Clure (1963)¹⁵ em um mono cristal de Cr₂O₃ de 4,4µm de espessura. O espectro (b) é um espectro de reflectância difusa de Cr₂O₃ em pó obtido por Tandon e Gupta (1970)¹⁶. As duas bandas de campo cristalino do ion Cr³⁺ em 6000 e 4600 Å estão muito mais claramente resolvidas no espectro de absorção do cristal de Cr₂O₃ do que no espectro de reflectância difusa do pó de Cr₂O₃. Esse fato se explica pela dificuldade de se obter espectros de materiais em pó.

2.3 - Calor Específico do Cr₂O₃ na região da transição

Bruce e Cannell⁷ obtiveram a curva do calor específico em função da temperatura para a região de transição antiferro

magnética.

A curva está mostrada na figura 3 e foi obtida utilizando como amostra um mono cristal de Cr_2O_3 . A temperatura de transição medida é $T_N = 306,990\text{K}$.

A figura 3 mostra claramente uma anomalia em forma de λ centrada em T_N . Esta anomalia deverá refletir-se no sinal fotoacústico; é o que pretendemos detectar neste trabalho.

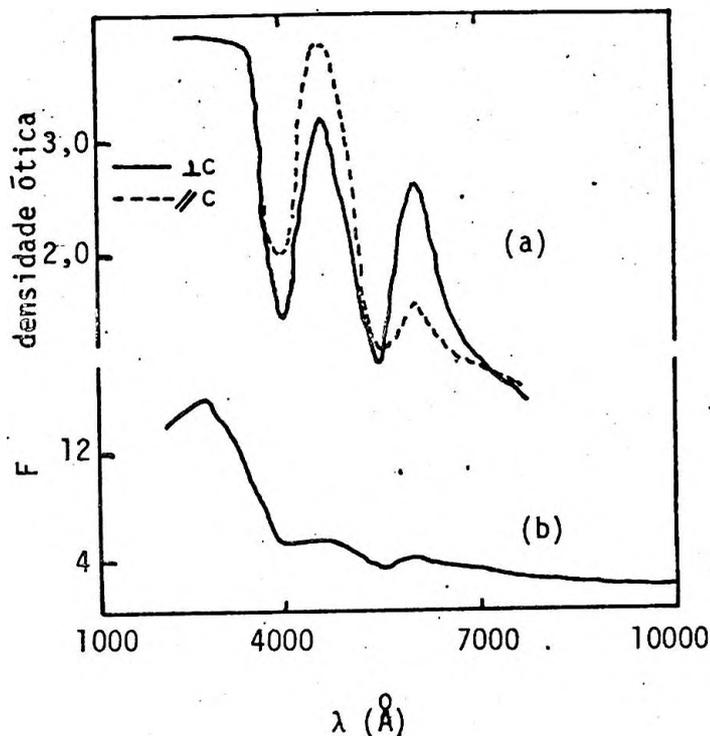


FIGURA 2 - a) Espectro de transmissão de um monocristal de Cr_2O_3 de $4,4\mu\text{m}$ de espessura a 300K (Mc Clure, 1963)¹⁵
b) Espectro de reflectância difusa de Cr_2O_3 em pó a 300K (Tandon e Gupta, 1970)¹⁶

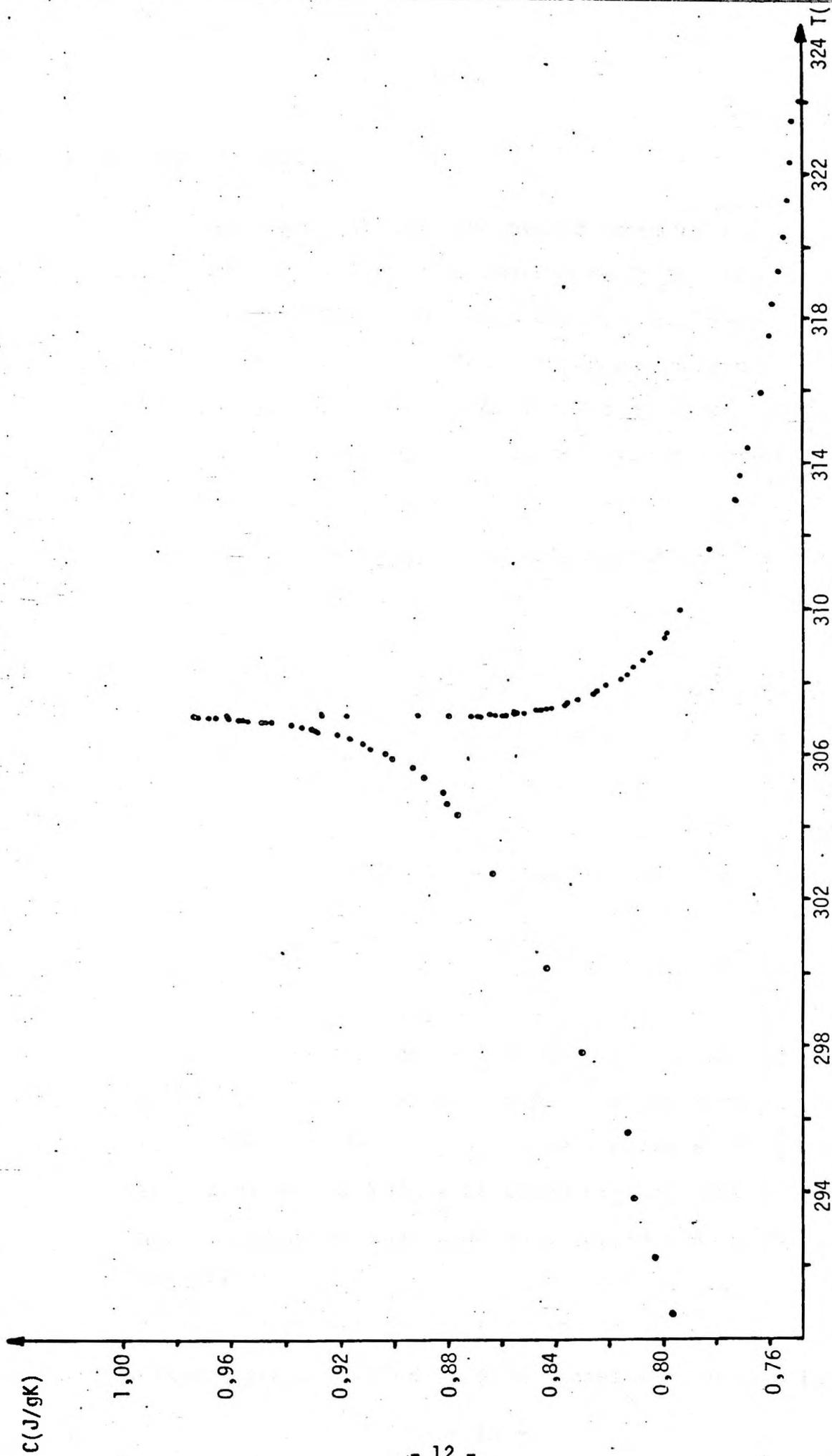


FIGURA 3
 Calor específico próximo à temperatura de transição
 antiferromagnética em função da temperatura.
 (R.H.Bruce e D.S.Cannell, 1977)

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, descrevemos todos os resultados experimentais obtidos para a nossa amostra de Cr_2O_3 . Inicialmente, apresentamos uma medida de absorção ótica, por nós realizada por processo fotoacústico, com a intenção de caracterizar nossa amostra. Em seguida, descrevemos a obtenção e o resultado do sinal fotoacústico como função da temperatura, que é o objetivo principal desta monografia.

3.1 - Espectro de Absorção, visto pela espectroscopia fotoacústica, do Cr_2O_3

a) Dispositivo Experimental

O instrumental utilizado foi o seguinte:

1 - Fonte de Luz - lâmpada incandescente de filamento de tungstênio com uma potência nominal de 500W (Projector Lamp - KP - TFM/12hs - Kondo Sylvania Limited), alimentada com tensão estabilizada em 120V AC e refrigerada por circulação forçada de ar.

2 - Monocromador - tipo H-10 - fabricado pela Jobin - Yvon.

3 - "Chopper" - "Variable Frequency Light Chopper" modelo 192 da PAR (Princeton Applied Research) dotado de velocidade variável, ligado à rede comum e não à estabilizada para evitar ruídos na fonte de luz. Dele tiramos o sinal de onda quadrada usado como referência no amplificador "Lock-in".

4 - Amplificador tipo "Lock-in" - modelo 124A da PAR com pré-amplificador diferencial PAR, modelo 116 no mo

do "direct".

5 - Microfone - microfone de condensador KNOWLES, achatado, modelo BT - 1759, com tensão de polarização de 1,3V, impedância nominal de 2,5k Ω e sensibilidade nominal de 60dB (10mV/Pa). A curva de resposta com a frequência, fornecida pelo fabricante, está na figura 5.

6 - Polarizador do microfone de nossa construção, usando uma bateria de 3V, com divisor de tensão e filtro RC para evitar ruídos induzidos.

7 - Célula - célula fotoacústica, construída na UNICAMP, de alumínio com janela de vidro transparente e microfone interno. A figura 6 mostra em corte a célula utilizada.

8 - Registrador XY - modelo 7044A da Hewlett-Packard com base de tempo.

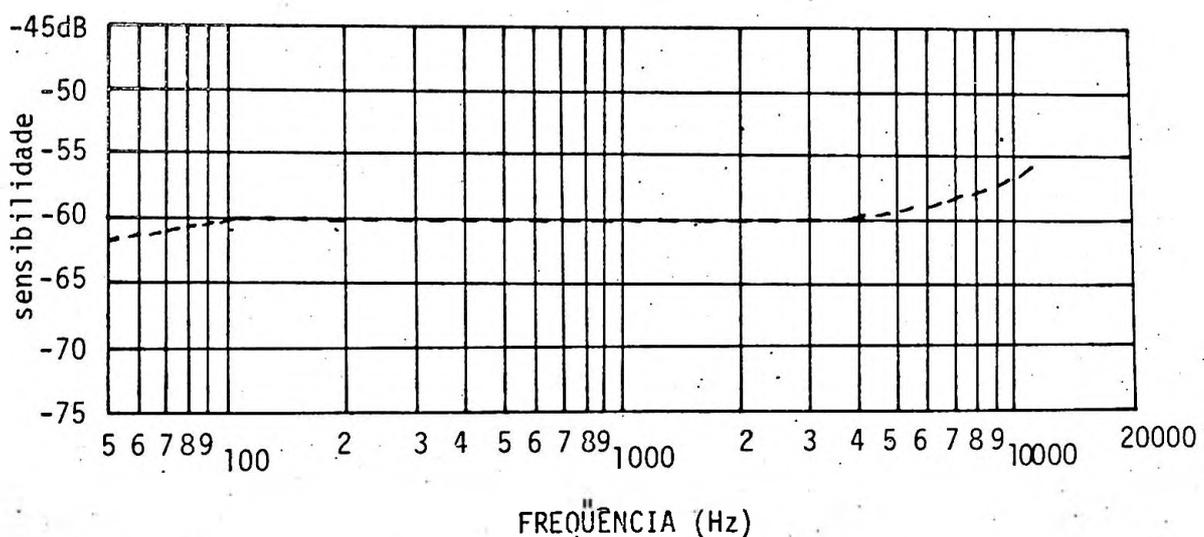
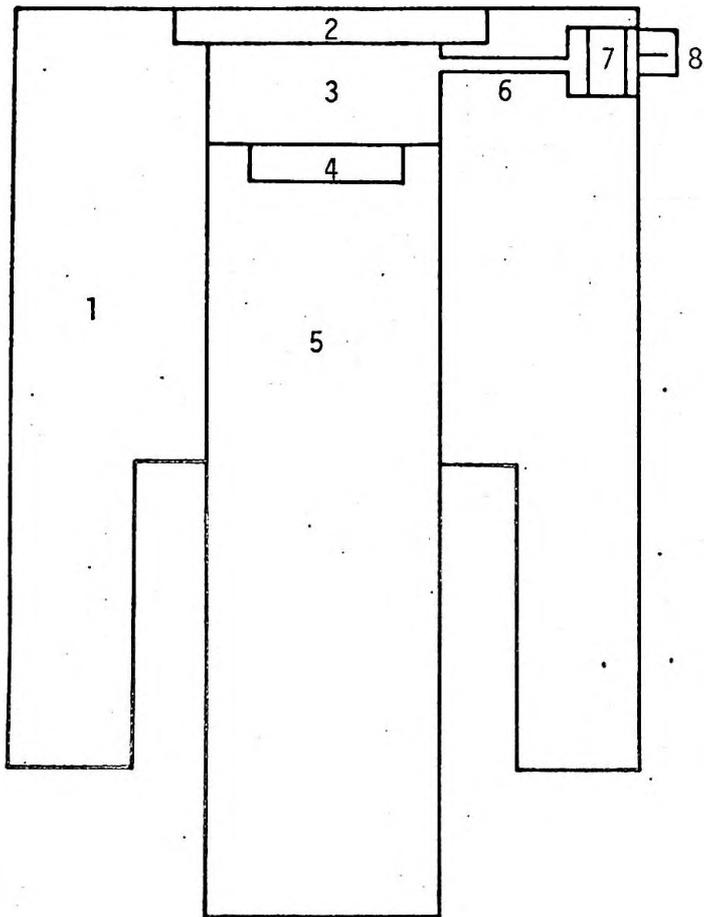


FIGURA 5 - Curva de resposta do microfone KNOWLES modelo BT 1759.



- 1 - Envoltório de alumínio
- 2 - Janela de vidro transparente
- 3 - Câmara de gás (ar)
- 4 - Amostra
- 5 - Porta-Amostras (Lucite)
- 6 - Duto do microfone
- 7 - Microfone
- 8 - Conexões elétricas

FIGURA 6 - Célula fotoacústica para medida de espectro de absorção

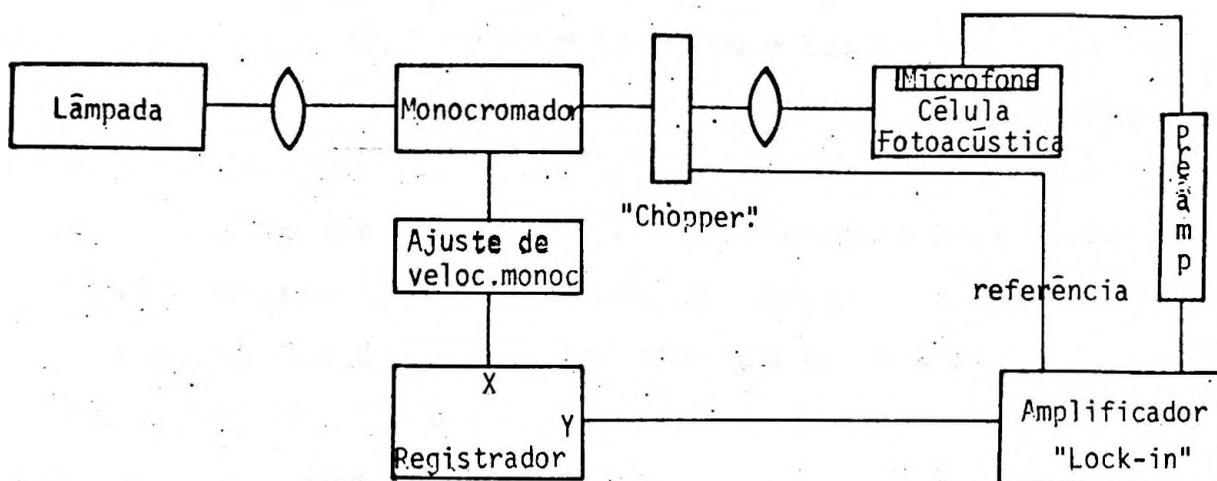


FIGURA 7 - Diagrama de Blocos de um sistema fotoacústico para obter espectro de absorção ótica de uma amostra.

Utilizando o arranjo mostrado no diagrama de blocos da figura 7, podemos obter o espectro de absorção do óxido de cromo (Cr_2O_3), isto é, o sinal fotoacústico em função do comprimento da onda.

O espectro obtido é um espectro bruto já que apresenta, além da amostra, as estruturas espectrais da lâmpada, monocromador e sistema ótico utilizado. Para que isso seja retirado do espectro, e possamos obter o espectro puro da amostra, obtemos o espectro de fuligem, que absorve igualmente em todos os comprimentos de onda. Podemos então, através de uma normalização, obter um espectro qualitativo do Cr_2O_3 .

b) Resultados Experimentais

Utilizando a montagem e célula descritas na seção anterior obtivemos o espectro da absorção ótica do Cr_2O_3 em pó que está apresentado na figura 8. A utilização da fuligem como absorvedor quase perfeito nos proporciona a real absorção da amostra, retirando o espectro de emissão da lâmpada e as possíveis distorções da montagem. A figura 9 exhibe o espectro de absorção da fuligem e a figura 10 exhibe o espectro de absorção do Cr_2O_3 já normalizado.

A fração do sinal incidente absorvido pela amostra foi calculada a partir da expressão:

$$\text{absorção relativa} = \frac{\text{sinal de amostra}}{\text{sinal da fuligem}}$$

A frequência utilizada no "chopper" foi de 70Hz para ambas as medidas e as sensibilidades do "lock-in" foram: para o Cr_2O_3 : $10\mu\text{V}$ e para a fuligem: $200\mu\text{V}$, fundo de escala.

Um problema encontrado foi que o feixe saído do monocromador apresentava uma leve mistura de cores incidindo sobre a amostra. Esse problema foi resolvido através da colocação de uma fenda de 4mm na saída do monocromador. Aumentamos assim a precisão nas medidas de comprimento de onda para uma pequena queda na intensidade do sinal fotoacústico (já que foi diminuída a potência da luz incidente sobre a amostra).

A figura 10 mostra claramente as duas bandas de absorção características do Cr_2O_3 , uma a 4600\AA e outra a 6000\AA . De uma maneira geral, o espectro por nós obtido compara-se bastante bem com os espectros obtidos previamente (literatura) e mostrados na figura 2.

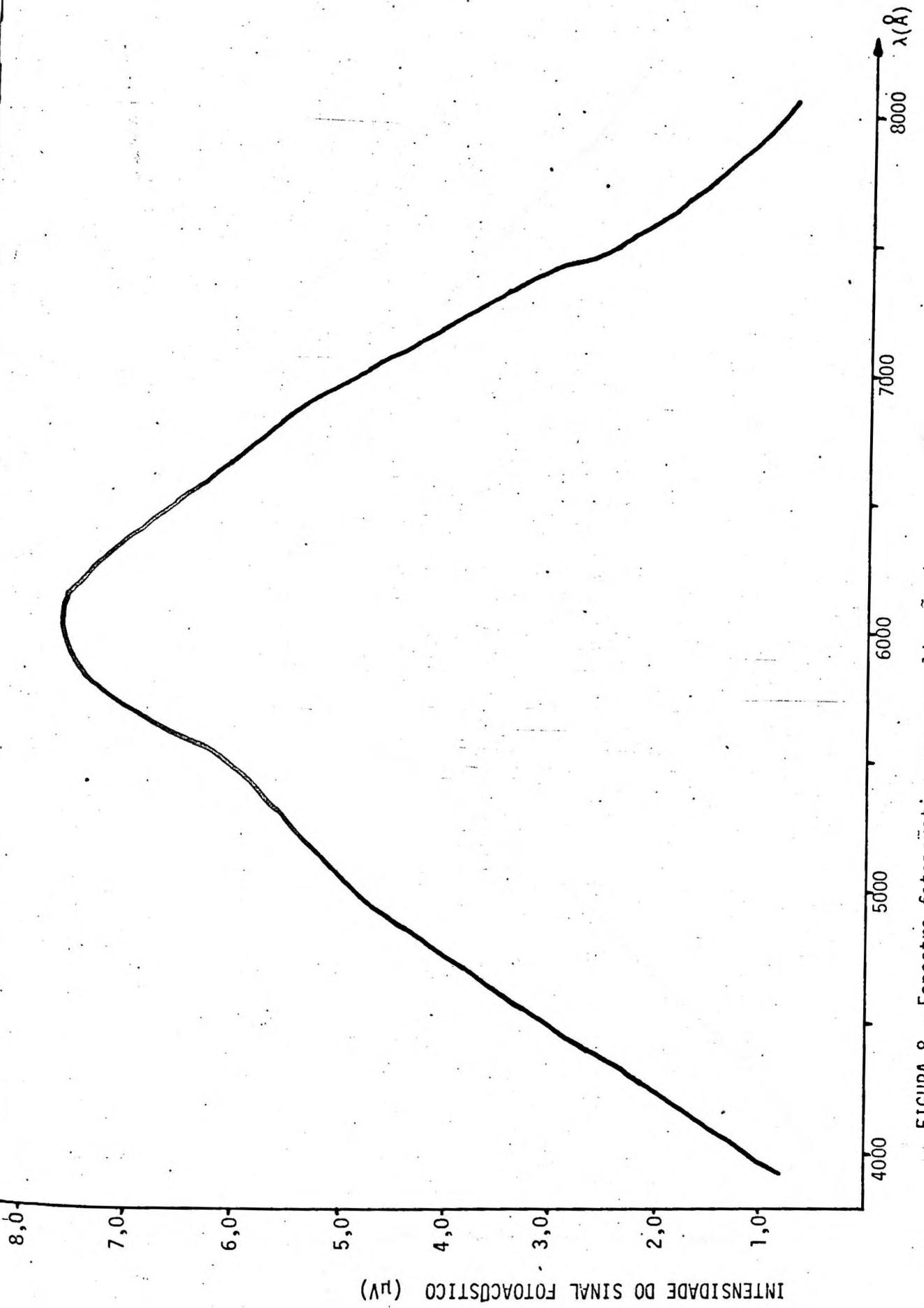


FIGURA 8 - Espectro fotoacústico sem normalização do Cr₂O₃ em pó



FIGURA 9 - Espectro fotoacústico da fuligem utilizada como padrão para normalização

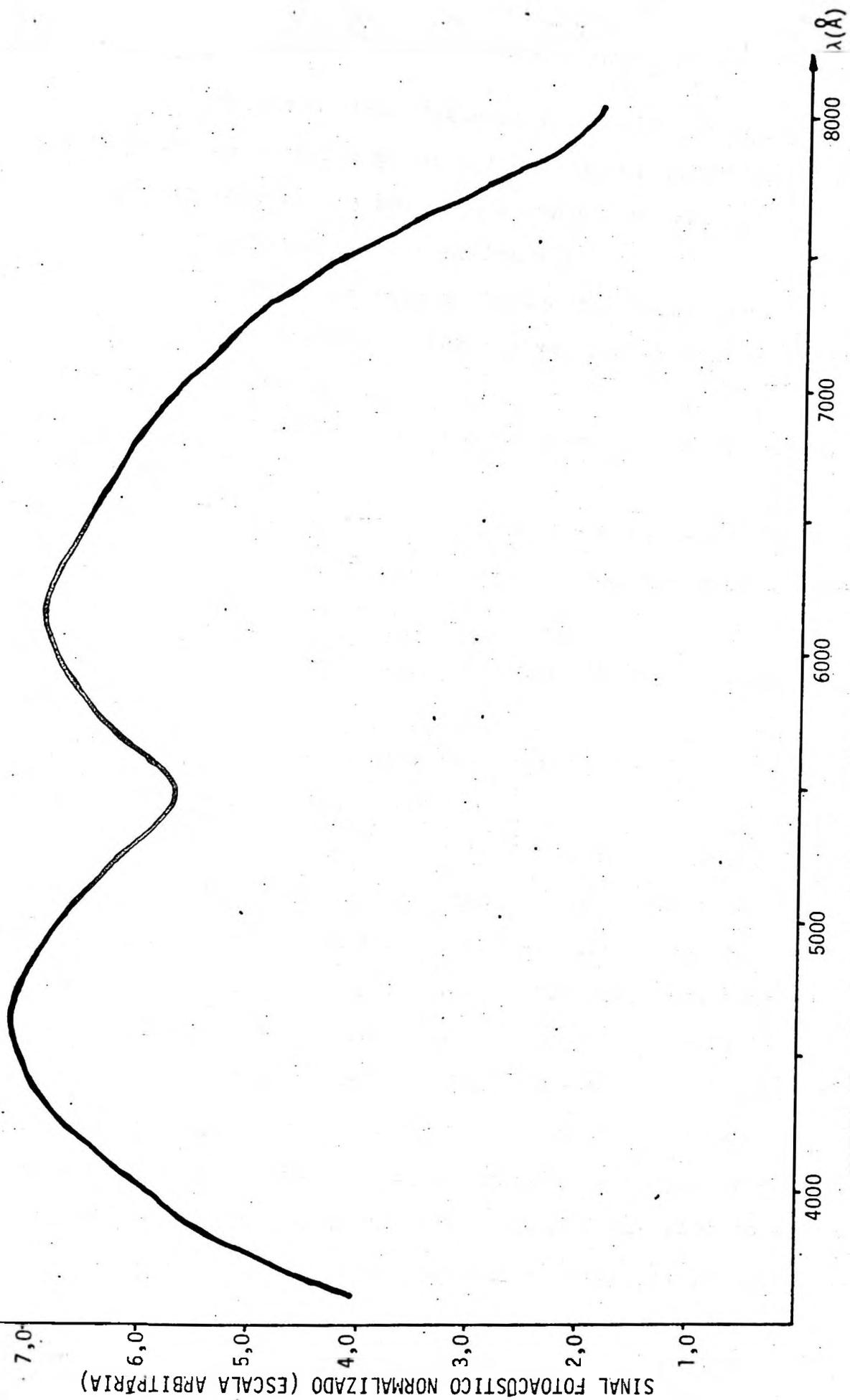


FIGURA 10 - Sinal fotoacústico normalizado do Cr_2O_3 em $\text{p}\bar{0}$ - Espectro de absorção ótica qualitativo

3.2 - Detecção da transição magnética do Cr_2O_3 pelo efeito fotoacústico

Já que o sinal fotoacústico varia com as propriedades térmicas da amostra, esperamos que exista anomalia no sinal em função da temperatura na temperatura de transição.

a) Dispositivo Experimental

O instrumento utilizado foi o seguinte:

1 - Fonte de Luz - a mesma utilizada na experiência de absorção ótica.

2 - "Chopper" - o mesmo utilizado na experiência de absorção ótica.

3 - Amplificador tipo "Lock-in" - mod. 124A da PAR com pré-amplificador diferencial PAR, modelo 116 no modo "transformer".

4 - Microfone - o mesmo utilizado na experiência de absorção ótica.

5 - Polarizador do microfone - o mesmo utilizado na experiência de absorção ótica.

6 - Célula - Célula fotoacústica de alumínio anodizado, para trabalhar em altas temperaturas, fabricada na UNICAMP, envolvida por uma resistência elétrica de maneira tal que o aquecimento seja uniforme. Microfone externo, refrigerado por circulação de água. A célula é mostrada na figura 11.

7 - Câmara do microfone - feita de latão, com refrigeração a água, para impedir que o microfone se estrague. Mantém o microfone isolado, só tendo um duto de saída que é rosqueado à célula. Fabricada na UNICAMP. Também é mostrado na figura 11.

8 - Fonte de Corrente - utilizada para aquecer a célula. Fornece corrente DC de até 3A. Fabricada pela Phillips.

9 - Termopar - Ferro/Constantã - Modified 1913.
Utilizado para medir a temperatura da amostra.

10 - Multímetro Digital - modelo 160 fabricado pela Keithley. Acoplado ao termopar para fornecer o valor de cada temperatura indiretamente.

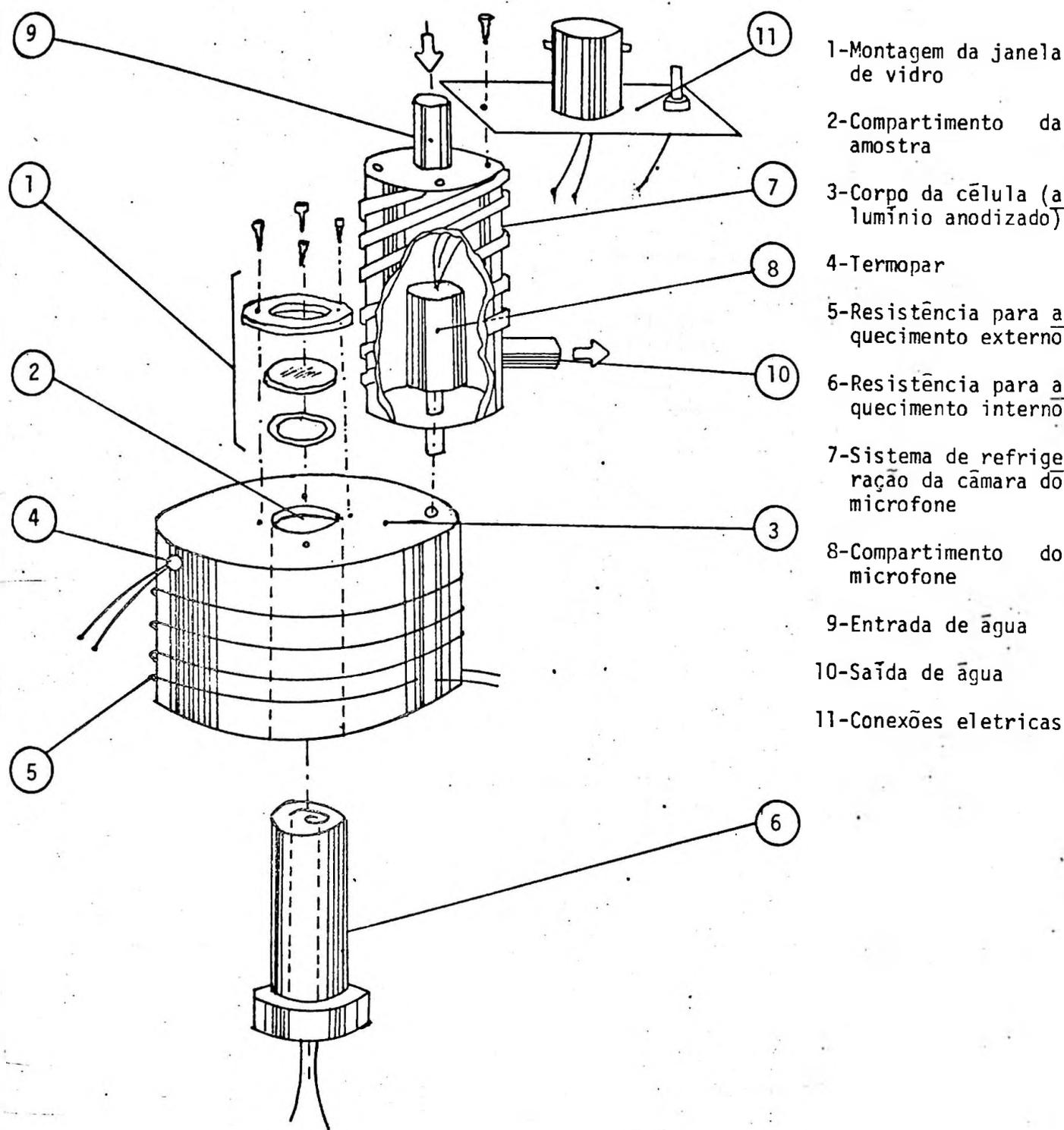
11 - Registrador XY - modelo 7046A fabricado pela Hewlett-Packard.

12 - Filtro - azul com o objetivo de cortar a região do infravermelho.

Os instrumentos foram montados de acordo com o diagrama de blocos da figura 12.

A célula mostrada na figura 11, foi a mesma célula utilizada por M. A. SIQUEIRA, C. C. GUIZZONI, H. VARGAS, J. I. VARGAS, L. C. M. MIRANDA¹⁹, e tem dois aquecedores para garantir uma distribuição de temperatura uniforme na amostra. A temperatura da amostra é medida com um termopar e é registrada no eixo X do registrador. O termopar é colocado em contato com o compartimento da amostra através de um pequeno buraco no corpo da célula. É importante que o aquecimento seja feito o mais adiabaticamente possível pois, senão, se estabelecerá na célula um fluxo de calor convectivo que modificará o sinal fotoacústico consideravelmente.

Emitindo um feixe de luz branca obtem-se o sinal fotoacústico da amostra em função de sua temperatura.



- 1-Montagem da janela de vidro
- 2-Compartmento da amostra
- 3-Corpo da célula (a alumínio anodizado)
- 4-Termopar
- 5-Resistência para aquecimento externo
- 6-Resistência para aquecimento interno
- 7-Sistema de refrigeração da câmara do microfone
- 8-Compartmento do microfone
- 9-Entrada de água
- 10-Saída de água
- 11-Conexões elétricas

FIGURA 11
Célula fotoacústica para estudos térmicos

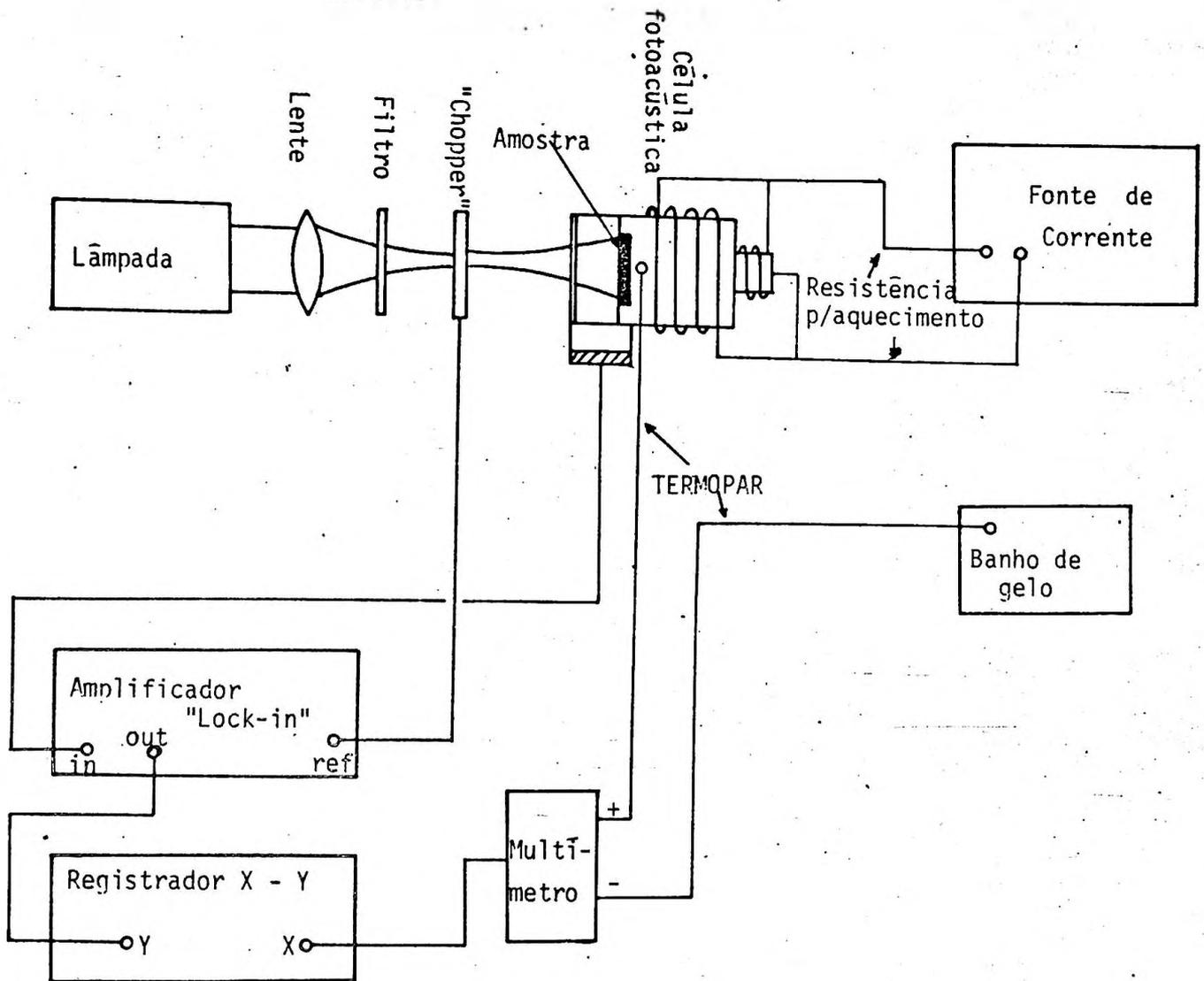


FIGURA 12

Diagrama de blocos de um sistema fotoacústico para detecção de transição de fase em altas temperaturas

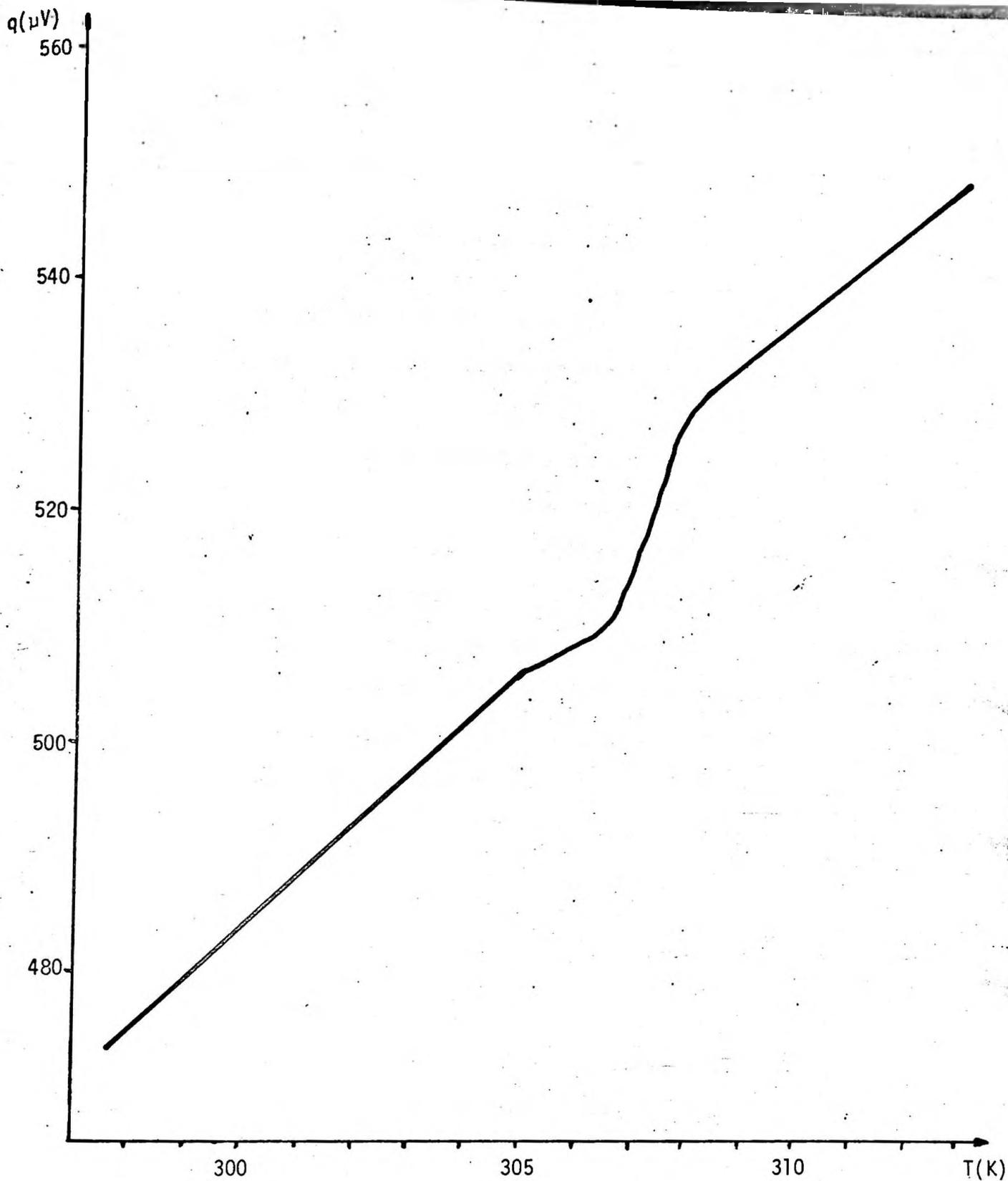


FIGURA 13

Sinal fotoacústico do Cr_2O_3 em pó em função da temperatura. Frequência do "Chopper" utilizada: 100Hz

Medida feita utilizando o sistema de "zero offset" com um fundo de escala de $100\mu\text{V}$.

CAPÍTULO 4

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

4.1 - O sinal fotoacústico obtido nas vizinhanças da transição antiferromagnética.

A figura 13 mostra a variação do sinal fotoacústico com a temperatura, em uma região que engloba a temperatura de Néel da amostra (~307K). Ao redor de 307K, observamos na figura 13 uma pequena, mas clara estrutura na curva, ou uma variação rápida do sinal, com mudanças abruptas de derivada.

Nas próximas seções procuraremos demonstrar que a variação observada concorda qualitativamente com aquilo que se deveria esperar como efeito da transição antiferromagnética. Para isso, vamos comparar o sinal obtido com aquilo que pode ser previsto utilizando-se o modelo teórico mais completo sobre o efeito fotoacústico existente na literatura; o modelo de Rosencwaig e Gersho (R G)^{6, 18}. Dada a complexidade do efeito, o modelo é forçado a assumir um conjunto de hipóteses que não se ajustam perfeitamente à nossa realidade. Além disso, a função resposta calculada é também muito complexa, e a dependência do sinal com a temperatura só pode ser explicitada analiticamente em casos limites, que novamente não correspondem necessariamente à nossa situação. Poderemos verificar, entretanto, que em dois casos limites a curva prevista apresenta descontinuidades que mostram semelhança com a curva experimental obtida.

4.2 - O Modelo R G^{6, 18}

Na análise da produção da pressão acústica a partir do fluxo periódico de calor, consideremos uma célula cilíndrica simples como a da figura 14.

A amostra, um disco de espessura l , é colocada em um porta-amostras, (que será chamado de "backing"), e o restante da célula é preenchido com um gás como, por exemplo, o ar. A amostra é iluminada com luz monocromática e modulada senoidalmente. A temperatura para cada região da figura 14 é dada pela equação de difusão térmica, supondo que apenas a amostra absorva luz:

$$\frac{\partial^2 \psi_g}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \psi_g}{\partial t} \quad (0 < x < l_g) \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 \psi_s}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \psi_s}{\partial t} - \frac{I_0 \beta}{2\kappa_s} \eta e^{\beta x} (1 + e^{i\omega t}) \quad (-l < x < 0) \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 \psi_b}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial \psi_b}{\partial t} \quad (-(l+l_b) < x < -l) \quad (3)$$

Os índices g, s e b se referem respectivamente ao gás, à amostra e ao "backing". Os ψ_j são grandezas complexas cujas partes reais são as temperaturas. α_j é a difusividade térmica do material j ($j=g, s$ ou b) ($\alpha_j = \kappa_j / \rho_j C_j$; κ_j , ρ_j e C_j sendo respectivamente a condutividade térmica, a densidade e o calor específico do material j), β é o coeficiente de absorção ótica da amostra supondo que ela absorve segundo a lei $I_a = I_0 e^{\beta x}$ onde I_a é a amplitude da intensidade de luz absorvida e I_0 é a amplitude da intensidade de luz incidente sobre a amostra e, η é a eficiência com que a energia luminosa absorvida é convertida em calor por processos de desexcitação não radioativos. Consideraremos $\eta=1$. A frequência de modulação é $\omega/2\pi$.

Em termos de efeito fotoacústico somente as partes periódicas das soluções ψ_j interessam e são denotadas por ϕ_j . As

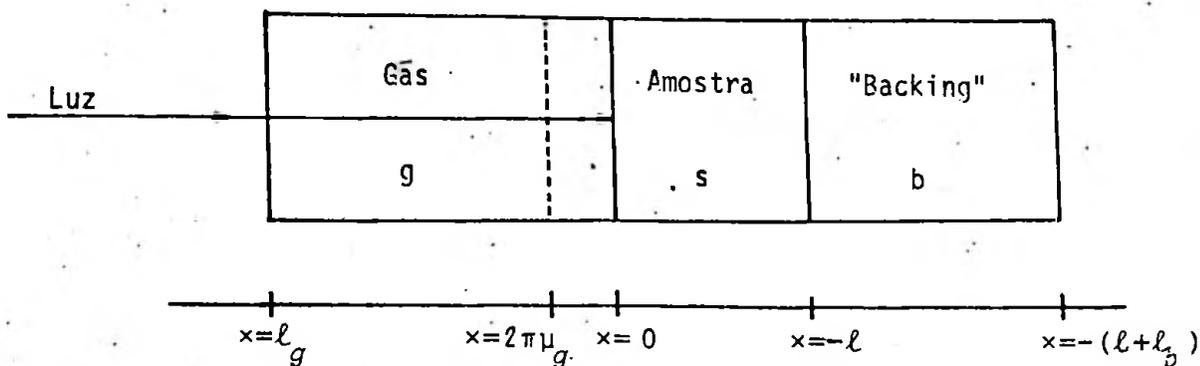


FIGURA 14
Célula fotoacústica cilíndrica simplificada

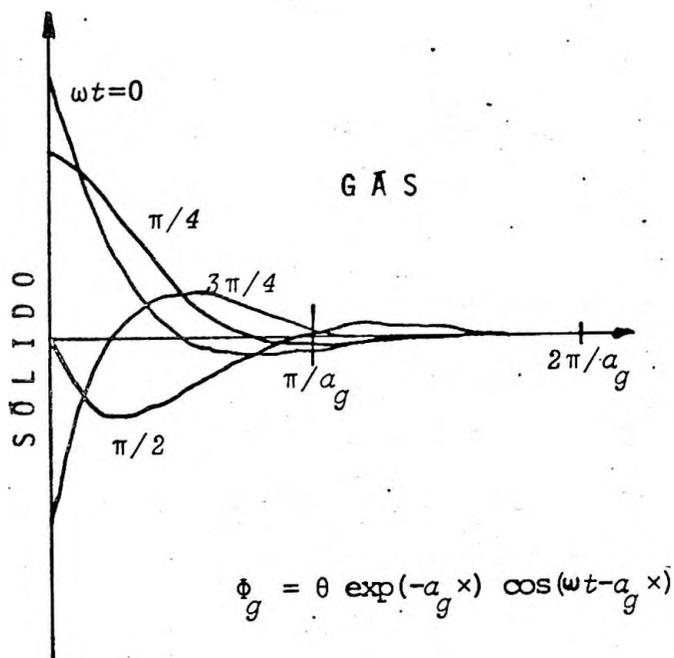


FIGURA 15
Distribuição espacial da temperatura para vários ωt na camada de gás adjacente à superfície da amostra.

sim, temos que as soluções que interessam das equações (1), (2) e (3) são:

$$\phi_g = \theta \exp(-\sigma_g x + i\omega t) \quad (4)$$

$$\phi_s = (U \exp(\sigma_s x) + V \exp(-\sigma_s x) - E \exp(\beta x)) e^{i\omega t} \quad (5)$$

$$\phi_b = W \exp(\sigma_b (x + \ell) + i\omega t) \quad (6)$$

$$\text{com } \sigma_j^2 = \frac{i\omega}{\alpha_j} \rightarrow \sigma_j = (1 + i)a_j \quad \text{com } a_j = \left(\frac{\omega}{\alpha_j}\right)^{1/2}$$

W, U, V, E e θ são constantes complexas

$$\text{e } E = \frac{A}{(\beta^2 - \sigma_s^2)} \quad \text{para } A = \frac{I_o \beta}{2\kappa_s}$$

Na equação (4), o termo $\exp(+\sigma_g x)$ foi omitido pois espera-se que a temperatura na janela de vidro seja ambiente, isto é, $\Psi_g = T_o$, logo $\phi_g = 0$. Isto ocorre se o comprimento ℓ_g é suficientemente longo para que $\exp(-\sigma_g \ell_g) = 0$ ou seja $|\sigma_g \ell_g| \gg 1$. Pelo mesmo motivo não aparece $\exp(-\sigma_b (x + \ell))$ na equação (6), pois $|\sigma_b \ell_b| \gg 1$.

A constante complexa θ representa a amplitude da temperatura periódica em $x = 0$, isto é, na interface gás-amostra.

As outras condições de contorno que devem ser aplicadas são: a condição de continuidade do fluxo de calor e a condição de continuidade da temperatura nas superfícies da amostra, isto é:

$$\phi_g(0,t) = \phi_s(0,t) \quad (7)$$

$$\phi_b(-l,t) = \phi_s(-l,t) \quad (8)$$

$$\kappa_g \frac{\partial \phi_g}{\partial x}(0,t) = \kappa_s \frac{\partial \phi_s}{\partial x}(0,t) \quad (9)$$

$$\kappa_b \frac{\partial \phi_b}{\partial x}(-l,t) = \kappa_s \frac{\partial \phi_s}{\partial x}(-l,t) \quad (10)$$

Como resultado da aplicação das equações (7) a (10) em (4), (5) e (6), temos:

$$\theta = U + V - E$$

$$W = U \exp(-\sigma_s l) + V \exp(\sigma_s l) - E \exp(-\beta l)$$

$$-\kappa_g \sigma_g \theta = \kappa_s \sigma_s U - \kappa_s \sigma_s V - \kappa_s \beta E$$

$$\kappa_b \sigma_b W = U \exp(-\sigma_s l) - \kappa_s \sigma_s V \exp(\sigma_s l) - \kappa_s \beta E \exp(-\beta l)$$

Estas equações, junto ao valor de E , possibilitam a determinação dos coeficientes U , V , W e θ . Podemos então avaliar a distribuição de temperatura na célula em termos dos parâmetros óticos, térmicos e geométricos do sistema.

A solução explícita para a amplitude complexa θ da temperatura periódica na junção gás-amostra é:

$$\theta = \frac{\beta I_0}{2\kappa_s (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right) \quad (11)$$

onde:

$$b = \frac{\kappa_b a_b}{\kappa_s a_s}$$

$$g = \frac{\kappa_g a_g}{\kappa_s a_s}$$

$$r = -(1 + i) \frac{\beta}{2a_s}$$

A temperatura real em $x = 0$ é:

$$T(0, t) = \phi + \theta_0 + \theta_1 \cos \omega t - \theta_2 \sin \omega t$$

onde:

ϕ é a temperatura ambiente nas paredes da célula.

θ_0 é o acréscimo na temperatura devido à componente estacionária do calor absorvido.

θ_1 é a parte real de θ

θ_2 é a parte imaginária de θ

A principal fonte do sinal acústico vem do fluxo periódico de calor da amostra para o gás.

Retomando a equação (4): $\phi_g = \theta \exp(i\omega t - \sigma_g x)$, nota-se que apenas uma pequena camada, da ordem $2\pi/a_g$ é capaz de responder termicamente à variação de temperatura na superfície da amostra (figura 15).

A suposição de que $\ell_g \gg 2\pi/a_g$ foi considerada ao supor $|\sigma_g \ell_g| \gg 1$. Achamos agora a média no espaço da temperatura na

camada $2\pi/a_g$ que age como um pistão acústico sobre o restante do gás.

$$\begin{aligned} \langle \Phi(t) \rangle &= \frac{1}{2\pi/a_g} \int_0^{2\pi/a_g} \Theta \exp(i\omega t - \sigma_g x) dx = \\ &= \frac{\Theta}{2\sqrt{2}\pi} \exp(i(\omega t - \pi/4)) \end{aligned} \quad (12)$$

Nesta camada $2\pi\mu_g$ (onde μ_g é o comprimento de difusão térmica do gás e $\mu_g = 1/a_g$) o gás é suposto ideal e a pressão constante. Daí:

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{\delta x}{x} = \frac{\delta T}{T}$$

$$e: \quad \delta x(t) = 2\pi\mu_g \langle \Phi(t) \rangle / T_0 \quad (13)$$

Para calcular a pressão do resto do gás, assumimos que a onda sonora tem comprimento muito maior do que o comprimento da célula. Desta forma em cada instante a pressão varia muito pouco ao longo da célula podendo ser representada por um valor médio. Assumindo, além disso, um processo adiabático, podemos escrever:

$$(\delta P)V_0^\gamma + \gamma P_0 V_0^{\gamma-1} \delta V = 0$$

$$\delta P = \gamma P_0 \delta V / V_0 = \gamma P_0 \delta x / \ell_g \quad (14)$$

$$e \quad \delta P(t) = \text{Re} \left\{ \left(\frac{\gamma P_0 \mu_g}{\sqrt{2} T_0 \ell_g} \right) \Theta \exp[i(\omega t - \pi/4)] \right\}$$

$$\delta P(t) = \text{Re} \{ Q \exp[i(\omega t - \pi/4)] \} \quad (15)$$

$$\text{onde } Q = \left(\frac{\gamma P_0 \mu_g}{\sqrt{2} T_0 l_g} \right) \theta$$

e, usando a equação (11) para substituir o valor de θ , obtemos:

$$Q = \frac{\gamma I_0 P_0}{2\sqrt{2} T_0 l_g} \frac{\beta \mu_g}{\kappa_s (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left\{ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right\} \quad (16)$$

O nosso interesse está sobre a parte real de $\delta P(t)$.

Assim:

$$Q_1 = Q_1 + iQ_2 \quad \text{onde} \quad Q_1 = \text{Re}(Q) \quad \text{e} \quad Q_2 = \text{Im}(Q)$$

$$\delta P(t) = Q_1 \cos(\omega t - \pi/4) - Q_2 \sin(\omega t - \pi/4)$$

$$\text{ou } \delta P(t) = q \cos(\omega t - \xi - \pi/4)$$

$$\text{sendo: } q = |Q| = (Q_1^2 + Q_2^2)^{1/2} \quad \text{e} \quad \xi = \text{arc tg} \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right)$$

O módulo de Q fornece a intensidade do sinal fotoacústico.

Apresentamos agora as fórmulas obtidas por R G para a amostra enquadrada em um caso especial, o que simplifica bastante a equação. Assim, para uma amostra termicamente espessa, isto é, para $1/a_s \ll l$, a intensidade do sinal fotoacústico, q , pode ser dada aproximadamente por:

$$q = \frac{\gamma I_0 P_0 \sqrt{\alpha_g} \sqrt{\alpha_s}}{2 T_0 l_g \kappa_s \omega} \quad \text{para } \beta \gg a_s \quad (17)$$

$$q = \frac{\gamma I_0 P_0 \sqrt{\alpha_g} \alpha_s \beta}{2 T_0 l_g \kappa_s \omega^{3/2}} \quad \text{para } a_s \gg \beta \quad (18)$$

4.3 - Aplicação dos dados ao Modelo de R G.

Para comparar a nossa situação experimental real com os resultados do modelo de R G é necessária uma crítica às aproximações feitas.

Algumas aproximações simplificadoras inerentes ao modelo, como por exemplo, a unidimensionalidade, não são válidas em nossa montagem experimental. Entretanto, espera-se que elas não alterem qualitativamente os resultados.

Outras aproximações podem ser verificadas como, por exemplo, a restrição $\lambda \gg \ell_b + \ell + \ell_g$. A frequência do "chopper" foi sempre $f \approx 100\text{Hz}$, o que equivale a um comprimento de onda sonoro de $\lambda = v/f \approx 3,4\text{m}$ (o gás utilizado foi o ar). O comprimento da célula era cerca de 2cm, estando bem dentro da restrição.

Para enquadrar a nossa amostra como termicamente espessa, temos que estimar o valor de a_s :

$$a_s = (\omega/2\alpha_s)^{1/2} = (\omega\rho_s C_s/2\kappa_s)^{1/2}$$

A densidade $\rho_s \approx 5\text{g/cm}$ foi medida por nós mesmos. O calor específico próximo à temperatura ambiente varia entre $C_s \approx 0,8\text{J/g.K}$ e $C_s \approx 1,0\text{J/g.K}$, como atesta a figura 3. A condutividade térmica, varia entre $\kappa_s \approx 0,15\text{W/cmK}$ e $\kappa_s \approx 0,12\text{W/cmK}$ (ver referência 7). O valor de a_s resulta então $a_s \approx 100\text{cm}^{-1}$, e para o comprimento da difusão térmica, $\mu_s = 1/a_s \approx 0,1\text{mm}$. Este número deve ser comparado à espessura da amostra $\ell \approx 2\text{mm}$. A desigualdade $\mu_s \ll \ell$ está portanto razoavelmente satisfeita, e a amostra se caracteriza como termicamente espessa. Neste caso, o modelo prevê as fórmulas (17) e (18) como resultado para o sinal fotoacústico.

Em função da temperatura, as fórmulas (17) e (18) po-

dem ser reescritas como:

$$q(T) = Af(T) (C_s(T) \kappa_s(T))^{-1/2} \quad \text{para } \beta \gg a_s \quad (19)$$

$$\text{e } q(T) = Bf(T) (C_s(T))^{-1} \quad \text{para } a_s \gg \beta \quad (20)$$

onde A e B são coeficientes de conversão, refletindo todos os fatores independentes da temperatura T na geração do sinal fotoacústico. A função $f(T)$ leva em conta todas as propriedades térmicas da célula e do gás interno. $C_s(T)$ e $\kappa_s(T)$ são o calor específico a pressão constante e a condutividade térmica da amostra, respectivamente.

Infelizmente, a grandeza β (coeficiente de absorção ótica) que é uma função do comprimento de onda, não é uma grandeza facilmente mensurável para materiais sólidos, e não existe na literatura referência a seu valor para Cr_2O_3 e nem para sólidos semelhantes. Desta forma, não foi possível escolher entre os casos das equações (19) e (20).

Precisamos primeiramente saber como a função $f(T)$, uma característica apenas da célula, varia com a temperatura. Isto foi feito escolhendo o Germânio como padrão já que suas propriedades térmicas são bem conhecidas. Uma amostra de Germânio monocristal foi colocada na célula e iluminada com luz branca. Tomamos o cuidado de evitar^{que} a dependência do "gap" de energia com a temperatura não influenciasse o sinal fotoacústico. Isto foi feito com a utilização de um filtro que corta porções do vermelho e próximo ao infravermelho do espectro. O Germânio é um material termicamente espesso e tem como característica $\beta \gg a_s$, isto é, é óticamente opaco.¹⁸ Mantivemos para essa medida a frequência de 100Hz. Na figu

ra 16 estão apresentados os resultados para o Ge na curva (a).

Para abstrair da constante multiplicativa, normalizamos $f(T)$ a partir da relação:

$$\bar{f}(T) = \frac{f(T)}{f(298)} = \left(\frac{C_s(T) \kappa_s(T)}{C_s(298) \kappa_s(298)} \right)^{1/2} \frac{q(T)}{q(298)} \quad (21)$$

Usando os valores de $C_s(T)$ e $\kappa_s(T)$ para o Germânio (obtidos da referência 17) calculamos a função $\bar{f}(T)$ que é mostrada na figura 16 curva (b).

De posse de $\bar{f}(T)$, é possível agora comparar a curva obtida para o Cr_2O_3 com as previsões das equações (19) e (20). Para isso utilizamos a seguinte relação:

$$\bar{q}(T) = \frac{q(T)}{q(298)} \frac{1}{\bar{f}(T)} \quad (22)$$

A figura 17 mostra $\bar{q}(T)$ para o Cr_2O_3 (traço a) comparado com

$$\left(\frac{C_s(T) \kappa_s(T)}{C_s(298) \kappa_s(298)} \right)^{-1/2} \quad (\text{traço b}), \text{ e com } \left(\frac{C_s(T)}{C_s(298)} \right)^{-1} \quad (\text{traço c}),$$

utilizando valores de $C_s(T)$ e $\kappa_s(T)$ para o Cr_2O_3 obtidos da referência 7. As barras de erro mostradas na figura refletem os erros das medidas de $C(T)$ e $\kappa(T)$ utilizadas. As duas curvas teóricas mostram claramente uma subida rápida (como que um degrau) marcando a transição antiferromagnética. A curva experimental mostra também uma subida, mas bem menos acentuada.

A figura 17 demonstra duas coisas:

1 - que a anomalia observada no sinal fotoacústico do Cr_2O_3 nas vizinhanças de $T = 307\text{K}$ deve ser atribuída à transição antiferromagnética do Cr_2O_3 , pois concorda de forma qualitativa com as previsões do modelo de R G.

2 - que a curva teórica mais próxima da experimental é claramente aquela correspondente a $\beta \gg a_s$.

Sobre estas conclusões cabem os seguintes comentários:

- O fato da anomalia observada experimentalmente ser muito menos acentuada do que a calculada pelo modelo de R G pode ser atribuída ao fato de termos trabalhado com uma amostra em pó, ao passo que os valores de $C(T)$ e $\kappa(T)$ usados nas curvas teóricas foram obtidas em monocristais. A transição mostrada pelo pó é sempre menos "aguda" do que a mostrada por monocristais. Isto, entre outros motivos, porque o equilíbrio térmico em uma amostra em pó é muito mais problemático do que em amostras monocristalinas. O que a nossa curva experimental mostra, então, é uma transição que se estende por um intervalo bem maior do que aquele previsto a partir dos dados em monocristais.

- A melhor concordância com o caso $\beta \gg a_s$ não nos parece surpreendente. Já estimamos anteriormente $a_s \approx 100\text{cm}^{-1}$. Embora não tenhamos encontrado valores de β para sólidos semelhantes ao nosso, para os comprimentos de onda por nós usados (0,4 a 0,7 μm), outros sólidos (por exemplo, metais) têm $\beta \approx 10^4\text{cm}^{-1}$.

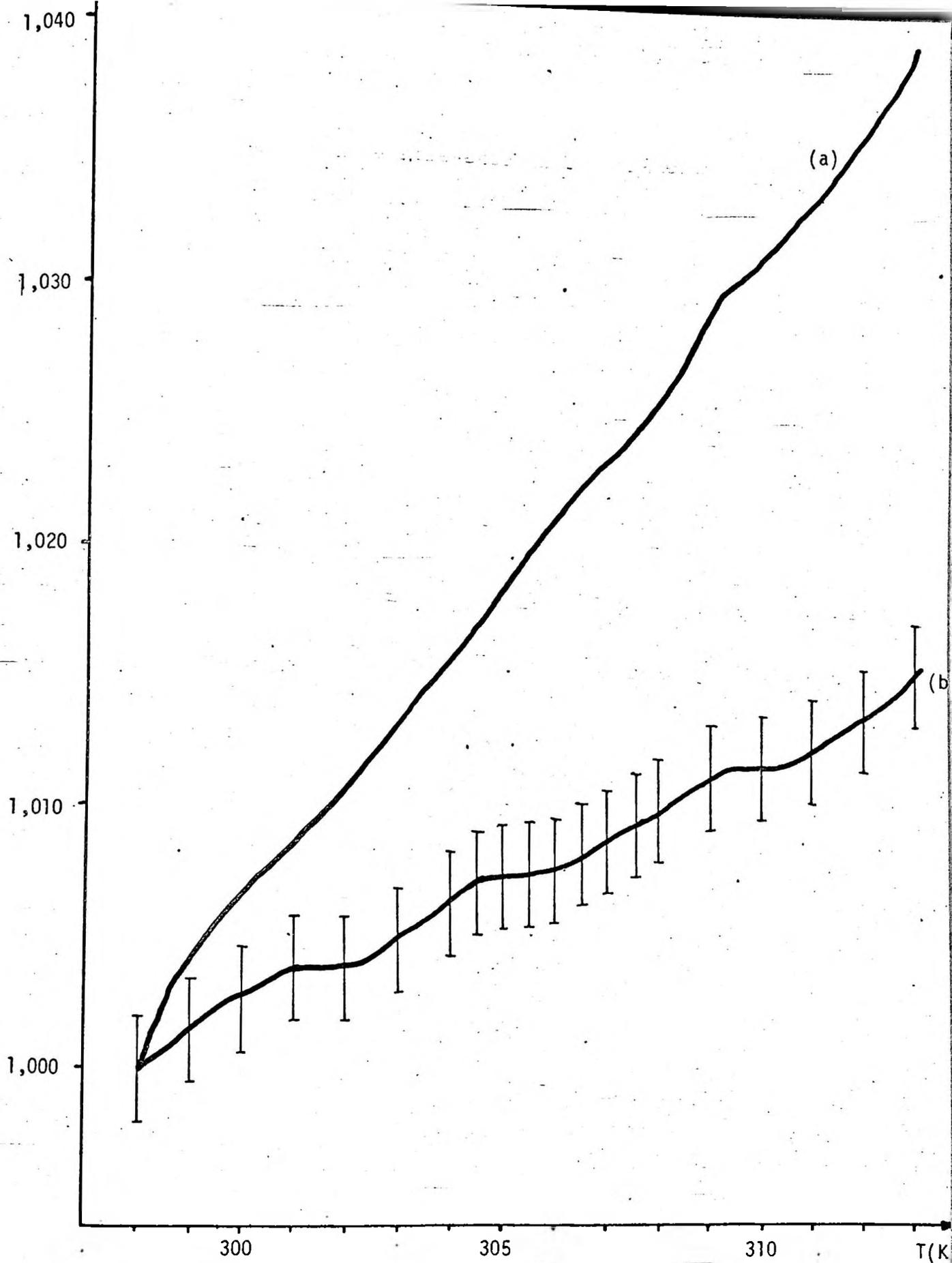


FIGURA 16

Curva (a) - sinal fotoacústico do Germânio monocristal sobre o sinal em 298K em função da temperatura $f = 100\text{Hz}$

Curva (b) - curva de resposta da célula, $\bar{f}(T)$ em função da temperatura

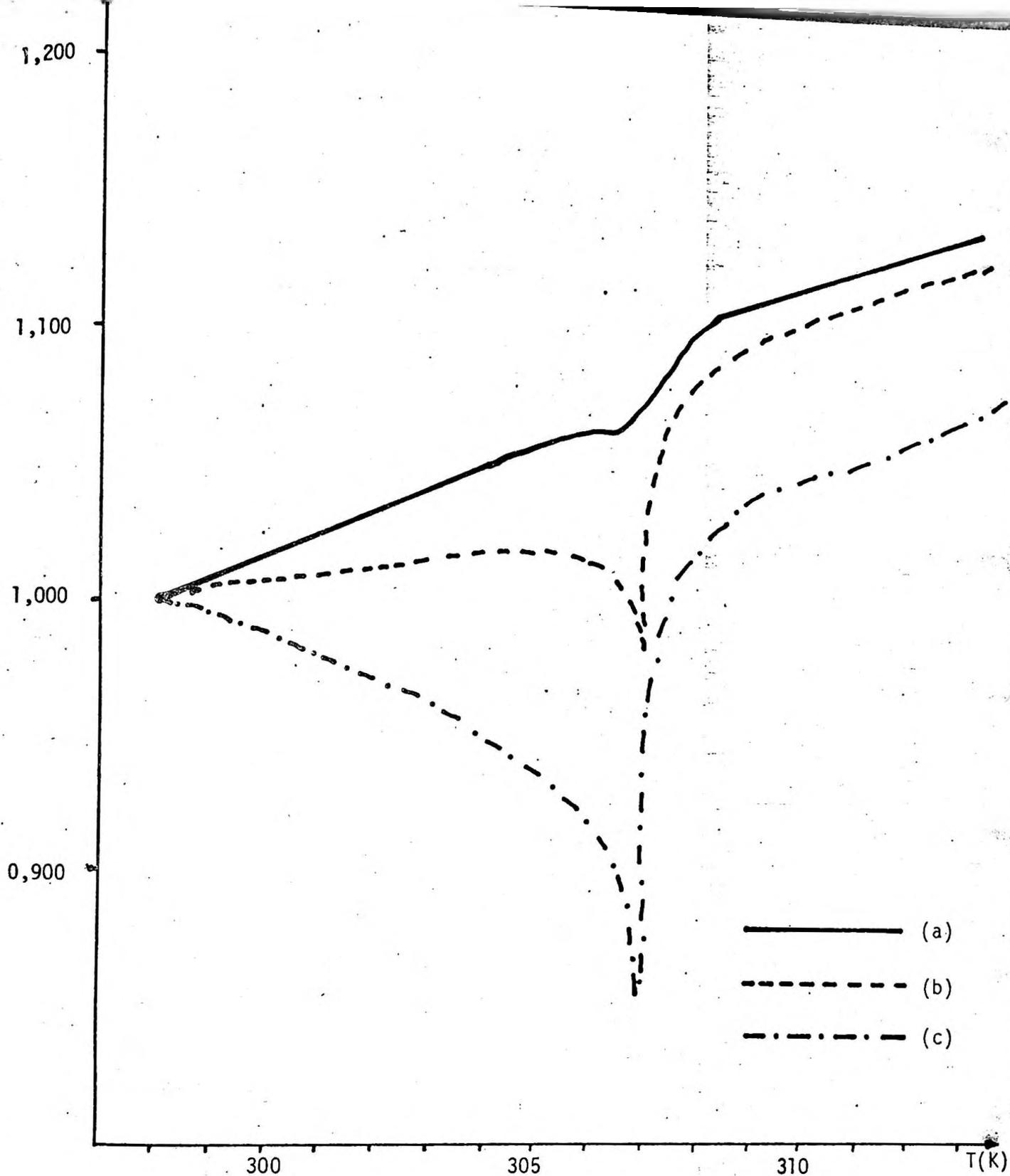


FIGURA 17 - curva (a) - sinal fotoacústico normalizado do Cr_2O_3 em pó, em função da temperatura

curva (b) - função $\left[\frac{\kappa(T) C(T)}{\kappa(298) C(298)} \right]^{-1/2}$ para valores do Cr_2O_3 monocristal

curva (c) - função $\left[\frac{C(T)}{C(298)} \right]^{-1}$ para valores do Cr_2O_3 monocristal

REFERÊNCIAS

- 1 - A.G. Bell, Am. J. Sci. 20, 305 (1880)
- 2 - J. Tyndall, Proc. Roy. Soc. 31, 207 (1881)
- 3 - W.C. Röntgen, Phil. Mag. 11, 308 (1881)
- 4 - A. Rosencwaig, Opt. Commun. 7, 305 (1973)
- 5 - J.G. Parker, Appl. Opt. 12, 2974 (1973)
- 6 - A. Rosencwaig e A. Gersho, J. Appl. Phys. 47, 64 (1976)
- 7 - R.H. Bruce e D.S. Cannell, Phys. Rev. B 15, 4451 (1977)
- 8 - R.E. Newham e Y.M. de Haan, Z. Kristallogr. 117, 235 (1962)
- 9 - L.M. Corliss, J.M. Hastings, R. Nathans e G. Shirane, J. Appl. Phys. 36, 1099 (1965)
- 10 - E.J. Samuelson, M.T. Hutchings e G. Shirane, Physica 48, 13 (1970)
- 11 - S. Foner, Phys. Rev. 130, 183 (1963)
- 12 - J.O. Artman, J.C. Murphy e S. Foner, J. Appl. Phys. 36, 986 (1965)
- 13 - S. Greenvald, Nature, 168, 379 (1951)
- 14 - T. Riste e A. Wanic, Phys. Lett. 16, 231 (1965)
- 15 - D.S. McClure, J. Chem. Phys. 38, 2289 (1963)
- 16 - S.P. Tandon e J.P. Gupta, Phys. Status Solidi 3, 229 (1970)
- 17 - The TPRC Data Series, Thermophysical Properties of Matter, vols. 1 e 4
- 18 - C.L. Cesar, H. Vargas, J.A. Meyer e L.C.M. Miranda, Phys. Rev. Lett, 42, 1570 (1979)
- 19 - M.A. Siqueira, C.C. Guizzoni, H. Vargas, J.I. Vargas, L.C.M. Miranda, Appl. Phys. Lett. - in press
- 20 - R. Florian, J. Pelz, H. Vargas, Phys. Stat. Solidi (a) 48, 135 (1978)