

**ATTENTION MICROFICHE USER,**

The original document from which this microfiche was made was found to contain some imperfections that reduce full comprehension or some of the text despite the good technical quality of the microfiche itself. The failures may be:

- missing or illegible pages/figures;
- wrong pagination;
- poor overall printing quality, etc...

We normally refuse to microfiche such a document and request a replacement document (or page) from the national INIS Centre concerned. However, our experience shows that many months pass before such documents are replaced. Sometimes the Centre is not able to supply a better copy or, in some cases, the pages that were supposed to be missing correspond to a wrong pagination only. We feel that it is better to proceed with distributing the microfiche made of these documents than to withhold them till the imperfections are removed. If the removals are subsequently made then replacement microfiche can be issued. In line with this approach then, our specific practice for microfiching such documents is as follows:

1. A microfiche of an imperfect document will be marked with a special symbol (black circle) on the left of the title. This symbol will appear on all masters and copies of the document (1st fiche and trailer fiches) even if the imperfection is on one fiche of the report only.
2. If the incorrectnesses are not too general the reason will be specified on a sheet such as this, in the space below.
3. The microfiche will be considered as temporary, but sold at the normal price. Replacements, if they can be issued, will be available for purchase at the regular price.
4. A new document will be requested from the supplying Centre.
5. If the Centre can supply the necessary pages/document a new master fiche will be made to permit production of any replacement microfiche that may be required.

-----  
The original document from which this microfiche has been prepared has these imperfections:

<input checked="" type="checkbox"/>	missing pages/figures numbered: 87 (references).
<input type="checkbox"/>	wrong pagination
<input type="checkbox"/>	poor overall printing quality
<input type="checkbox"/>	combinations of the above
<input type="checkbox"/>	other

INIS Clearinghouse  
I.A.E.A.  
P.O. Box 100  
A-1400, VIENNA  
AUSTRIA

BR 9127776

INIS - BR - - 2801

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGETICAS E NUCLEARES**  
**AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

*Conclusão*

ESTUDO DO CAMPO HIPERFINO MAGNETICO NO <sup>181</sup>TA NOS SITIOS  
DE NB E V NAS LIGAS DE HEUSLER CO<sub>2</sub>YAL (Y = NB, V)

Willi Pendl Junior



**Orientador : Dr. Rajendra Narain Saxena**

"Dissertação apresentada como  
parte dos requisitos para  
obtenção do grau de mestre em  
Tecnologia Nuclear."

**SÃO PAULO**

**1990**

Aos meus pais, pelo  
apoio, incentivo e  
compreensão.

## **A G R A D E C I M E N T O S**

Gostaria de agradecer todos que colaboraram diretamente ou indiretamente para execução deste trabalho. Desta forma, sou grato em especial a:

- Dr. Saxena                      Pela orientação dedicada e segura, preocupando-se sempre com a minha formação acadêmica, paciência e compreensão profissional.
  
- Arthur                            Pela colaboração na tomada de dados, análise e amizade.
  
- André Luis                        Pela elaboração de grande parte dos programas utilizados, amizade.
  
- Roberta                            Pela ajuda na confecção das figuras, auxílio no preparo de amostras e amizade.
  
- Antonio                            Pelo auxílio na utilização do computador  
  • Edna                                IBM-4381 do IPEN.
  
- Luis Galego                        Pela rapidez na análise de raio-X.
  
- Alex                                Pela ajuda na confecção dos gráficos e paciência.
  
- Eduardo e                            Pelo auxílio na confecção das figuras.  
  Andréia
  
- IEO/IEC                            Pelo suporte técnico.
  
- Ana e Ineide                        Pelos serviços de datilografia durante a realização deste trabalho.



ESTUDO DO CAMPO HIPERFINO MAGNÉTICO NO  $^{181}\text{Ta}$  NOS SÍTIOS  
DE Nb E V NAS LIGAS DE HEUSLER  $\text{Co}_2\text{VAI}$  (Y = Nb, V)

Willi Pendl Junior

RESUMO

Foram determinados os campos hiperfinos magnéticos (CHM) atuando sobre o  $^{181}\text{Ta}$  nos sítios de Nb e V nas ligas de Heusler  $\text{Co}_2\text{NbAl}$  e  $\text{Co}_2\text{VAI}$  pela técnica de correlação angular gama-gama perturbada diferencial (TDPAC), utilizando a bem conhecida cascata gama 133-482 Kev do  $^{181}\text{Ta}$ . As medidas foram realizadas em um espectrômetro automático com três detectores de  $\text{NaI(Tl)}$  associado à eletrônica convencional. As medidas foram feitas a 77 K com e sem aplicação de um campo magnético externo (~ 4.5 KGauss) para determinar o sinal, bem como a magnitude dos campos hiperfinos em ambas as ligas.

Para a liga  $\text{Co}_2\text{NbAl}$  foi observado um único campo de -138(4) KOe e para a liga  $\text{Co}_2\text{VAI}$  foram observados dois sítios magnéticos distintos. O presente resultado mostra que aproximadamente 24% dos átomos de  $^{181}\text{Ta}$  nesta liga sentiram um campo de -116(4) KOe, enquanto os outros 76% dos átomos sentiram um campo de -83(3) KOe. Os dados obtidos associados a resultados existentes em ligas similares  $\text{Co}_2\text{Ti, Hf, Zr(Al, Ga, Sn)}$  são discutidos e comparados com as sistemáticas de CHM nas ligas de Heusler.

MAGNETIC HYPERFINE FIELDS ON  $^{181}\text{Ta}$  AT THE Nb AND V  
SITES IN HEUSLER ALLOYS  $\text{Co}_2\text{YAl}$  (Y = Nb, V)

Willi Pendl Junior

ABSTRACT

Magnetic hyperfine fields (MHF) acting on  $^{181}\text{Ta}$  at the Nb and V sites have been determined in the Heusler alloys  $\text{Co}_2\text{NbAl}$  and  $\text{Co}_2\text{VAl}$  by the time differential perturbed angular correlation (TDPAC) technique utilizing the well known 133-482 Kev gamma cascade in  $^{181}\text{Ta}$ . The measurements were carried out using an automatic spectrometer consisting of three NaI(Tl) detectors and a fast-slow coincidence system. The measurements were performed at 77 K with and without an externally applied magnetic field ( $\sim 4.5$  KGauss) to determine the sign as well as the magnitude of the hyperfine fields in both alloys.

For the alloy  $\text{Co}_2\text{NbAl}$  a unique field of  $-138(4)$  KOe was observed whereas in the case of  $\text{Co}_2\text{VAl}$  two distinct magnetic sites were observed. The present results show that approximately 24% of the  $^{181}\text{Ta}$  atoms in this alloy probe a field of  $-116(4)$  KOe while the other  $\sim 76\%$  of the atoms feel  $-83(3)$  KOe. Present data along with the existing results on similar alloys  $\text{Co}_2\text{Ti, Hf, Zr(Al, Ga, Sn)}$  are discussed and compared with the magnetic hyperfine field systematics in Heusler alloys.

# INDICE

	página
<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO I</b>	
a-) CAMPO HIPERFINO MAGNÉTICO	4
b-) LIGAS DE HEUSLER	8
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA</b>	
a-) INTRODUÇÃO	14
b-) CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA NÃO PERTURBADA	15
c-) CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA PERTURBADA	20
d-) INTERAÇÕES DE QUADRUPÓLO ELÉTRICO	23
e-) INTERAÇÕES MAGNÉTICAS ESTÁTICAS	27
<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>ARRANJO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	
a-) EQUIPAMENTOS	34
b-) PREPARO DAS AMOSTRAS	42

<b>c-)</b> MEDIDAS DE CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA PERTURBADA DIFERENCIAL	<b>47</b>
<b>d-)</b> ANÁLISE DE DADOS	<b>50</b>
<b>e-)</b> TESTES DE EQUIPAMENTOS	<b>54</b>
<b>CAPÍTULO IV</b>	
<b>RESULTADOS EXPERIMENTAIS</b>	
<b>a-)</b> RESULTADOS DA ANÁLISE POR RAIOS-X	<b>59</b>
<b>b-)</b> DETERMINAÇÃO DE CAMPOS HIPERFINOS MAGNÉTICOS	<b>64</b>
<b>CAPÍTULO V</b>	
<b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b>	<b>77</b>
<b>CAPÍTULO VI</b>	
<b>CONCLUSÕES</b>	<b>83</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>86</b>

## INTRODUÇÃO

Podemos imaginar um núcleo atômico implantado em um material ferromagnético. A interação entre este núcleo e elétrons com spin polarizado do hospede levam o núcleo a sentir um campo magnético efetivo que é chamado Campo Hiperfino Magnético (CHM). O campo hiperfino fornece informações microscópicas sobre o estado eletrônico do material ferromagnético e tem sido investigado extensivamente para metais ferromagnéticos de transição (série 3-d) como Fe, Co e Ni.

É conhecido que os campos hiperfinos em um dado ferromagneto 3-d, exibem uma notável variação com o número atômico  $Z$  da impureza<sup>1</sup>. Os campos hiperfinos são negativos (na direção oposta à magnetização do hospede) para a série de transição d e na primeira metade da série s-p. Na metade da série s-p os campos mudam de sinal, tornando-se intensos e positivos na segunda metade da série s-p. Embora essas sistemáticas sejam conhecidas há mais de vinte anos, não se sabe a razão deste comportamento principalmente para elementos da série s-p.

É claro que uma competição entre diversos componentes que produzem o campo hiperfino deve ser responsável por esta sistemática, porém, efeitos locais tais como: distorção da banda de condução, tamanho da impureza, potencial-impureza, distorção da rede cristalina e outros efeitos sobre estes componentes é ainda controversa. Além disso, as informações experimentais diretas sobre as componentes que compõem o campo hiperfino são difíceis de se obter.

Apesar destas dificuldades, é interessante estabelecer a sistemática dos campos hiperfinos magnéticos em outros sistemas magnéticos além de ferromagnetos tradicionais (Fe, Co, Ni, Gd, etc...). Desta forma justificam-se estudos de CHM nos diversos sítios atômicos de ligas de Heusler, que são compostos intermetálicos magnéticos de estrutura cristalina simples.

As ligas de Heusler tipo  $L_2$  são compostos intermetálicos ternários com composição estequiométrica  $X_2YZ$ . Tipicamente os átomos X são metais de transição ou metais nobres, Y são elementos de transição com camada d incompleta e Z são elementos da série s-p do grupo entre III-A e V-A. As propriedades magnéticas das ligas de Heusler tipo  $X_2MnZ$ , onde somente os átomos de Mn têm momento local, são de interesse particular, pois são sistemas magnéticos relativamente diluídos. Este tipo de ligas têm sido estudadas intensivamente através de diversas técnicas experimentais, como por exemplo: difração de raio-X e difração de nêutrons, Ressonância Magnética Nuclear (NMR), efeito Mössbauer e correlação angular gama-gama perturbada.

Um pouco menos estudadas são as ligas do tipo  $Co_2YZ$  onde apenas átomos de cobalto possuem momento magnético localizado. Estes sistemas, devido à distância interatômica entre Co-Co, que é similar ao do próprio cobalto metálico, são também de grande interesse, pois nestas circunstâncias é possível que a interação de troca (direta) entre os orbitais d-d tenham um papel fundamental. De um modo geral acoplamento de longo alcance, onde os momentos localizados são transferidos via polarização de elétrons de condução, é considerado uma interação de troca dominante nas ligas de Heusler.

As medidas de campos hiperfinos magnéticos sobre átomos magnéticos e em especial sobre átomos não magnéticos nestas ligas devem fornecer informações importantes sobre polarização dos elétrons de condução (CEP) induzido pelos átomos magnéticos nos sítios vizinhos. Estas interações são importantes para compreensão dos mecanismos que resultam em ordenamentos magnéticos nas ligas de Heusler.

Com o objetivo de obter informações que possam contribuir para ampliar o conhecimento das propriedades magnéticas das ligas de Heusler e verificar a existência de uma sistemática de CHM nestas ligas, medimos neste trabalho o CHM sobre o  $^{181}\text{Ta}$  no sítio Y das ligas  $Co_2YAl$ , (Y = V ou Nb).

A técnica utilizada foi a correlação angular gama-gama perturbada diferencial (TDPAC), utilizando-se como ponta de prova o núcleo de  $^{180}\text{Ta}$  com cascata 133-482 Kev proveniente do decaimento  $\beta^-$  do  $^{180}\text{Hf}$ . As medidas foram realizadas a 470 K (acima da temperatura de Curie ( $T_c$ )) e a 77 K sem campo magnético externo e a 143 K com campo magnético externo.

Este trabalho está dividido em seis capítulos. No capítulo I descrevemos campos hiperfinos magnéticos e as principais características das ligas de Heusler; a técnica de correlação angular gama-gama perturbada diferencial é descrita no capítulo II; no capítulo III descrevemos os procedimentos experimentais e no capítulo IV são apresentados os resultados obtidos. A discussão dos resultados e conclusão estão descritos nos capítulos V e VI respectivamente. A numeração das figuras, equações e tabelas se iniciam em cada capítulo e a notação das referências é feita em ordem numérica.

## CAPÍTULO I

### CAMPO HIPERFINO MAGNÉTICO E LIGAS DE HEUSLER

#### a-) CAMPO HIPERFINO MAGNÉTICO

O fenômeno do magnetismo é conhecido pelo homem desde a mais remota antiguidade, quando foram observados pela primeira vez os efeitos da magnetita ( $Fe_3O_4$ ), que é um ímã natural permanente. A descoberta das propriedades de orientação norte-sul desse material teve uma profunda influência na navegação e exploração primitiva. Exceto por estas aplicações, o magnetismo era muito pouco conhecido até princípios do século XIX, quando Oersted<sup>2</sup> descobriu que uma corrente elétrica produzia um campo magnético.

Algumas substâncias podem ser magnetizadas ao se aplicar um campo magnético externo. Essas são denominadas substâncias magnéticas, as quais podem ser magnetizadas em maior ou menor intensidade dependendo da estrutura magnética de cada substância. Devido ao tipo de estrutura magnética em sólidos podemos ter vários tipos de ordenamentos magnéticos, porém sua origem ainda não é bem conhecida.

A existência dessa magnetização pode, de uma maneira geral, ter sua origem no movimento orbital e do spin atômico. Nos ordenamentos magnéticos encontrados com maior frequência, há uma variação na energia eletrostática associada à mudança do alinhamento do spin de paralelo para antiparalelo dos átomos vizinhos. Se esta variação de energia favorecer o alinhamento paralelo e for ao mesmo tempo de magnitude suficiente, a substância constituída por esses átomos será ferromagnética; gerando então uma magnetização espontânea. Se a variação de energia favorecer o alinhamento antiparalelo, será ainda possível obter uma estrutura de spin ordenada, porém com os spins se alternando de átomo a átomo. Se esta estrutura tiver momento magnético nulo é chamada

antiferromagnética, e se a estrutura for de spin ordenada, contendo "spin para cima" e "spin para baixo" com momento magnético diferente de zero em um dos sentidos, será denominada ferrimagnética. A figura I-1 mostra os ordenamentos magnéticos.

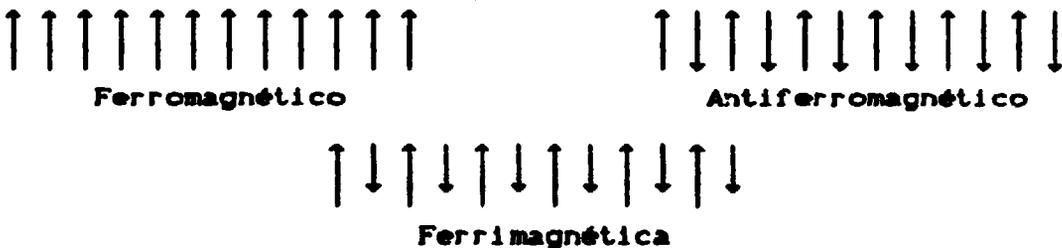


Figura I-1 : Arranjos ordenados de spin dos elétrons

O Ferromagnetismo teve sua primeira explicação em 1907 por P. Weiss<sup>3</sup>, propondo que a magnetização espontânea da amostra dava origem a um campo molecular, ou seja, a um campo magnético interno. A teoria proposta explicava a variação da magnetização em função da temperatura, porém não dava uma base física para explicar a origem do campo magnético.

Vinte anos mais tarde, com o formalismo da mecânica quântica, W. Heisenberg<sup>4</sup> mostrou que somente os momentos magnéticos de spin contribuem para o campo molecular e que o campo é produzido basicamente por forças eletrostáticas. Fundamentado na mecânica quântica, Heisenberg demonstrou que ocorre uma variação simultânea na distribuição de carga eletrônica nos átomos (interação de troca), quando spins dos átomos vizinhos mudam de alinhamento paralelo para antiparalelo. Considerando que a interação de troca seja um fenômeno quântico, Dirac<sup>5</sup> mostrou que esta interação entre átomos i, j possuindo spins  $S_i, S_j$  contém um termo extra ( $H_{exch}$ ) que é adicionado à energia do sistema dado por:

$$H_{exch} = -2 \sum_{(i,j)} JS_i \cdot S_j \quad I-1$$

onde  $J$  é a integral de troca e está relacionada com a distribuição de cargas dos átomos  $i, j$ .

A distribuição de carga com um sistema de spins depende da orientação ser paralela ou antiparalela, pois quando dois spins são antiparalelos, as funções de ondas dos dois elétrons devem ser simétricas, e se os spins forem paralelos, pelo princípio de Pauli, a parte orbital da função de onda deve ser anti-simétrica. Assim a função muda de sinal. E com isso, dois elétrons de mesmo spin não podem ocupar o mesmo nível de energia no mesmo instante, porém o princípio de Pauli não exclui a possibilidade da existência dos dois elétrons com spins opostos, portanto a energia eletrostática de um sistema dependerá da orientação relativa entre os spins.

Devido às interações de troca, o alinhamento dos spins é perturbado pela agitação térmica. Em temperaturas acima da temperatura de Curie ( $T_c$ ), devido à grande agitação térmica, ocorre uma quebra no alinhamento dos spins e a substância passa da fase ferromagnética para fase paramagnética.

O estudo das características magnéticas de uma substância pode ser feito através das interações hiperfinas existentes entre os momentos magnéticos nucleares e campos eletromagnéticos externos.

O acoplamento direto entre o núcleo e elétrons de camadas  $s$  é chamado interação de contato de Fermi. Devido a este acoplamento surge uma densidade de spin resultante da diferença da densidade de spin para cima em relação a densidade de spin para baixo. Diferenças nas densidades de carga com spin para cima e spin para baixo aparecem nas camadas  $s$  preenchidas, mesmo se existir uma camada magnética parcialmente completa, como por exemplo a camada  $3d$ . A interação de troca entre spin polarizado para cima da camada  $d$  e spin para baixo da camada  $s$  é atrativa, enquanto que a interação de troca entre spin para cima da camada  $d$  com spin para baixo da camada  $s$  é repulsiva. Como consequência, a parte radial das funções de ondas dos dois elétrons  $s$  será diferente; uma sendo

puxada para dentro do núcleo e a outra empurrada para fora do núcleo. Desta forma se tem uma densidade de spin resultante e um campo magnético é observado devido à interação de contato de Fermi.

Um outro mecanismo, que fornece um aumento no campo magnético no núcleo, surge do movimento orbital dos elétrons de camadas atômicas incompletas. Em elementos pertencentes ao grupo de transição do ferro essa contribuição é da ordem 10 KOe, enquanto que nos elementos Terras Raras essa contribuição é da ordem  $10^3$  KOe.

Uma outra contribuição surge da interação dipolar do spin com o próprio átomo. Essa contribuição é da ordem de 10 KOe. Em sistemas de simetria cúbica essa contribuição desaparece. Além deste efeito, em sistemas metálicos a polarização dos elétrons de condução também contribuem para a interação de contato com o núcleo.

E finalmente, a contribuição do campo local que consiste do campo externo, desmagnetização e de Lorentz. Todos estes campos são mais ou menos uniformes em toda a amostra, sendo suas contribuições da ordem de vários KGauss. O campo local pode ser escrito como:

$$H_{Loc} = H_{Ext} + H_{Dem} + H_{Lor} \quad I-2$$

onde:

$H_{Ext}$  = Campo externo aplicado;

$H_{Dem} = - D \cdot M$ ;

$H_{Lor} = \frac{4\pi}{9} M'$ ;

sendo D o fator de desmagnetização que depende da forma geométrica da amostra, M a magnetização da amostra e M' a magnetização num

domínio.

Desta forma, o campo magnético efetivo ( $H_{Ef}$ ) que um núcleo sente ao ser inserido num ambiente magnético é a soma das contribuições:

$$H_{Ef} = H_{Loc} + H_{Hf} \quad I-3$$

Diante das exposições feitas, verifica-se que a contribuição mais importante feita ao CHM atuando sobre núcleos de átomos não magnéticos localizados em ambientes magnéticos com simetria cúbica é devida a interação de contato de Fermi. A determinação experimental do CHM atuando em tais núcleos possibilita o estudo das interações de troca, sendo seu papel fundamental explicar os vários ordenamentos magnéticos em sólidos. Os resultados experimentais da determinação dos CHM contribuem também para verificar os vários modelos teóricos existentes.

#### b-) LIGAS DE HEUSLER

Em 1903, F. Heusler<sup>6</sup> mostrou que era possível a confecção de ligas metálicas ferromagnéticas a partir de componentes metálicos não ferromagnéticos. As primeiras ligas obtidas foram  $Cu_2MnAl$  e  $Cu_2MnSn$ . Posteriormente verificou-se que as propriedades magnéticas destas ligas estavam relacionadas com a estrutura química e a ordem magnética dos átomos de manganês em uma estrutura cúbica<sup>7</sup>. As ligas de Heusler despertaram grande interesse, uma vez que sendo um composto intermetálico ternário com propriedades magnéticas, podem ser alteradas por uma mudança na sua estrutura química e pelo tratamento térmico empregado.

Bradley e Rodgers<sup>8</sup>, utilizando difração de raio-X, conseguiram obter uma sistemática no ordenamento dos átomos constituintes das ligas de Heusler. Estudando a liga  $Cu_2MnAl$ ,

observaram que a mesma apresentava uma estrutura tipo CsCl, isto é, uma estrutura cúbica de corpo centrado onde a posição central de cada célula é ocupada alternadamente por átomos diferentes. Esta estrutura é melhor visualizada pela interpenetração de quatro sub-redes FCC com coordenadas ABCD dadas por:

A	B	C	D
0 0 0	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$
0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$	$\frac{1}{2} 0 0$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$
$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$	0 $\frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	0 0 $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$

Os átomos de Cu ocupam as posições A e C, a posição B é ocupada pelos átomos de Mn e a posição D pelos átomos de Al.

As ligas de Heusler podem apresentar três diferentes arranjos (conforme mostra a figura I-2) denominados pelos títulos Strukturbericht: L2<sub>1</sub> e B2, cuja fórmula química é X<sub>2</sub>YZ e Cl<sub>b</sub>, com fórmula química XYZ.

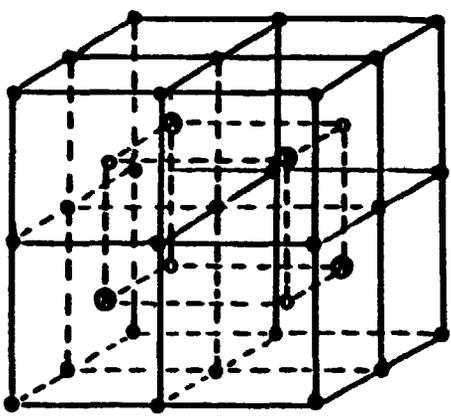
Geralmente, a caracterização para os átomos da liga de Heusler é:

X ... metal nobre ou de transição 3d, 4d ou 5d com camada d externa quase cheia; por exemplo Co, Ni, Cu, etc...

Y ... metal de transição com camada d externa menos completa do que para o átomo X; por exemplo Ti, Zr, Hf, V, Nb, etc...

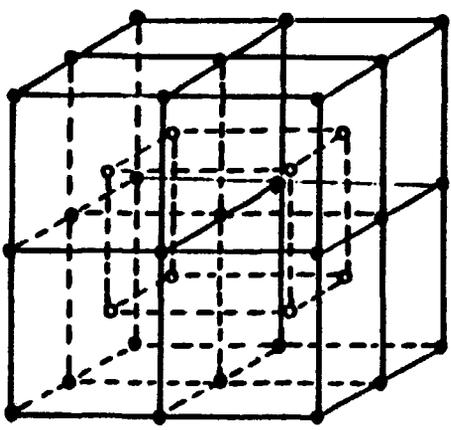
Z ... metal da série s-p; por exemplo Al, Ga, Si, Ge, Sn, etc...

Estas ligas despertaram interesse no estudo das propriedades magnéticas por apresentarem algumas vantagens em relação às ligas binárias. A presença de três elementos químicos diferentes em sua fórmula química torna possível fazer diversas



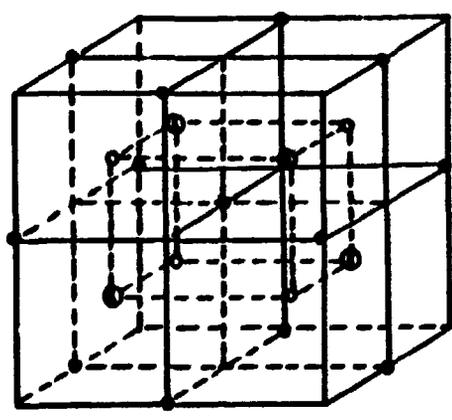
L2<sub>1</sub>  
X<sub>2</sub>YZ

• X  
● Y  
• Z



B2  
X<sub>2</sub>YZ

• X  
• Y, Z



Cl<sub>b</sub>  
XYZ

• X  
● Y  
• Z

figura I-2 : Estrutura de Heusler

combinações, mesmo não estequiométricas, dos elementos constituintes das ligas com a finalidade de estudar o efeito local, bem como o de diferentes átomos vizinhos no valor do CMV.

Uma outra vantagem consiste no fato delas serem compostos com estequiometria e estrutura cristalina definidas, o que possibilita determinar exatamente a posição dos átomos na sua rede cristalina, mostrando uma uniformidade de estrutura com ausência de imperfeições que pode não ocorrer em ligas binárias.

Para o estudo destas ligas, diversas técnicas podem ser utilizadas, tais como: a difração de raio-X ou difração de nêutrons. A difração de raio-X investiga a estrutura cristalina, assim como possibilita determinar o parâmetro de rede; enquanto que a difração de nêutrons, por espalhamento elástico, torna possível medir a magnitude, direção e distribuição de momentos magnéticos localizados, e por espalhamento inelástico pode-se conseguir a relação de dispersão de ondas de spins.

Outras técnicas que também são utilizadas na investigação das propriedades das ligas de Heusler são: a medida de magnetometria onde se obtém valores de susceptibilidade magnética e magnetização da amostra; a difração eletrônica que estuda a estrutura cristalina; e a medida de resistividade elétrica da amostra que pode avaliar a integral de troca s-d.

Quanto ao ordenamento magnético das ligas de Heusler, é possível ter ligas ferrimagnéticas ( $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ ), antiferromagnéticas ( $\text{PdMnIn}$ ) e paramagnéticas ( $\text{Co}_2\text{TiSb}$ ), porém a grande maioria das ligas são ferromagnéticas.

Existem dois tipos de ligas de Heusler que são mais estudadas: uma baseada no manganês ( $\text{X}_2\text{MnZ}$ ) e a outra baseada no cobalto ( $\text{Co}_2\text{YZ}$ ). O motivo que levou ao estudo sistemático das ligas de Heusler do tipo  $\text{X}_2\text{MnZ}$  é que estes compostos apresentam momento magnético localizado somente no átomo de Mn ( $\text{X} \neq \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ ), e da distância interatômica entre dois átomos de Mn na liga  $\text{X}_2\text{MnZ}$  ser 1,62 vezes maior que no manganês puro ou com impureza diluída.

Acredita-se então que o ferromagnetismo nestas ligas se deve à interação de spin de elétrons  $d$  das camadas incompletas com spin de camadas  $s$  internas, via contato de Fermi, interação que precisa ser melhor compreendida.

Estudos sistemáticos feitos nas ligas baseadas no Mn, revelam que o momento magnético localizado no Mn ( $\mu_{Mn}$ ) é da ordem de  $4\mu_B$ , onde  $\mu_B$  é o magneton de Bohr, a temperatura de Curie entre 500 e 1000 K e parâmetro de rede é próximo  $6,0 \text{ \AA}$ . A aferição do CHM no sítio do Mn tem revelado valores negativos ( $\sim -300 \text{ KOe}$ ). Quanto ao sítio na posição X, verifica-se valores de campos negativos ( $\sim -160 \text{ KOe}$ ), e na posição Z valores de campos positivos. Ao se aferir o CHM, transferido a elementos como impurezas, não magnéticos nos diversos sítios das ligas de Heusler, é possível obter informações sobre a polarização de spins dos elétrons de condução.

Recentemente se tem estudado as ligas de Heusler baseadas no cobalto,  $\text{Co}_2\text{YZ}$ . Nestas ligas onde  $Y \neq \text{Mn}$ , o momento magnético é localizado nos átomos de Co, posição X das ligas de Heusler, enquanto que nas ligas baseadas no manganês o momento magnético é localizado nos átomos de Mn, posição Y na liga. A menor distância entre os átomos de Co nestas ligas é de apenas 1,17 vezes maior que no cobalto puro ou com impurezas diluídas sugerindo que possa ocorrer uma superposição dos orbitais  $d-d$ . Diante do novo ambiente magnético, o estudo sistemático destas ligas tem propiciado o aferimento do CHM nos diversos sítios, contribuindo para um melhor entendimento do mecanismo de polarização dos elétrons de condução.

Verifica-se na literatura que o parâmetro de rede destas ligas depende do elemento Y. Nas ligas que contém Y entre Ti e Fe ( $22 \leq Z \leq 26$ ), o parâmetro de rede está em torno de  $5,8 \text{ \AA}$ , enquanto que para elementos como Zr, Nb e Hf, ( $Z = 40, 41$  e  $72$ ) o parâmetro de rede é  $\approx 6,0 \text{ \AA}$ . Ao se variar o elemento Z, não se observa nenhum comportamento sistemático do valor do parâmetro de rede.

Os valores de temperatura de Curie para ligas  $\text{Co}_2\text{YZ}$  estão entre 90 e 1100 K e o momento magnético localizado nos átomos de cobalto ( $\mu_{\text{Co}}$ ) variam entre 0,3 e 1,0  $\mu_B$ . Quanto ao CHM, verifica-se que no sítio X pode ser positivo ou negativo, para o sítio Y os resultados experimentais têm mostrado valores negativos e para o sítio Z valores positivos. A tabela V-1 mostra as propriedades magnéticas das ligas de Heusler baseadas no cobalto.

## CAPITULO II

### CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA

#### a-) INTRODUÇÃO

Sabemos que alguns núcleos possuem a propriedade de sofrer decaimentos radioativos espontaneamente. Esse processo de decaimento pode ocorrer tanto em núcleos no estado fundamental como em núcleos que estejam em estado excitado. Dos vários processos de decaimento radioativo destaquesmos o decaimento por emissão de raios gama. Essa emissão gama, proveniente de um núcleo que esteja num estado excitado, pode desexcitá-lo através de uma única transição ou por decaimento em cascata até o estado fundamental.

Em 1935, Bothe e Paeyer<sup>9</sup> propuseram a detecção simultânea de duas radiações gama provenientes de um núcleo atômico. Desde então, experimentos dessa natureza foram realizados por outros autores. Em 1940, Dunworth<sup>10</sup> propôs uma discussão geral sobre o método de coincidências e neste mesmo ano Hamilton<sup>11</sup> publicou um trabalho teórico onde mostrou que deveria existir uma correlação angular entre a direção de propagação de raios gama emitidos em duas transições sucessivas. Essa correlação angular é descrita por uma função que fornece a probabilidade relativa do segundo gama ser emitido num determinado ângulo em relação ao primeiro gama. Posteriormente a esse trabalho de Hamilton, Goertzel<sup>12</sup> ampliou a teoria de Hamilton em um trabalho onde passou a considerar perturbações extranucleares para o estudo de correlação angular. As primeiras evidências experimentais de perturbações extranucleares surgiram nos trabalhos de Brady e Deutsch<sup>13</sup>.

Os princípios básicos da teoria de correlação angular gama-gama estão fundamentados na simetria que levam à conservação da paridade e do momento angular nos processos de transições eletromagnéticas. Existem vários trabalhos teóricos bem

completos sobre correlação angular gama-gama dos quais podemos destacar: H. Frauenfelder e R.M. Steffen<sup>14</sup>; H.J. Rose e D.M. Brink<sup>15</sup>; R.M. Steffen e K. Alder<sup>16</sup>; e Gill<sup>17</sup>.

Os spins nucleares numa amostra radioativa em geral são orientados aleatoriamente, apresentando então uma distribuição isotrópica. Entretanto a intensidade da radiação gama emitida pelos núcleos com direção de spins alinhados em geral é anisotrópica. Para se conseguir o alinhamento dos spins de uma amostra deve-se colocá-la sob baixa temperatura (perto de 0K) e aplicar um forte campo magnético ou gradiente de campo elétrico sobre a amostra. As direções de spin nucleares nestas condições serão alinhados na direção do campo aplicado e a distribuição angular da radiação gama emitida será em geral anisotrópica.

**b-) CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA NÃO PERTURBADA**

Uma outra maneira de conseguir o alinhamento do spin nuclear é pela observação da emissão sucessiva de duas radiações gama  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  provenientes de um núcleo através de um decaimento em cascata  $I_i \rightarrow I \rightarrow I_f$ , onde as duas emissões  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  estão nas direções  $K_1$  e  $K_2$  dentro de um ângulo sólido  $d\Omega_1$  e  $d\Omega_2$ . Este esquema de decaimento é representado pela figura II-1, onde estão denotados todos os parâmetros.

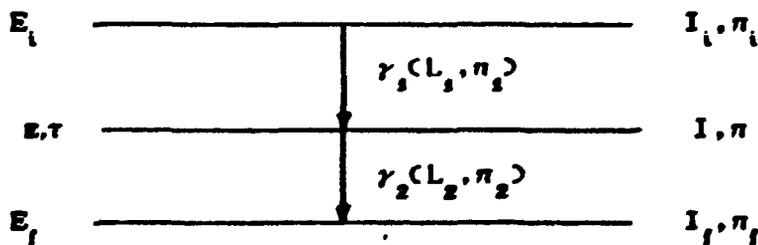


Figura II-1 : Esquema de decaimento de uma cascata simples e seus respectivos parâmetros.

onde:

I - spin (inicial, intermediário, final);

$\pi$  - paridade;

E - energia;

$\tau$  - vida média do nível intermediário;

L - multipolariedade da transição.

A se ter escolhido a direção  $K_1$  como a da emissão de  $\gamma_1$ , estaremos escolhendo um conjunto de núcleos com mesma orientação de spin no nível intermediário e a emissão da segunda radiação  $\gamma_2$ ; assim, será pelo conjunto de núcleos com spins alinhados e portanto anisotrópica. A vida média deste nível intermediário deverá ser  $< 10^{-10}$  segundos para que a população dos subníveis magnéticos não sofra mudanças, ou que a forma da amostra utilizada não traga a presença de campos extranucleares que possam vir a perturbar a orientação dos spins.

A técnica de correlação angular gama-gama consiste em medir o número de coincidências verdadeiras entre  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  emitidas sucessivamente em função do ângulo entre dois detectores. Para tal, é definida uma função que fornece o número de coincidências  $\gamma_1\gamma_2$  provenientes de um mesmo núcleo nas direções  $K_1$  e  $K_2$  dentro dos ângulos sólidos  $d\Omega_1$  e  $d\Omega_2$ . A figura II-2 mostra o esquema experimental que é utilizado para se obter as coincidências entre  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ . Entre os eixos dos dois detectores é definido um ângulo  $\theta$  onde estão contidos os ângulos sólidos  $d\Omega_1$  e  $d\Omega_2$ .

O esquema permite detectar  $\gamma_1$  na direção  $K_1$  dentro do ângulo sólido  $d\Omega_1$  e  $\gamma_2$  na direção de  $K_2$  dentro do ângulo sólido  $d\Omega_2$ , como função do ângulo  $\theta$ . Essa distribuição angular pode ser representada pela função correlação angular gama-gama dada por:

$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos\theta) \quad \text{II-1}$$

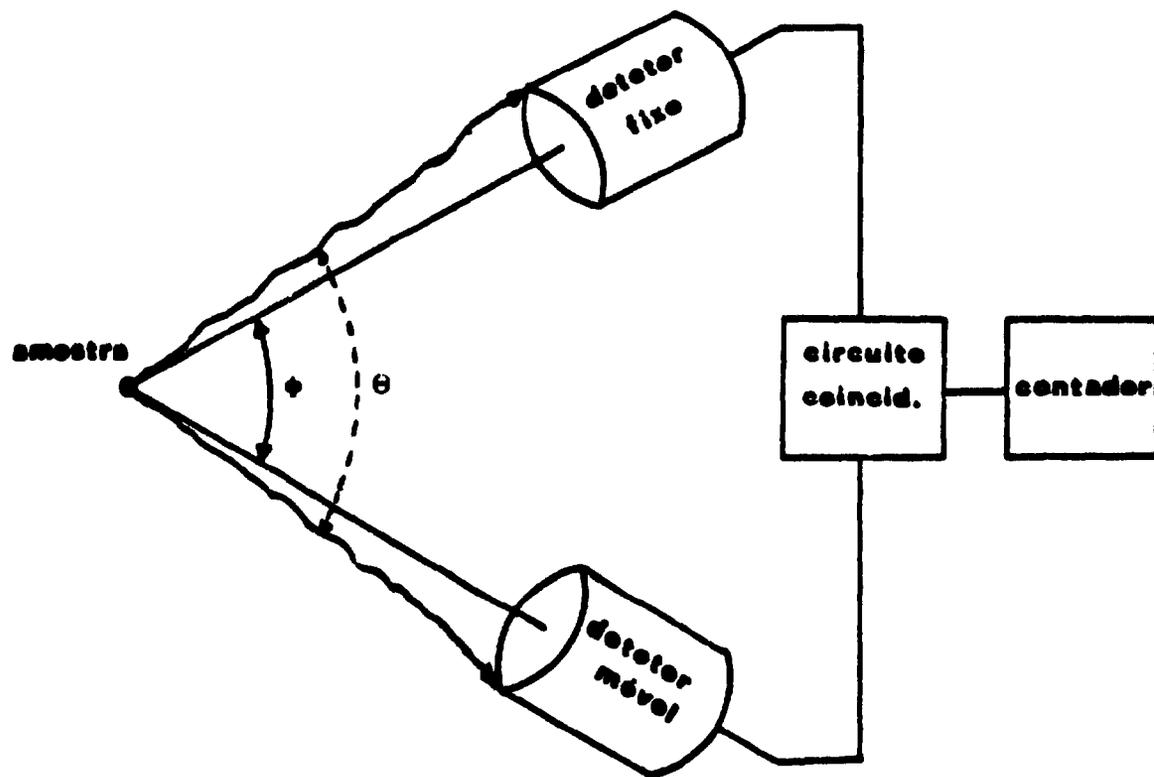


Figura II-2: Esquema para medidas de correlação angular direcional

onde:

$k$  é par e  $0 < k < \text{Min}(2I_1, 2L_1, 2L_2)$ ;

$P_k(\cos\theta)$  polinômio de Legendre de ordem  $k$ ;

$A_{kk}$  coeficientes de correlação angular gama-gama.

$$A_{kk} = A_k(\gamma_1) A_k(\gamma_2) \quad \text{II-2}$$

onde:  $A_k(\gamma_1)$  e  $A_k(\gamma_2)$  dependem das multipolaridades  $(L_1, L'_1)$  e  $(L_2, L'_2)$  das transições  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , respectivamente e dos spins  $(I_1, I)$  e  $(I, I')$  dos respectivos níveis de energia, onde  $L_n' = L_n + 1$  sendo  $n = 1, 2$ .

os coeficientes  $A_k(\gamma_n)$  são dados por:

$$A_k(\gamma_1) = \frac{F_k(II_1 L_1 L'_1) + (-)^{L_1 - L'_1} 2\delta_1 F_k(II_1 L_1 L'_1) + \delta_1^2 F_k(II_1 L'_1 L'_1)}{1 + \delta_1^2} \quad \text{II-2a}$$

$$A_k(\gamma_2) = \frac{F_k(II_2 L_2 L'_2) + 2\delta_2 F_k(II_2 L_2 L'_2) + \delta_2^2 F_k(II_2 L'_2 L'_2)}{1 + \delta_2^2} \quad \text{II-2b}$$

$F_k$  são os coeficientes de Ferentz Rosenzweig estando tabelados na referência (18) e são explicitamente definidos por:

$$F_k(LL'II') = (-)^{(I' + I - 1)} \left[ (2L+1)(2L'+1)(2I+1)(2K+1) \right]^{1/2} \times$$

$$\begin{pmatrix} L & L' & K \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & L' & K \\ I' & I' & I \end{pmatrix} \quad \text{II-3}$$

onde  $\begin{pmatrix} L & L' & K \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix}$  e  $\begin{pmatrix} L & L' & K \\ I' & I' & I \end{pmatrix}$  são respectivamente os coeficientes

3-j e 6-j de Wigner.

Os  $\delta_n$  ( $n=1,2$ ) são as razões de mistura multipolar das transições gama envolvidas e são definidas por:

$$\delta_n = \frac{\langle f || T_{L_n}^{<\sigma'\rangle} || i \rangle / (2L_n' + 1)^{1/2}}{\langle f || T_{L_n}^{<\sigma\rangle} || i \rangle / (2L_n + 1)^{1/2}} \quad \text{II-4}$$

onde:

$\langle I_f || T_{L_n}^{<\sigma\rangle} || I_i \rangle$  - são os elementos de matriz reduzidos, para as transições gama, de um estado inicial  $I_i$  para o estado final  $I_f$ .

$T_L^{<\sigma'\rangle}$  - operadores de interação multipolar;

$L_n$  e  $L_n' = L_n + 1$  - multipolaridades predominantes das transições  $\gamma_n$ ;

$\langle \sigma \rangle = E$  e  $\langle \sigma' \rangle = M$  - indicam interações elétricas ou magnéticas.

De uma maneira geral, dois coeficientes são necessários para descrever a função correlação angular gama-gama, e além disso, costuma-se normalizar a expressão II-1 em relação  $A_{00}$ , obtendo-se:

$$W(\theta) = 1 + A_{22} P_2(\cos\theta) + A_{44} P_4(\cos\theta) \quad \text{II-4}$$

Através da correlação angular não perturbada é possível obter informações sobre spins dos níveis nucleares, razão

de mistura multipolar das transições envolvidas e prever a paridade relativa dos estados nucleares envolvidos.

### c-) CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA PERTURBADA

No caso anterior foi considerada a situação em que a vida média do nível intermediário é "pequena" e que os núcleos no estado excitado não sintam a presença de campos extranucleares. Porém, em situações onde a vida média do nível intermediário é suficientemente longa, de forma que a presença de campos magnéticos ou elétricos (de origem atômica ou molecular), ou campos externos interagem com os momentos nucleares, ocasionando uma precessão do spin do nível intermediário em torno deste campo durante a sua existência. Essas perturbações estáticas ou não, podem ser elétricas ou magnéticas.

Devido à presença dessas perturbações, a correlação angular normal dos raios gama é alterada, uma vez que ocorre uma mudança na população dos sub-estados magnéticos durante a permanência do núcleo no nível intermediário. Essa mudança pode ser definida através de um operador unitário  $\Lambda(t)$  que descreve a mudança na população dos sub-estados magnéticos por:

$$\Lambda(t) |m_a\rangle = \sum_{m_b} \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle |m_b\rangle \quad \text{II-8}$$

A expansão dos coeficientes são os elementos de matriz do operador evolução temporal  $\Lambda(t)$  na representação  $m$ . Este operador satisfaz a equação de Schrödinger,

$$\frac{\partial \Lambda(t)}{\partial t} = - \frac{iH\Lambda(t)}{\hbar} \quad \text{II-7}$$

e como o interesse está voltado para casos em que a hamiltoniana H seja constante no tempo (interação estática), têm-se para a expressão II-7 a seguinte solução:

$$A(t) = \exp(-i/\hbar Ht) \quad \text{II-8}$$

Diante de tais considerações escrevemos a função correlação angular gama-gama perturbada da seguinte forma<sup>19</sup>:

$$W(K_1, K_2, t) = \sum_{m_f, m_i} \sum_{m_a, m_b} \sum_{m'_a, m'_b} \langle m_f | H_2 | m_b \rangle \langle m_b | A(t) | m_a \rangle \langle m_a | H_1 | m_i \rangle \times \\ \langle m_f | H_2 | m'_b \rangle^* \langle m_b | A(t) | m'_a \rangle^* \langle m'_a | H_1 | m_i \rangle^* \quad \text{II-9}$$

onde m é o número quântico magnético. Trocando os elementos de matriz  $\langle m' | H_i | m \rangle$  e executando a somatória sobre  $m_i$  e  $m_f$  respectivamente, restringindo somente para a direção de correlação, obtemos a seguinte expressão para correlação angular gama-gama perturbada:

$$W(K_1, K_2, t) = \sum_{k_1, k_2}^{N_1, N_2} A_{k_1}(\gamma_1) A_{k_2}(\gamma_2) G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t) \left[ (2k_1 + 1)(2k_2 + 1) \right]^{-1/2} \times \\ Y_{k_1}^{N_1}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2) \quad \text{II-10}$$

onde os argumentos  $\theta$  e  $\phi$  dos harmônicos esféricos se referem à direção de observação da radiação em relação ao eixo de quantização z e definimos o fator de perturbação  $G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t)$  que traz informações

sobre as perturbações sentidas pelo núcleo no estado intermediário dado por <sup>10</sup>:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} \left[ (2k_1 + 1)(2k_2 + 1) \right]^{1/2} \begin{Bmatrix} I & I & k_1 \\ m_a & -m_a & N_1 \end{Bmatrix} \times \\ \begin{Bmatrix} I & I & k_2 \\ m_b & -m_b & N_2 \end{Bmatrix} \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_b' | \Lambda(t) | m_a' \rangle^* \quad \text{II-11}$$

onde:

$$\begin{Bmatrix} I & I & k \\ m & -m & N \end{Bmatrix} - \text{coeficientes 3-j de Wigner.}$$

Tomando o caso em que a perturbação sentida seja invariável à uma rotação, o fator de perturbação pode ser escrito como:

$$G_{kk}^{N_1 N_2}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^k G_{kk}^{NN}(t) \quad \text{II-12}$$

onde  $\alpha, \beta, \gamma$  são ângulos de Euler e são independentes de  $N_1$  e  $N_2$ . Utilizando-se o teorema de adição dos harmônicos esféricos na equação II-10, temos a função correlação angular gama-gama perturbada dada por:

$$W(\theta, t) = \sum_k A_k(\gamma_1) A_k(\gamma_2) G_{kk}(t) P_k(\cos\theta) \quad \text{II-13}$$

Pela expressão II-13 verifica-se que a presença de perturbações não altera a forma da função correlação angular gama-gama, ela simplesmente adquire um termo de atenuação dado por  $G_{kk}(t)$ .

#### d-) INTERAÇÕES DE QUADRUPOLO ELÉTRICO ESTÁTICAS

Se tivermos um ambiente onde ocorra a interação do momento de quadrupolo elétrico  $Q$  do núcleo no estado intermediário com spin  $I$  com o Gradiente de Campo Elétrico (GCE), poderemos ter a presença de perturbações quadrupolares estáticas.

A hamiltoniana que descreve a interação do gradiente de campo eletrostático com o momento de quadrupolo elétrico é dada por<sup>10</sup>:

$$H_Q = \frac{e}{9} \pi \sum_q (-1)^q T_q^{(2)} V_{-q}^{(2)} \quad \text{II-14}$$

onde  $T_q^{(2)}$  é o operador tensorial de segunda ordem do momento de quadrupolo elétrico com componentes:

$$T_q^{(2)} = \sum_p e_p r_p^2 Y_q^2(\theta_p, \phi_p) \quad \text{II-15}$$

onde  $e_p$  são cargas nucleares distribuídas no núcleo nas posições  $(r_p, \theta_p, \phi_p)$  e  $V^{(2)}$  é o operador tensorial do gradiente de campo elétrico clássico.

Se o campo eletrostático causado por cargas pontuais  $e_c$  (íons numa rede cristalina que não apresentam estrutura cúbica) nas posições  $(r_c, \theta_c, \phi_c)$  em relação ao centro do núcleo, a

componente do tensor de campo elétrico  $V^{(2)}$  é dada por:

$$V_c^{(2)} = \sum_c \frac{q_c}{r_c^3} Y_2^c(\theta_c, \phi_c) \quad \text{II-16}$$

ou em termos das coordenadas cartesianas  $(x, y, z)$  de tal forma que os elementos de matriz não diagonais se anulam, temos então:

$$V_c^{(2)} = \frac{1}{4} \left( \frac{5}{\pi} \right)^{1/2} V_{zz}$$

$$V_{\pm 1}^{(2)} = 0 \quad \text{II-17}$$

$$V_{\pm 2}^{(2)} = \frac{1}{4} \left( \frac{5}{8\pi} \right)^{1/2} \eta V_{zz}$$

onde  $\eta$  é o parâmetro de assimetria do campo elétrico dado por:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad \text{II-18}$$

Essa escolha de eixos é feita de tal forma que  $|V_{xx}| < |V_{yy}| < |V_{zz}|$ . A restrição de  $\eta$  variando  $0 < \eta < 1$  se deve ao fato dos elementos de matriz da diagonal principal obedecerem à equação de Poisson:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad \text{II-19}$$

As componentes do tensor de gradiente de campo elétrico  $V^{(2)}$  são determinadas por dois parâmetros  $V_{zz}$  e  $\eta$ . Se o campo for axialmente simétrico em relação ao eixo  $z$ ,  $\eta=0$ , o tensor

$V^{(2)}$  é dado por  $V_{zz}$ .

Os elementos de matriz de interação quadrupolar podem ser escritos por:

$$\langle IM | H_Q | IM \rangle = E_m = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQV_{zz} \quad \text{II-20}$$

É conveniente introduzir a frequência quadrupolar  $\omega_Q$  pela definição:

$$\omega_Q = - \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad \text{II-21}$$

Na situação onde  $\eta=0$  os autovalores da energia  $E_m$  são dados diretamente pelo hamiltoniano  $H_Q$  apresentando dupla degenerescência.

Para spin  $5/2$  do nível intermediário, que é o caso do nosso trabalho, a interação quadrupolar divide este nível em três subníveis, cujas energias dependerão da frequência quadrupolar  $\omega_Q$  e do parâmetro  $\eta$ . As frequências de transição entre os três subníveis para uma amostra policristalina podem ser obtidas tratando a correlação angular gama-gama perturbada na forma da equação II-13, onde o fator de atenuação  $G_{kk}(t)$  para um sistema que apresenta interações quadrupolares com gradiente de campo elétrico axialmente simétrico é dado por:

$$G_{kk}(t) = \sum_{m, m'} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m' & -m & p \end{pmatrix}^2 \exp\left[-3i \left[m^2 - m'^2\right] \omega_Q t\right] \quad \text{II-22}$$

onde a somatória sobre  $m$  e  $m'$  incluem somente termos que satisfazem a condição  $|m^2 - m'^2| = n$  para  $I$  inteiro, e  $1/2|m^2 - m'^2| = n$  para  $I$  semi-inteiro.

A frequência de quadrupolo elétrica obtida pela equação II-21, onde  $V_{zz}$  é o gradiente de campo eletrostático axialmente simétrico num microcristal, pode ser reescrita da seguinte forma:

$$G_{kk}(t) = \sum_n S_{kn} \cos(n\omega_0 t) \quad \text{II-23}$$

com

$$S_{kn} = \sum_{m, m'} \left[ \begin{matrix} I & I & k \\ m' & -m & -m' + m \end{matrix} \right]^2 \quad \text{II-24}$$

Reescrevendo a equação II-23 numa forma mais conveniente para  $I=5/2$  temos:

$$G_{kk}(t) = \sigma_{k0} + \sigma_{k1} \cos\omega_1 t + \sigma_{k2} \cos\omega_2 t + \sigma_{k3} \cos\omega_3 t \quad \text{II-25}$$

onde os coeficientes  $\sigma_{ki}$  são funções de  $\eta$ , estando tabelados na referência (20).

Da expressão II-25 obtém-se, entre outros parâmetros,  $\omega_1$  que é a frequência de transição de menor energia,  $\eta$ , e a distribuição de  $\omega_1$ . A partir destes valores é possível obter a frequência angular elétrica  $\omega_0$  como função de  $\omega_1$  e  $\eta$ . Para  $\eta = 0$  temos  $\omega_0 = \omega_1$ . A frequência quadrupolar  $\omega_0$  para spin semi-inteiro é dada pela relação:

$$\omega_0 = \frac{\omega_1}{6} \quad \text{II-26}$$

Com o auxílio da equação II-21 obtém-se o valor do

produto  $Q \cdot V_{zz}$ . Do conhecimento prévio de  $Q$  calcula-se o valor de  $V_{zz}$ , que juntamente com o valor de  $\eta$ , leva à determinação do tensor gradiente de campo elétrico.

### e-) INTERAÇÕES MAGNÉTICAS ESTÁTICAS

O hamiltoniano que descreve a interação do momento de dipolo magnético nuclear com o campo magnético de mesma direção do eixo de quantização  $z$  é<sup>19</sup>:

$$H = -\mu \cdot B = -\mu_z B \quad \text{II-27}$$

onde  $\mu = \gamma I$  é o operador de momento de dipolo magnético. Na representação  $m$  dos elementos de matriz têm-se:

$$\langle Im | H | Im' \rangle = -B \langle Im | \mu_z | Im' \rangle \quad \text{II-28}$$

considerando que a interação de  $H$  seja diagonal, os autovalores de energia do elemento de matriz são dados por:

$$E_m = \langle Im | H | Im \rangle = -B \frac{m}{[(2I + 1)(I + 1)]^{1/2}} \langle I || \mu || I \rangle \quad \text{II-29}$$

Utilizando-se a definição convencional do momento magnético:

$$\mu = \langle II | \mu_z | II \rangle = \frac{I}{[(2I + 1)(I + 1)]^{1/2}} \langle I || \mu || I \rangle \quad \text{II-30}$$

das equações II-29 e II-30 obtêm-se o autovalor de energia na forma mais conhecida:

$$E_m = - \frac{B\mu_m}{I} \quad \text{II-31}$$

Definindo a frequência de Larmor  $\omega_L$  como sendo a frequência de precessão do spin do nível intermediário em torno do campo magnético por:

$$\omega_L = \frac{E_{m+1} - E_m}{h} = - \frac{B\mu}{hI} = -g\mu_N \left( \frac{B}{h} \right) \quad \text{II-32}$$

onde  $g$  é o fator giromagnético do nível intermediário e  $\mu_N$  o magneton nuclear ( $\mu_N = 5.05 \times 10^{-24}$  ergs/gauss).

Com essa definição o fator de perturbação  $G_{k_1 k_2}^{NN}(t)$  da equação II-11 fazendo-se de uma maneira bem compacta, através do uso de 3-j símbolo:

$$G_{k_1 k_2}^{NN}(t) = e^{-iN\omega_L t} \delta_{k_1 k_2} \quad \text{II-33}$$

Diante de todas essas considerações, verifica-se que a presença de campos magnéticos ou elétricos altera a correlação angular normal dos raios gama; sendo assim, a equação II-13 pode ser reescrita numa forma mais simples:

$$W(\theta) = \sum_{k=0}^{k_{\max}} A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos\theta) \quad \text{II-34}$$

com  $A_{kk} G_{kk}(t) = A_{kk}(t)$ .

Considerando o caso em que a amostra policristalina não está polarizada pela aplicação de campo magnético externo, situação em que os domínios magnéticos estão orientados aleatoriamente, o fator de perturbação da expressão II-34 pode ser escrito como <sup>19</sup>.

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{(2k+1)} \sum_{N=-k}^N \cos(N\omega_L t) = \frac{1}{2k+1} \left[ 1 + 2 \sum_{N=1}^k \cos(N\omega_L t) \right] \quad \text{II-35}$$

onde  $\omega_L$  é a frequência de precessão do spin nuclear do nível intermediário dada pela equação II-32.

Determinando-se experimentalmente  $A_{22}(t)$ , e tendo este um período  $T = 2\pi/\omega_L$ , pode-se determinar o valor da frequência  $\omega_L$  experimentalmente. A figura II-3 mostra a curva teórica de  $G_{22}(t)$  obtida a partir da equação II-35.

A determinação da frequência de Larmor ( $\omega_L$ ) experimentalmente permite pela equação II-32, relacioná-la com o campo magnético  $B$  ou com o momento magnético  $\mu$ , uma vez que conhecendo-se um deles é possível determinar o outro.

Considerando agora o caso em que se aplica um campo magnético externo sobre a amostra policristalina, e que o campo magnético tenha intensidade suficiente para promover o alinhamento dos domínios magnéticos em relação a este campo e que o mesmo seja perpendicular ao plano de detecção dos raios gama, a função correlação angular gama-gama perturbada passa a ser escrita da seguinte forma:

$$W(\theta, t, B) = 1 + \sum_{k=2}^{k_{\max}} b_k \cos[k(\theta - \omega_L t)] \quad \text{II-36}$$

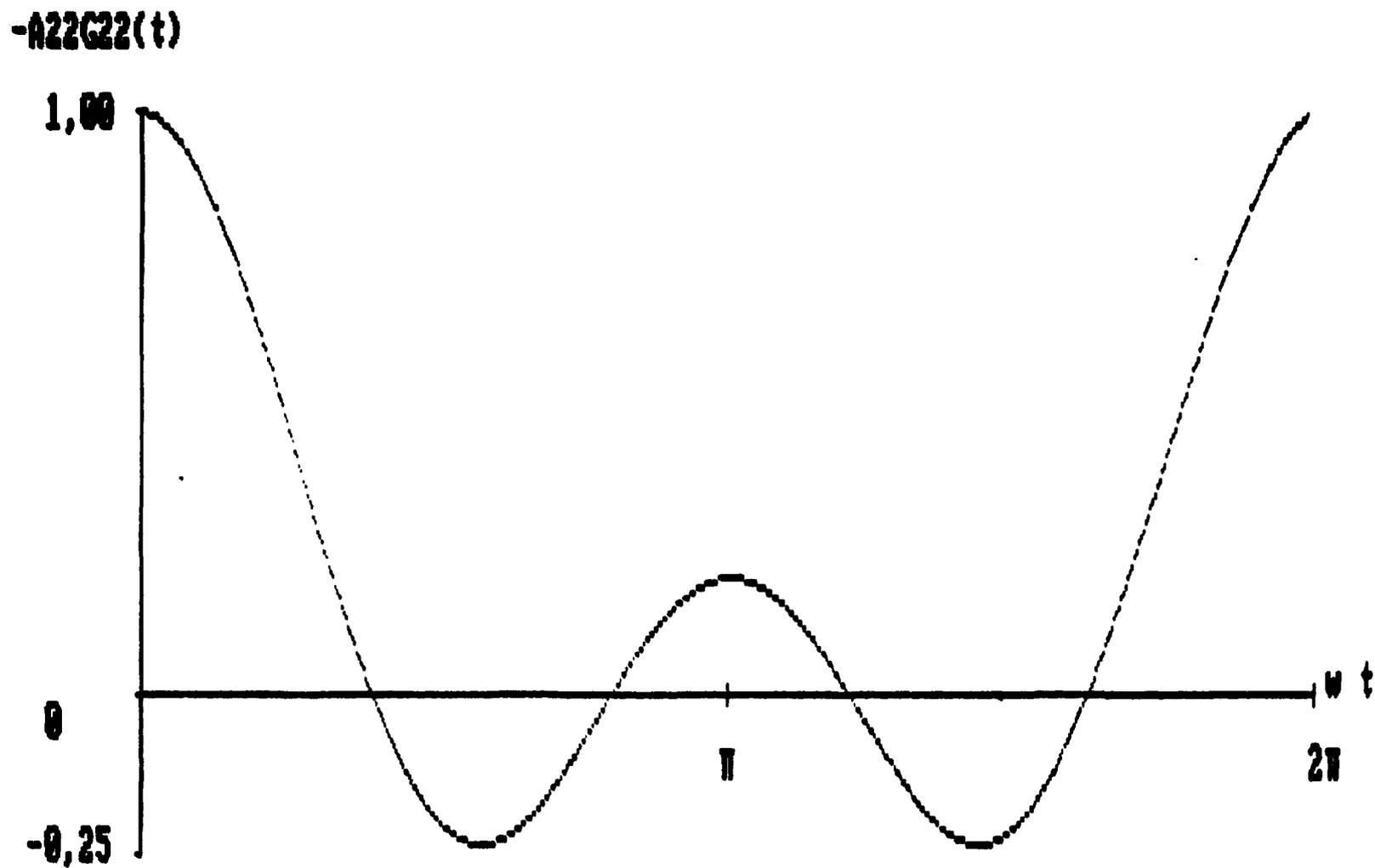


Figura II-3 : Curva teórica de  $A_{22}G_{22}(t)$ .

onde  $\theta$  é o ângulo entre os eixos dos detectores, e para  $k_{\max} = 4$  tem-se<sup>10</sup>:

$$b_2 = \frac{\frac{3}{4}A_{22} + \frac{5}{16}A_{44}}{1 + \frac{1}{4}A_{22} + \frac{9}{64}A_{44}} \quad \text{II-37}$$

$$b_4 = \frac{\frac{35}{64}A_{44}}{1 + \frac{1}{4}A_{22} + \frac{9}{64}A_{44}} \quad \text{II-38}$$

Através da expressão II-36 define-se a razão  $R(t)$  da taxa de contagem, envolvendo coincidências entre duas radiações gama da cascata, aplicando um campo magnético externo perpendicularmente ao plano de detecção dos raios gama para cima (+) e para baixo (-):

$$R(\theta, t, \pm B) = 2 \frac{[W(\theta, t, +B) - W(\theta, t, -B)]}{[W(\theta, t, +B) + W(\theta, t, -B)]} \quad \text{II-39}$$

Para casos em que  $k_{\max} = 2$  e ângulo  $\theta = 135^\circ$  entre os detectores a razão  $R(t)$  poderá ser expressa por:

$$R(t) = -2b_2 \sin(2\omega_L t) \quad \text{II-40}$$

O período da curva (equação II-40) é dado por  $T = \pi/\omega_L$ , representado pela figura II-4.

Ao se polarizar a amostra, a frequência obtida é o dobro quando comparada com a que foi obtida sem a aplicação de campo magnético externo. Isto é observado porque devido ao alinhamento dos spins o padrão de correlação angular se repete ao

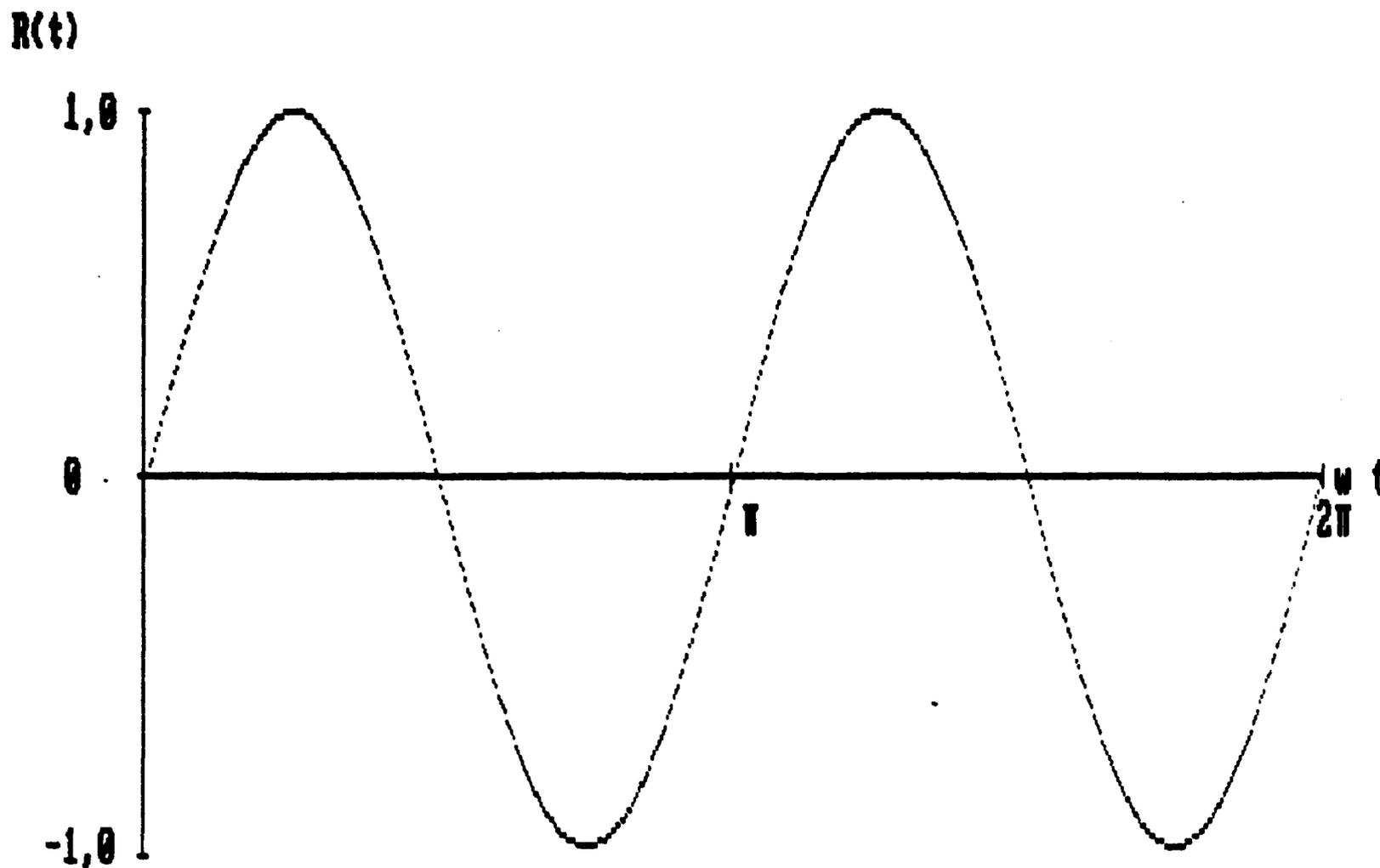


Figura II-4 : Curva teórica de  $R(t)$ .

atingir  $180^\circ$ . No caso em que não ocorre polarização, não existe um único domínio magnético, e para que o padrão da correlação angular se repita, é necessário que ocorra uma precessão de  $360^\circ$  no sistema.

Utilizando a polarização sobre a amostra, além de conhecer a magnitude do CHM é possível determinar o seu sinal. Isto é possível pelo fato de  $R(t)$  ter dependência com a função  $\text{sen}(2\omega_L t)$  e não com a função  $\text{cos}(N\omega_L t)$ . Se tomarmos o limite quando  $t$  tende a zero ( $t \rightarrow 0$ ), é possível aproximar  $\text{sen}(2\omega_L t)$  para  $2\omega_L t$ ; então a equação II-40 fica:

$$R(135^\circ, t) = -4b_2 \omega_L t \quad \text{II-41}$$

Se o sinal de  $R(135^\circ, t, \pm B)$  obtido na expressão II-39 tiver sinal contrário aos coeficientes  $b_2$  da equação II-37, pela equação II-41 teremos um valor positivo para a frequência de Larmor. Substituindo esse valor positivo na expressão II-32, obtêm-se um valor negativo para o campo magnético, desde que o valor do fator  $g$  seja positivo. De modo análogo, se o sinal de  $R(135^\circ, t, \pm B)$  for o mesmo de  $b_2$ , então teremos um valor negativo para a frequência e conseqüentemente campo positivo.

## CAPÍTULO III

### ARRANJO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### a-) EQUIPAMENTOS

##### ESPECTRÔMETRO AUTOMÁTICO DE CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA

Para as medidas de correlação angular gama-gama utilizou-se um espectrômetro automático. O espectrômetro consiste de três detectores de NaI(Tl), um fixo com cristal de dimensões 2" x 2" e os outros dois móveis; formando entre si um ângulo de 90° com cristais de 2" x 1 $\frac{3}{4}$ ". O detector fixo é acoplado a uma fotomultiplicadora RCA 8850, e os dois detectores móveis acoplados a fotomultiplicadoras RCA 8575.

Os detectores são protegidos por colimadores cônicos de chumbo, com abertura de 2,5 cm de diâmetro, para suprimir a detecção de fótons espalhados.

A figura III-1 mostra um esquema do espectrômetro automático de correlação angular gama-gama. O detector fixo (2) é apoiado sobre uma mesa circular de aço fixa (1), enquanto que os dois detectores móveis (4) determinam ângulos previamente escolhidos em relação ao detector fixo por meio de chaves de parada (3). Essas chaves de parada são usadas também para acionar microchaves que selecionam diferentes segmentos da memória do multicanal onde são acumulados os espectros de coincidências gama-gama atrasadas. Através de um "preset time" seleciona-se o tempo de contagem das coincidências gama-gama. Após o término do tempo pressetado, a unidade de controle (5) envia um sinal para "scaler gate" (6) que comanda a parada de todo conjunto de "scalers", os quais armazenam as contagens simples de cada

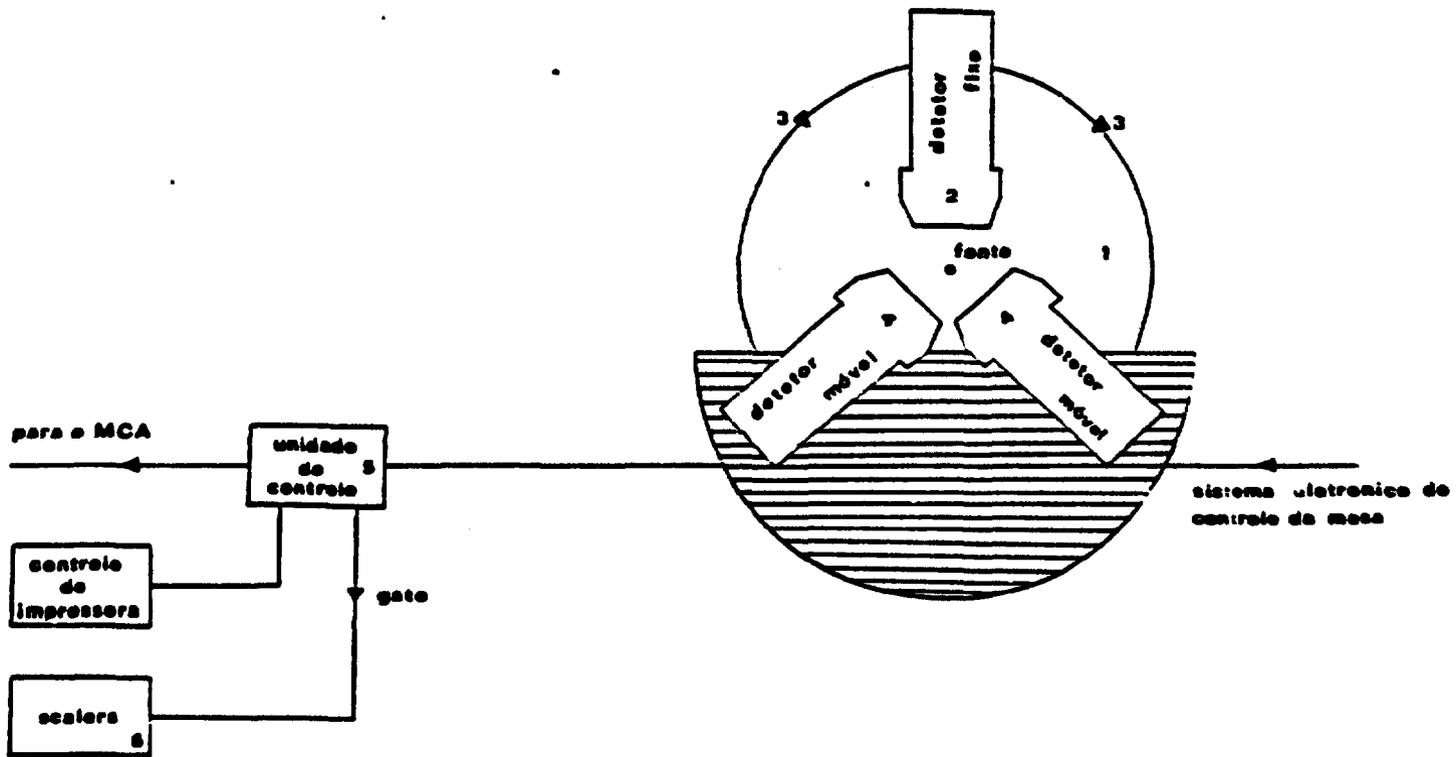


Figura III-1 : Esquema indicativo da mesa de correlação angular gama-gama

detector. Essas contagens são transmitidas a uma impressora. Um outro sinal enviado pela unidade de controle (5) aciona a mesa automática de correlação angular gama-gama para que ocorra a mudança de ângulo e mudança nos segmentos da memória do multicanal<sup>24</sup>. O número de ciclos de operação é feito por um "preset count". As informações contidas nas memórias do multicanal são transferidas e armazenadas em diskettes.

Para medidas efetuadas à temperatura ambiente, a amostra é colocada em um porta amostra de lucite preso sobre um pino no centro da mesa. O pino central gira com uma velocidade de ~ 2 rpm, a fim de diminuir efeitos de descentralização da amostra.

O detector junto com as fotomultiplicadoras é acoplado a divisores de tensão (Ortec modelo 265), sendo aplicado uma tensão negativa de  $\pm 2800$  V. As bases das fotomultiplicadoras apresentam duas saídas: uma do dinodo que traz informações sobre energia e a outra do ânodo que traz informações sobre tempo. O tratamento do pulso linear (saída do dinodo) inicialmente é pré-amplificado através de um pré-amplificador (Ortec modelo 113), em seguida é amplificado por um amplificador (Ortec modelo 450) para o detector fixo, e para os detectores móveis amplificadores (Ortec modelo 451), para formar pulsos com boa característica de tempo. O pulso bipolar de amplificador é injetado em um estabilizador analógico (Camberra modelo 1520) a fim de se compensar eventuais variações no ganho do amplificador. Em seguida, este pulso vai para um analisador monocanal (TSCA, Ortec modelo 551) que seleciona regiões de interesse no espectro de energia. O pulso proveniente de analisador monocanal alimenta uma unidade de coincidências lenta (Ortec modelo 409). Como foram utilizados três detectores (um para pulsos de "start" e dois para "stop") em nossas medidas foi utilizado um multiplexador de dois canais (fabricação IPEN) para processar dois conjuntos de espectros e armazená-los em diferentes memórias do analisador multicanal. O analisador multicanal (Ortec modelo 6240B) de 4096 canais foi utilizado com quatro segmentos de 1024 canais.

A análise em tempo é feita utilizando-se pulsos

rápidos provenientes do ânodo, que são enviados a amplificadores rápidos (Ortec modelo Quad Amplifier EGG AN 201/N) e analisados em um discriminador diferencial (Ortec modelo EGG TD101/N) no modo "ungated" LLT (Lower Level Timing: determinação de tempo através do nível inferior). Este discriminador fornece um pulso lógico relacionado à informação de tempo; os pulsos lógicos da linha do detector fixo, que corresponde ao primeiro raio gama da cascata (start) e da linha do detector móvel, que corresponde ao segundo raio gama da cascata (stop). Estes dois pulsos são injetados em um conversor de tempo em amplitude (TPHC, Ortec modelo 437A), usando um "range" de 0,2  $\mu$ s e uma amplitude de 10 V. Os pulsos provenientes da linha de "stop", antes de serem enviados no TPHC, passam por uma caixa de "delay" (Ortec modelo EGG DB463), onde são colocados atrasos de tempo conhecidos.

O interesse consiste em saber a diferença de tempo de detecção das emissões  $\gamma_1$  em relação a  $\gamma_2$ . O conversor de tempo em amplitude transforma as diferenças de tempo entre a emissão proveniente dos canais de "start" relativo a  $\gamma_1$  e "stop" relativo a  $\gamma_2$  em um novo pulso cuja amplitude é proporcional a esta diferença de tempo. Estes pulsos são analisados com auxílio do analisador multicanal juntamente com o pulso de coincidências. O espectro obtido no multicanal corresponde ao espectro de coincidências gama-gama atrasadas. A figura III-2 ilustra o esquema do sistema eletrônico empregado.

#### FORNO DE ARCO

Foi desenvolvido e construído pelo Laboratório de Correlação Angular perturbada (LCAP) um forno de arco que é destinado ao preparo de amostras metálicas. A figura III-3 mostra um esquema do forno de arco.

O cadinho e o porta-eletrodo são refrigerados por água (b). O eletrodo é uma ponta de tungstênio (e), que é colocada no porta-eletrodo. O conjunto cadinho mais eletrodo são envolvidos

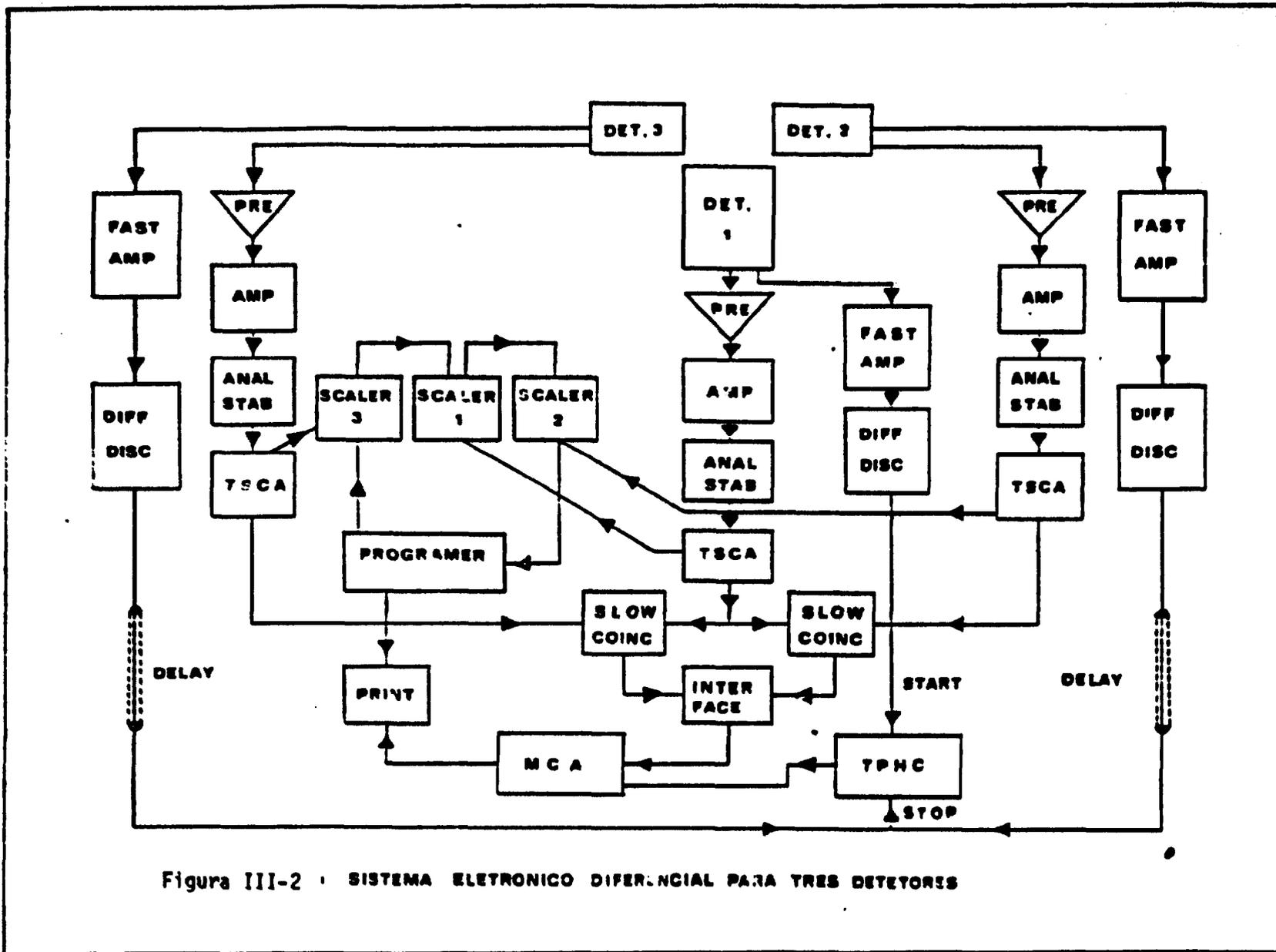


Figura III-2 : SISTEMA ELETRONICO DIFERENCIAL PARA TRES DETEORES

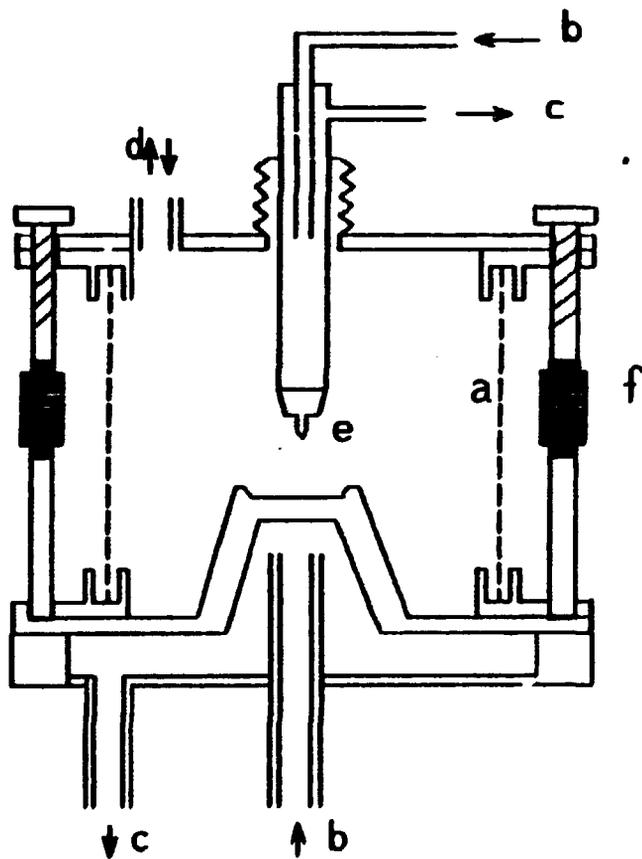


Figura III-3 : Esquema do forno de arco.

- |                     |                                     |
|---------------------|-------------------------------------|
| a-) camera de vidro | d-) para vacuo e entrada de argonio |
| b-) entrada de agua | e-) eletrodo de tungstenio          |
| c-) saida de agua   | f-) isolante de porcelana           |

por uma câmara de vidro pirex (a). A base inferior é isolada da flange superior por meio de parafusos com porcelana. Na flange superior se localiza uma válvula (d) que torna possível fazer vácuo na câmara ou injetar gás inerte.

### SISTEMAS PARA MEDIDAS À BAIXA TEMPERATURA

Para medidas à baixa temperatura o laboratório dispõe de dois sistemas. Um deles consiste de um criostato (garrafa térmica) com capacidade de armazenar  $\approx 3$  litros de nitrogênio líquido durante  $\sim 28$  horas. A amostra é colocada em um porta-amostra de cobre preso a uma haste de madeira. Esta haste de madeira percorre longitudinalmente todo criostato. O conjunto porta-amostra mais amostra fica mergulhado no nitrogênio líquido a uma distância de 7 cm dos detectores. O criostato é apoiado em um suporte que permite a centralização da amostra. A figura III-4 mostra o arranjo descrito.

Um outro arranjo consiste de um "dedo frio" utilizado para medidas em temperaturas intermediárias entre a temperatura ambiente e a do nitrogênio líquido. Este arranjo foi feito aproveitando o sistema de "dedo frio" e o criostato de nitrogênio líquido de um antigo detector semi-condutor Ge(Li) danificado. Para sua construção, foi feita uma adaptação que permitiu colocar um tubo de pirex. Internamente a este tubo é feito vácuo. A amostra é colocada em porta-amostra de cobre rosqueado a um suporte de alumínio. Todo conjunto é mergulhado num criostato contendo nitrogênio líquido. A medida da temperatura na amostra é feita por um termopar. O sistema possibilita obtenção de temperaturas de  $\approx 130$  K na amostra. O esquema do arranjo descrito está na figura III-5.

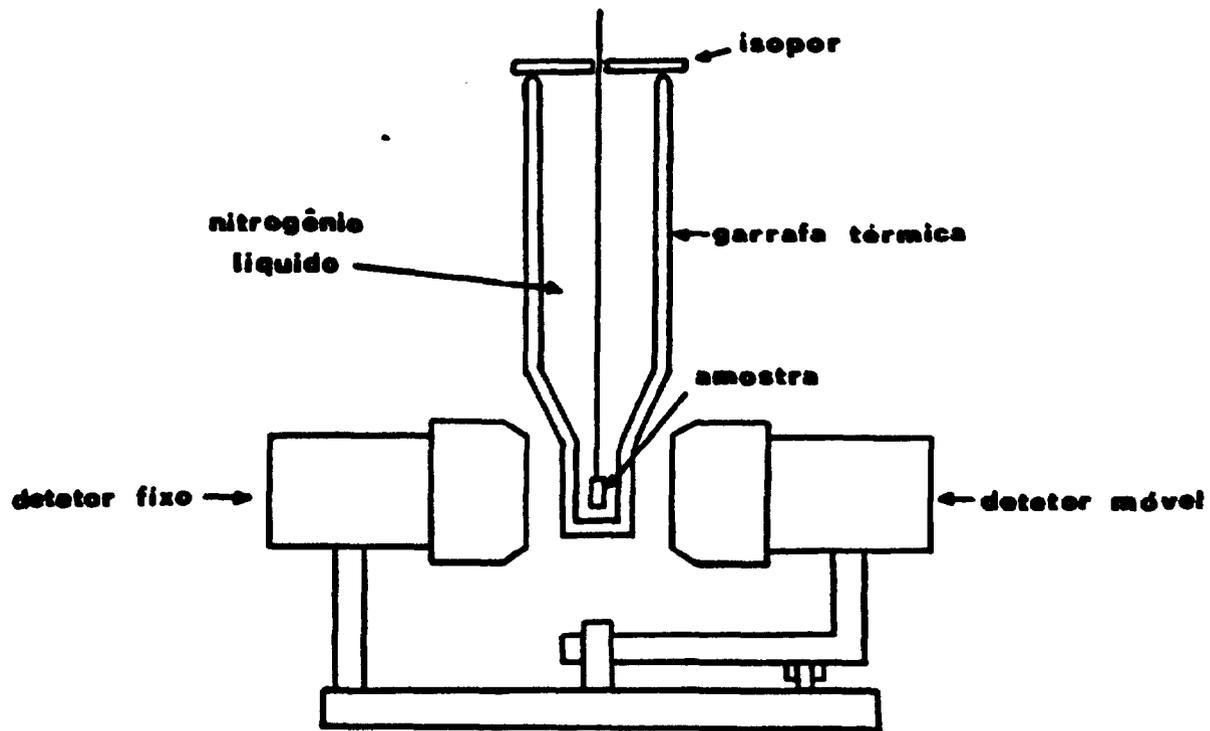


Figura III-4 : Criostato usado nas medidas a baixa temperatura.

## FORNO PARA MEDIDAS EM ALTAS TEMPERATURAS

Em muitos casos há necessidade de se efetuar medidas em altas temperaturas devido a temperatura de Curie ( $T_c$ ) das ligas ser acima da temperatura ambiente. Para tais medidas, dispõe-se de um forno (dedo quente) que consiste de um porta-amostra de cobre rosqueado em um suporte de cobre por onde passa uma resistência. Esse conjunto é envolvido por um tubo de pirex, onde é feito vácuo. O sistema é ligado a uma fonte de corrente variável, e o controle da temperatura na amostra é feito através de um termopar de "chromel-alumel". A figura III-6 mostra o arranjo descrito.

## ELETROIMÃ PARA POLARIZAR AMOSTRAS

Para determinar o sinal do CHM é necessário polarizar a amostra por meio de campo magnético externo. O laboratório dispõe de um eletroimã com circuito fechado onde as bobinas são refrigeradas por circulação de óleo. A distância entre os pólos é variável. A 10 mm de distância entre os pólos obtêm-se campos da ordem de 5 KGauss com  $\sim 5$  ampères de corrente. A construção do eletroimã é tal que o espalhamento do campo magnético é muito pequeno, o que permite o uso de fotomultiplicadoras na sua proximidade. A intensidade do campo é controlada através de uma fonte de corrente estabilizada. O arranjo descrito pode ser visto na figura III-7.

### b-) PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras das ligas  $Co_2VAl$  e  $Co_2NbAl$  foram preparadas com  $\approx 1$  grama de massa com componentes metálicos a 99,9% de pureza em proporções estequiométricas. Após a pesagem os componentes eram prensados a fim de se obter uma pastilha propiciando um melhor contato térmico no momento da fusão no forno

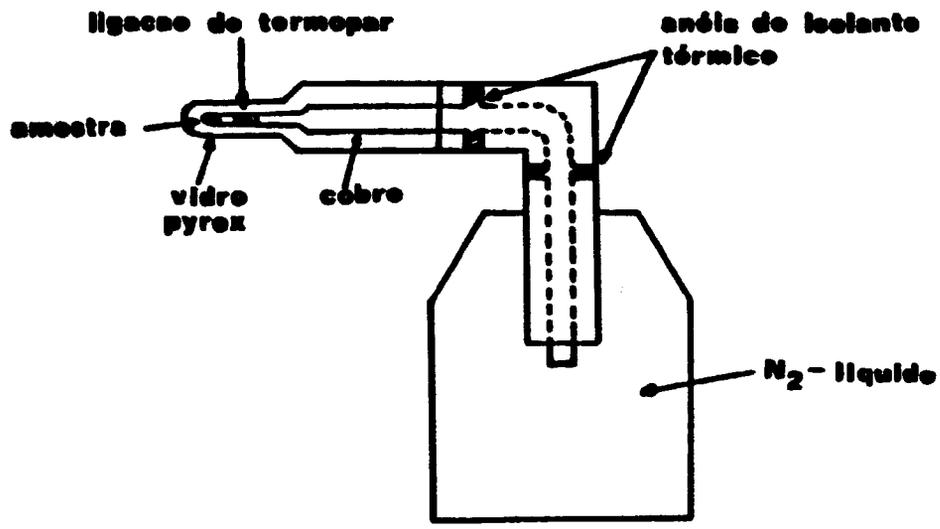


Figura III-5 : Dedo frio

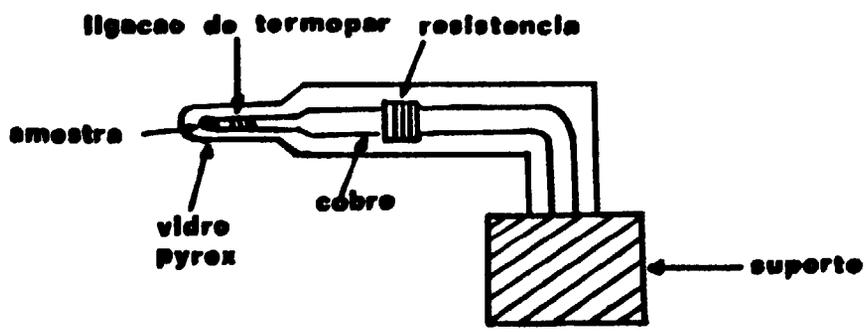


Figura III-6 : Dedo quente

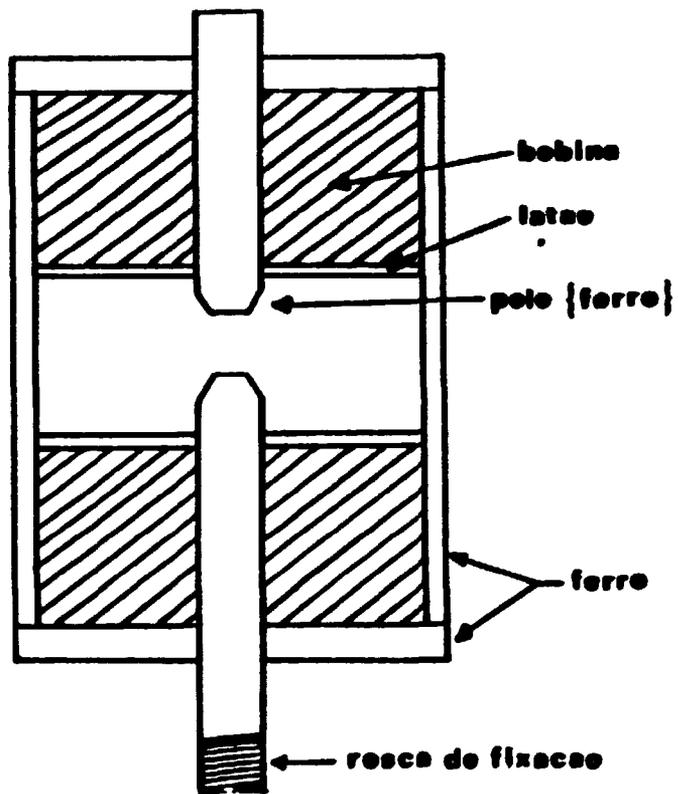


Figura III-7 : Eletroima refrigerado a óleo

de arco. Antes do início da fusão é feita uma limpeza no forno fazendo-se vácuo, em seguida injeta-se argônio e novamente se faz vácuo. Esse processo de limpeza elimina gases que possam se combinar por afinidade química com algum componente metálico da amostra.

Após a fusão no forno de arco, as amostras passam por diversos tratamentos térmicos:

**HOMOGENIZAÇÃO:** Aquecimento à uma temperatura previamente escolhida por um período de tempo definido, seguido de resfriamento lento.

**"QUENCHING":** Aquecimento à uma temperatura por um período de tempo previamente definido seguido de resfriamento rápido em água fria.

**"ANNEALING"** Aquecimento à uma temperatura fixa por um período de tempo seguido de resfriamento lento.

A homogenização tem a finalidade de propiciar uma migração dos átomos em um reagrupamento da estrutura cristalina. O aquecimento seguido de resfriamento rápido tem a finalidade de deixar a amostra com as mesmas características cristalográficas anteriores ao resfriamento; isso se deve à rápida taxa de resfriamento. O "Annealing" tem como função tirar as tensões que foram introduzidas na rede cristalina.

Os tratamentos térmicos descritos podem ser feitos em vácuo ou em atmosfera de gás inerte. Durante a tentativa de obter a estrutura característica das ligas de Heusler ( $L2_1$ ), os tratamentos térmicos empregados foram sempre acompanhados em atmosfera de gás inerte, no caso, argônio.

A técnica de correlação angular gama-gama perturbada necessita de um núcleo radioativo como ponta de prova, que por afinidade química, irá substituir átomos de um determinado sítio da liga onde se deseja estudar. Antes de fazer essa substituição,

devido à falta de informações no preparo das ligas de Heusler, foram preparadas diversas amostras até que se chegou a um padrão. Todas as amostras foram analisadas pela difração de raio-X para verificar a estrutura cristalina na fase  $L2_1$ . A tabela III-1 resume os tratamentos térmicos empregados.

Tabela III-1 : Tratamento Térmico Empregado

Liga	Homogenização (C°)	Tempo (h)	Anneling (C°)	Tempo (h)
$Co_2NbAl$	800	30	800	24
$Co_2VAl$	800	34	800	24

Após ter conseguido a caracterização da estrutura cristalina  $L2_1$  nas ligas, adotou-se o procedimento experimental da tabela III-1 para o preparo das amostras com a ponta de prova. As amostras das ligas  $Co_2YAl$ ,  $Y = Nb, V$  foram preparadas substituindo-se ~ 1% de átomos de Nb ou V por  $^{181}Hf$  radioativo obtido pela reação  $^{180}Hf(n, \gamma)^{181}Hf$  no reator IEA-R1.

O  $^{181}Hf$  ( $T_{1/2} = 42,5$  dias) é um emissor  $\beta^-$  que decai para estados excitados de  $^{181}Ta$ . Utilizou-se para as medidas de correlação angular gama-gama perturbada a cascata gama 133-492 Kev do  $^{181}Ta$ . O esquema simplificado de decaimento é mostrado na figura III-8 e o esquema completo pode ser encontrado na referência 22. Na figura III-9 é mostrado o espectro de energia do  $^{181}Ta$  obtido com o detector NaI(Tl).

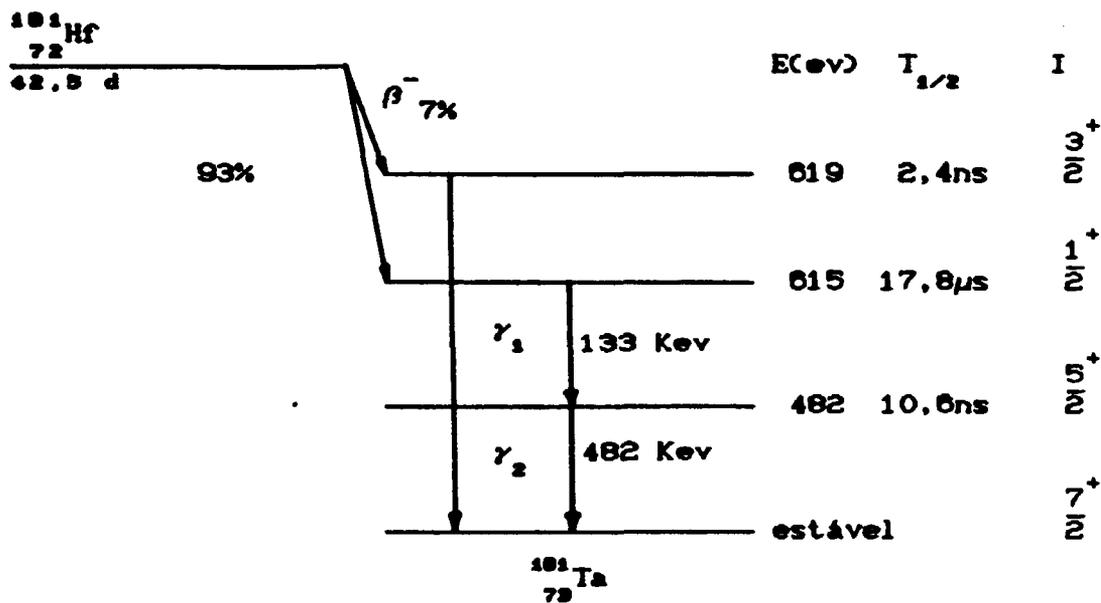


Figura III-8: Esquema simplificado de decaimento do  $^{181}\text{Hf}$ .

Para esta, cascata os coeficientes de correlação angular gama-gama não perturbada são muito bem conhecidos, apresentando os seguintes valores<sup>23,24,25</sup>.

$$A_{22} = - 0,282 \pm 0,006$$

$$A_{44} = - 0,065 \pm 0,003$$

### c-) MEDIDAS DE CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA PERTURBADA DIFERENCIAL

As medidas de correlação angular gama-gama perturbada diferencial (TDPAC) foram realizadas em três etapas:

c-1-) Medida na temperatura do nitrogênio líquido - 77 K;

c-2-) Medida acima da temperatura de Curie;

c-3-) Medida da amostra na presença de campo magnético externo.

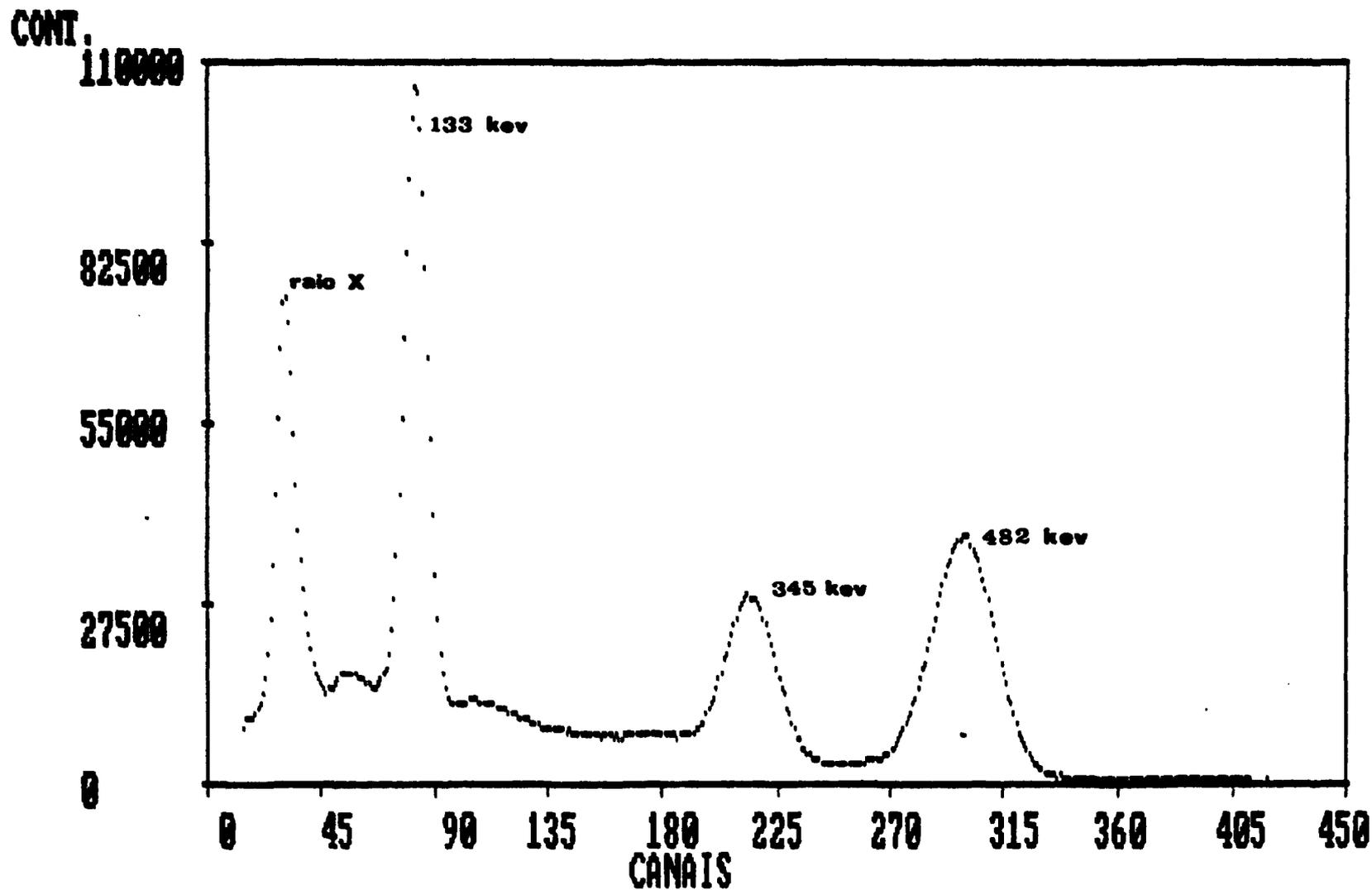


Figura III-9 : Espectro gama no decaimento do Hf 181 obtido com detector NaI(Tl)

### c-1-) MEDIDA NA TEMPERATURA DE 77 K

Para esta medida, utilizou-se o criostato (descrito anteriormente). O criostato era reabastecido com nitrogênio líquido em intervalos de ~ 20 horas. Para a tomada de dados, foi escolhido um intervalo de tempo de 360 minutos em que os detectores ficariam posicionados a  $90^\circ$  e  $180^\circ$  em relação ao detector fixo. Durante este intervalo de tempo, duas memórias do analisador multicanal acumulavam espectros de coincidências gama-gama para os dois pares de detectores. Ao terminar este intervalo, os dados subsequentes eram obtidos com os detectores posicionados a  $180^\circ$  e  $90^\circ$  em relação ao detector fixo, utilizando as outras duas memórias do multicanal. A cada intervalo de 24 horas as informações contidas nas memórias do multicanal eram transferidas e armazenadas em diskettes. A tomada de dados em cada ângulo foi de aproximadamente 60 horas.

### c-2-) MEDIDA A TEMPERATURA DE 470 K

A liga  $\text{Co}_2\text{NbAl}$  apresenta temperatura de Curie ( $T_c$ ) de  $383^{26}\text{K}$  e a liga  $\text{Co}_2\text{VAl}$  temperatura de  $310^{27}\text{K}$ . As medidas foram realizadas na temperatura de 470 K. A tomada de dados foi feita em intervalos de 360 minutos com os detectores posicionados a  $90^\circ$  e  $180^\circ$  em relação ao detector fixo. Nesta etapa do trabalho gastou-se aproximadamente 40 horas de medida em cada ângulo.

### c-3-) MEDIDA DA AMOSTRA NA PRESENÇA DE CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO

A tomada de dados da amostra na presença de campo magnético externo foi feita na temperatura de 143 K. Nesta etapa utilizou-se o "dedo frio". A amostra ficou entre os pólos do eletroímã a uma distância de 10 cm dos detectores. Os detectores foram colocados a  $\pm 135^\circ$  em relação ao detector fixo. A cada intervalo de 360 minutos, um sinal enviado pelo sistema eletrônico

possibilitava a inversão do campo externo e troca de memórias do multicanal. O campo magnético aplicado sobre a amostra foi de ~ 4,5 KGauss.

#### d-) ANALISE DE DADOS

##### d-1-) ANALISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para determinar a estrutura cristalina das ligas de Heusler, a técnica utilizada foi a difração de raios-X. É de conhecimento que o fluxo de radiação refratada num ângulo  $\theta$  obedece à lei de Bragg<sup>20</sup>:

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda \quad \text{III-1}$$

onde:

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação X incidente;

$d_{hkl}$  = distância interplanar;

$\theta$  = ângulo difratado.

Para sistemas cúbicos, a distância interplanar se relaciona com o parâmetro de rede por:

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad \text{III-2}$$

onde:

$a$  = parâmetro de rede da célula unitária;

$h, k, l$  = índices de Miller.

Combinando as equações III-1 e III-2, a maior intensidade difratada para um ângulo  $\theta$  é:

$$\frac{\text{sen}^2 \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad \text{III-3}$$

Através dos difratogramas, os ângulos ( $\theta$ ) de difração são conhecidos. Do conhecimento prévio de  $\lambda$  pela equação III-1 obtêm-se as distâncias interplanares e pela equação III-3 é possível obter o valor do parâmetro de rede.

#### d-2-) DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA PERTURBADA

Feita a transferência das informações contidas no multicanal para diskettes, as memórias do analisador multicanal eram apagadas para início de uma nova tomada de dados. Porém, antes de iniciar a nova tomada de dados, se fazia um monitoramento através do espectro "prompt" para verificar se não estavam ocorrendo variações na posição do espectro de coincidências. A posição do pico do espectro "prompt" era anotada diariamente. A verificação foi feita utilizando-se uma fonte de  $^{22}\text{Na}$ , emissor  $\beta^+$  que possui a radiação de aniquilação de 511 Kev, ou então utilizou-se a própria fonte de  $^{181}\text{Hf}$ , deslocando-se apenas a janela da linha de "stop" para a energia de 345 Kev.

Os espectros de coincidências  $\gamma$ - $\gamma$  atrasadas de um mesmo ângulo que estavam armazenados nos diskettes eram somados deslocando cada espectro em relação a posição relativa do espectro "prompt" se necessário. Os arquivos acumulados pertencentes a um conjunto de detectores eram normalizados pelas contagens simples acumuladas nos contadores em relação a um dos ângulos. A

normalização foi feita para corrigir eventuais descentralizações ou alguma variação nas janelas. As coincidências acidentais foram determinadas utilizando a parte inicial do espectro ( $t < 0$ ) e a parte final do espectro após  $\cong t > 150$  ns. As coincidências acidentais foram subtraídas dos espectros para obter espectros de coincidências atrasadas verdadeiras.

Para o caso de amostras não polarizadas, os valores experimentais de  $A_{22}(t)$  são obtidos a partir da seguinte relação:

$$A_{22}(t) = A_{22} G_{22}(t) = 2 \left[ \frac{w(180^\circ, t) - w(90^\circ, t)}{2w(90^\circ, t) + w(180^\circ, t)} \right] \quad \text{III-4}$$

onde:

$w(90^\circ, t)$  = número de coincidências verdadeiras no ângulo de  $90^\circ$ ;

$w(180^\circ, t)$  = número de coincidências verdadeiras no ângulo de  $180^\circ$ ;

$G_{22}(t)$  = fator de perturbação.

A curva experimental obtida pela equação III-4 é ajustada com a função teórica  $G_{22}(t)$ , onde se determina a frequência de Larmor ( $\omega_L$ ). Para o caso em que temos uma amostra ferromagnética não polarizada contendo os domínios magnéticos orientados ao acaso, com  $A_{44} \cong 0$  dada por:

$$A_{22} G_{22}(t) = \left[ 0,2 + 0,4\cos(\omega_L t) + 0,4\cos(2\omega_L t) \right] \quad \text{III-5}$$

onde a equação III-5 foi normalizada em relação a  $A_{00}$  e  $\omega_L$  é a frequência de Larmor.

O ajuste por mínimos quadrados dos dados

experimentais com a função teórica III-5 fornece o valor da frequência de Larmor ( $\omega_L$ ), e conhecendo-se o valor do fator-g do nível intermediário, no caso  $g = 1,30(1)^{25}$  pela equação II-32 determina-se o valor do campo hiperfino magnético.

Para determinar a frequência de Larmor ( $\omega_L$ ) muitas vezes é necessário fazer algumas mudanças na expressão III-5, sem que ocorra perda de generalidade. Para o ajuste da curva experimental obtida na liga  $\text{Co}_2\text{NbAl}$ , acrescentou-se um fator exponencial em tempo para levar em conta a atenuação da amplitude de oscilações. Desta forma a equação III-5 passou a ser escrita por:

$$A_{22} G_{22}(t) = \left[ 0,2 + 0,4\cos(\omega_L t) + 0,4\cos(2\omega_L t) \right] e^{-\lambda t} \quad \text{III-6}$$

onde  $\lambda$  é o fator de atenuação exponencial.

Para se obter o ajuste da curva experimental de  $A_{22}(t)$  da liga  $\text{Co}_2\text{VAl}$ , foram feitas diversas tentativas utilizando-se as equações III-5 e III-6, porém o ajuste só foi conseguido ao se fazer uma combinação de duas frequências e do acréscimo do fator exponencial em tempo. Com essas modificações a equação III-5 ficou com a seguinte forma:

$$A_{22} G_{22}(t) = \left\{ F \left[ 0,2 + 0,4\cos(\omega_{L1} t) + 0,4\cos(2\omega_{L1} t) \right] + \left[ 1 - F \right] \times \left[ 0,2 + 0,4\cos(\omega_{L2} t) + 0,4\cos(2\omega_{L2} t) \right] \right\} e^{-\lambda t} \quad \text{III-7}$$

onde  $F$  indica a fração de átomos que estão sentindo um determinado valor de campo.

O sinal do CHM é obtido experimentalmente através da relação  $R(\pm 135^\circ, t, \pm B)$  dado por:

$$R(135^\circ, t, \pm B) = 2 \left[ \frac{W(135^\circ, t, +B) - W(135^\circ, t, -B)}{W(135^\circ, t, +B) + W(135^\circ, t, -B)} \right] \quad \text{III-8}$$

onde:

$W(135^\circ, t, +B)$  = número de coincidências  $\gamma$ - $\gamma$  atrasadas a  $135^\circ$  com campo magnético externo para cima;

$W(135^\circ, t, -B)$  = número de coincidências  $\gamma$ - $\gamma$  atrasadas a  $135^\circ$  com campo magnético externo para baixo.

A curva experimental obtida através da equação III-8 é ajustada pela curva teórica dada pela equação II-40:

$$R(t) = -2b_2 \sin(2\omega_L t)$$

Para determinar o sinal do CHM, analisamos o comportamento da curva no limite de  $t$  tendendo a zero. Nesta condição, a expressão teórica de  $R(t)$  (II-40) pode ser aproximada de acordo com a equação II-41 ( $R(135^\circ, t) = -4b_2 \omega_L t$ ). Se o sinal de  $R(135^\circ, t, \pm B)$  da expressão III-8 tiver sinal contrário aos coeficientes  $b_2$  dados pela equação II-37, pela expressão II-41, teremos um valor positivo para a frequência de Larmor e consequentemente pela expressão II-32, para valor positivo do fator- $g$ , um campo negativo. Se o sinal  $R(135^\circ, t, \pm B)$  for o mesmo de  $b_2$ , então teremos um valor negativo para a frequência e consequentemente um campo positivo. Para a determinação do sinal do CHM não é necessário ter uma estatística muito elevada do número de coincidências  $\gamma$ - $\gamma$  atrasadas e a tomada de dados pode ser feita em qualquer intervalo de temperatura que a amostra seja ferromagnética.

#### e-) TESTES DE EQUIPAMENTOS

A fim de verificar as condições de funcionamento de

todo sistema, mesa de correlação angular gama-gama e sistema eletrônico foi feita a medida de CHM no núcleo de  $^{181}\text{Ta}$  em matriz de Ni. O CHM no núcleo de  $^{181}\text{Ta}$  na matriz de Ni é muito bem conhecido na literatura, o que permite fazer uma comparação dos resultados obtidos, mostrando as condições de funcionamento de todo equipamento.

Inicialmente determinou-se a resolução dos sistema com uma fonte de  $^{22}\text{Na}$ . O  $^{22}\text{Na}$  é um emissor  $\beta^+$  que causa a formação de dois fótons de aniquilação (511 Kev) em direções opostas. Posicionando os detectores a  $180^\circ$  obtêm-se o espectro "prompt" nas energias 133-482 Kev, que correspondem às energias de interesse do  $^{181}\text{Ta}$ . A calibração em tempo é feita introduzindo-se atrasos conhecidos na linha de "stop", o que proporciona uma variação na posição do pico "prompt". Com o conhecimento da variação ocorrida na posição do pico e o atraso considerado determinou-se a calibração do sistema. A calibração foi de 0,24 ns/canal e a resolução (largura a meia altura) foi de 2,14 nsegundos.

Após a determinação da resolução do sistema preparou-se uma amostra da liga Ni(Hf). A liga foi preparada utilizando-se um cadinho de Ni ~ 5 mm de diâmetro por 8 mm de comprimento com um orifício de 2 mm onde foi depositado ~ 1% atômico de  $^{181}\text{Hf}$ . O cadinho foi selado em vácuo e fundido várias vezes obtendo-se uma amostra em forma de botão. A tomada de dados foi feita na temperatura ambiente. A temperatura de Curie do Ni é de  $631^{20}$  K. A tabela III-2 mostra os valores obtidos da frequência de Larmor e CHM atuando no  $^{181}\text{Ta}$  em matriz de Ni em campo magnético e com campo magnético externo.

Tabela III-2 : Valores Experimentais Obtidos para Liga Ni(Hf)

Frequência de Larmor MHz	C. H. M Koe
$1055,9 \pm 9,3$	$-89,8 \pm 1,5$

O valor apresentado na tabela III-2 do CHM no  $^{181}\text{Ta}$  foi corrigido pela equação I-3. Os valores obtidos estão em bom

acordo com  $-89,3 \pm 1,6 \text{ KOe}^{20}$  e  $-89,9 \pm 1,0 \text{ KOe}^{21}$  da literatura. A figura III-10 mostra a curva experimental de  $A_{22}(t)$  devidamente ajustada pela função dada pela equação III-5 e a figura III-11 a curva experimental de  $R(t)$ , devidamente ajustada de acordo com a expressão dada pela equação II-40. Os pontos experimentais são representados por barras e a linha cheia corresponde à função teórica utilizada para ajuste dos pontos experimentais. Os resultados obtidos indicaram que o sistema está em perfeitas condições de uso.

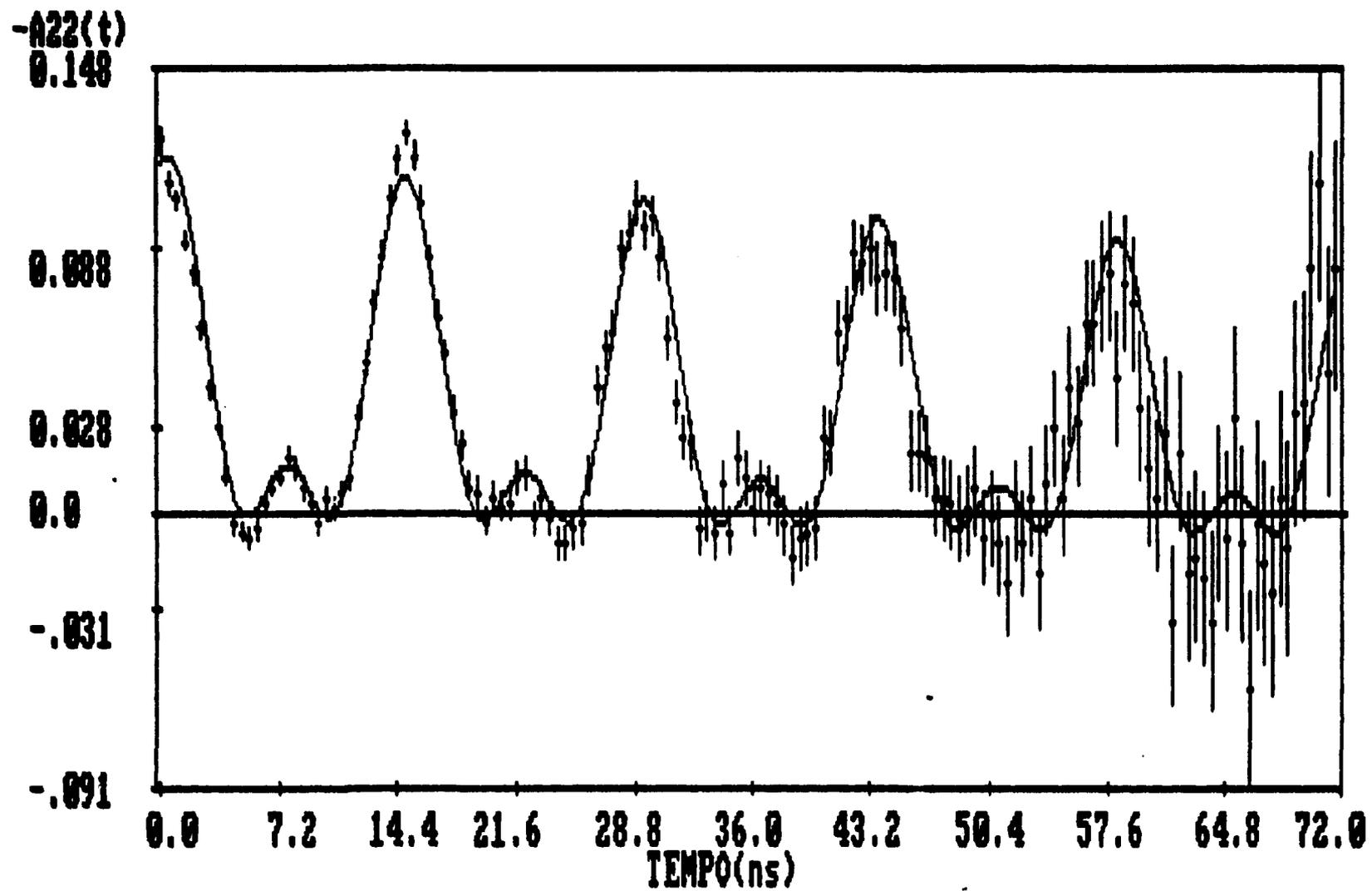


Figura III-10 : Curva experimental ajustada de  $A_{22}(t)$  - liga Ni(Hf).

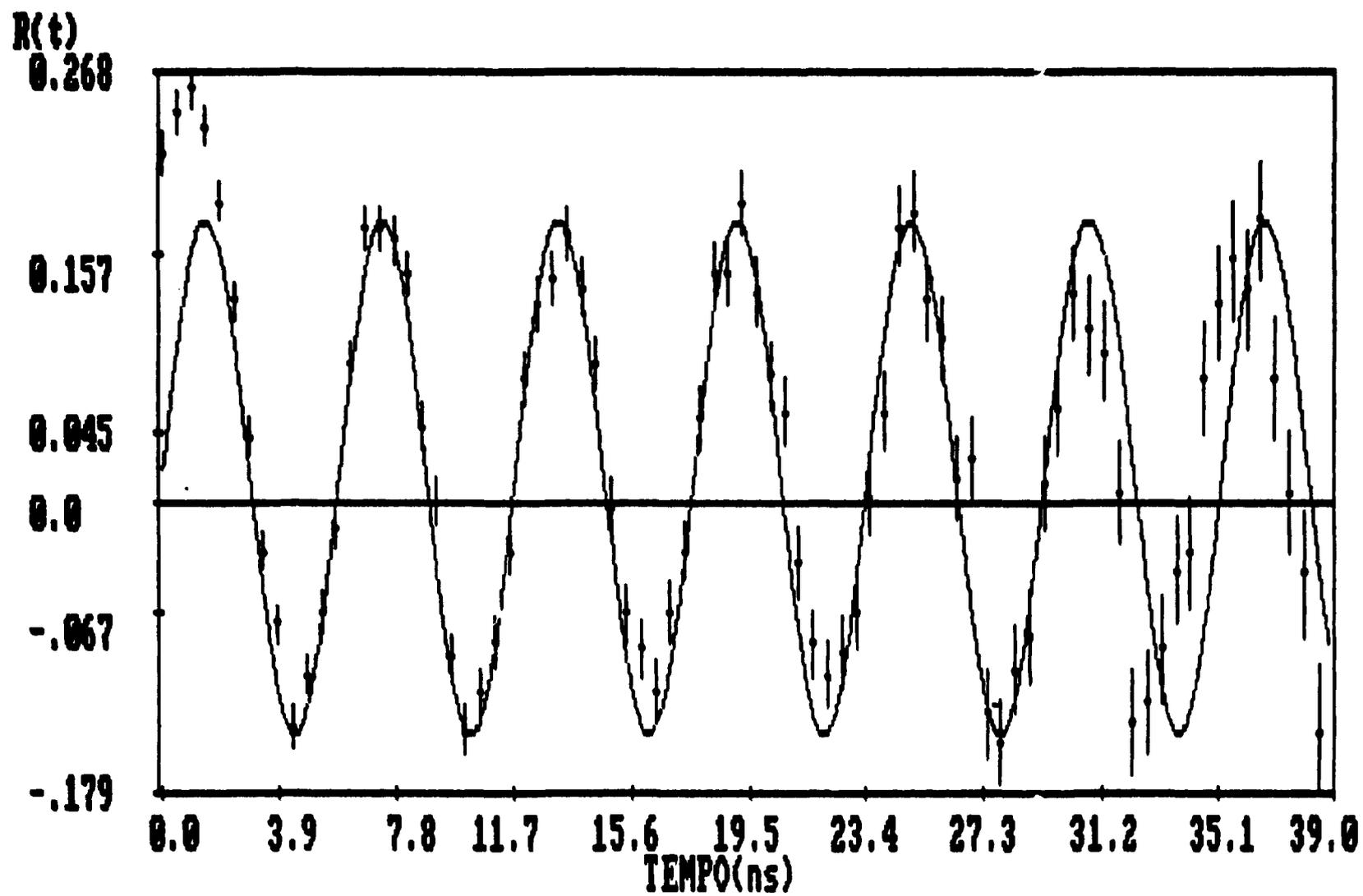


Figura III-11 : Curva Experimental ajustada de  $R(t)$  - liga Ni(Hf).

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### a-) RESULTADOS DA ANÁLISE POR RAIO-X

As amostras foram analisadas utilizando um tubo de raio-X de cromo,  $\lambda = 2,29092 \text{ \AA}$ . Para a indexação dos planos cristalinos em relação aos índices de Miller (h,k,l), em uma estrutura cúbica, utilizamos a equação III-3, onde através do gráfico  $\sin^2\theta \times (h^2 + k^2 + l^2)$  obtemos o coeficiente angular da reta a partir do qual podemos determinar o parâmetro da rede.

As figuras IV-1 e IV-2 mostram os difratogramas obtidos para as ligas  $\text{Co}_2\text{NbAl}$  e  $\text{Co}_2\text{VAl}$  respectivamente, e as figuras IV-3 e IV-4, a reta de indexação dos planos das ligas  $\text{Co}_2\text{NbAl}$  e  $\text{Co}_2\text{VAl}$ . Na tabela IV-1 constam as intensidades relativas obtidas para as duas ligas e a tabela IV-2 mostra os valores dos parâmetros de rede das ligas em estudo.

Tabela IV-1 : Intensidade Relativa

Liga	Plano	Intensidade	ASTM <sup>99</sup>
$\text{Co}_2\text{NbAl}$	111	8%	25%
	220	100%	100%
	311	7%	8%
$\text{Co}_2\text{VAl}$	200	16%	-
	220	100%	-
	222	4%	-

A intensidade relativa foi obtida pela relação entre a altura relativa dos picos.



FIGURA IV-1 : DIFRATOGRAMA - LIGA CO<sub>2</sub>NEAL.

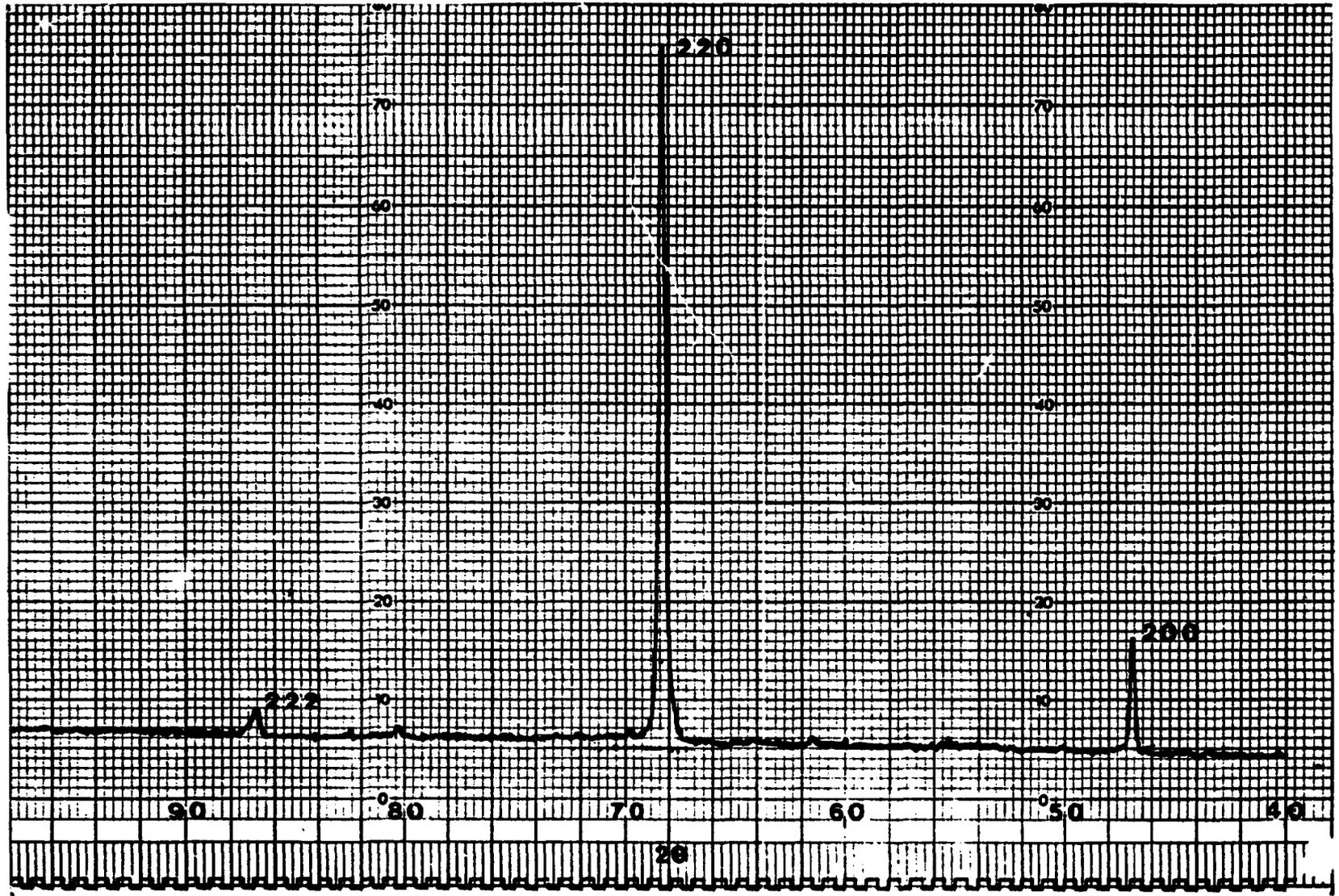


FIGURA IV-2 : DIFRATOGRAMA - LIGA CO<sub>2</sub>VAL.

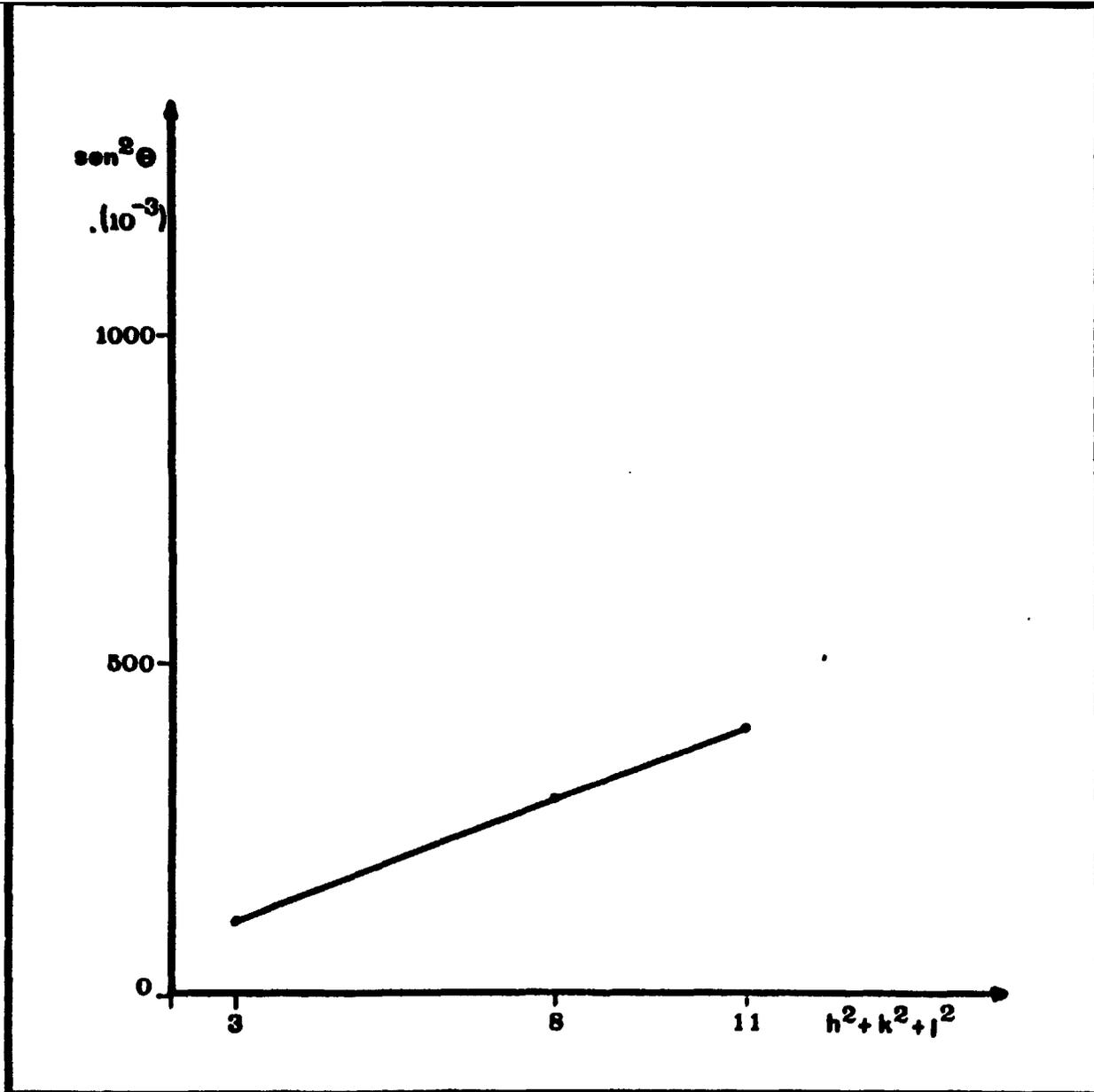


Figura IV-3 : Curva de Indexação de Planos liga  $\text{Co}_2\text{NbAl}$

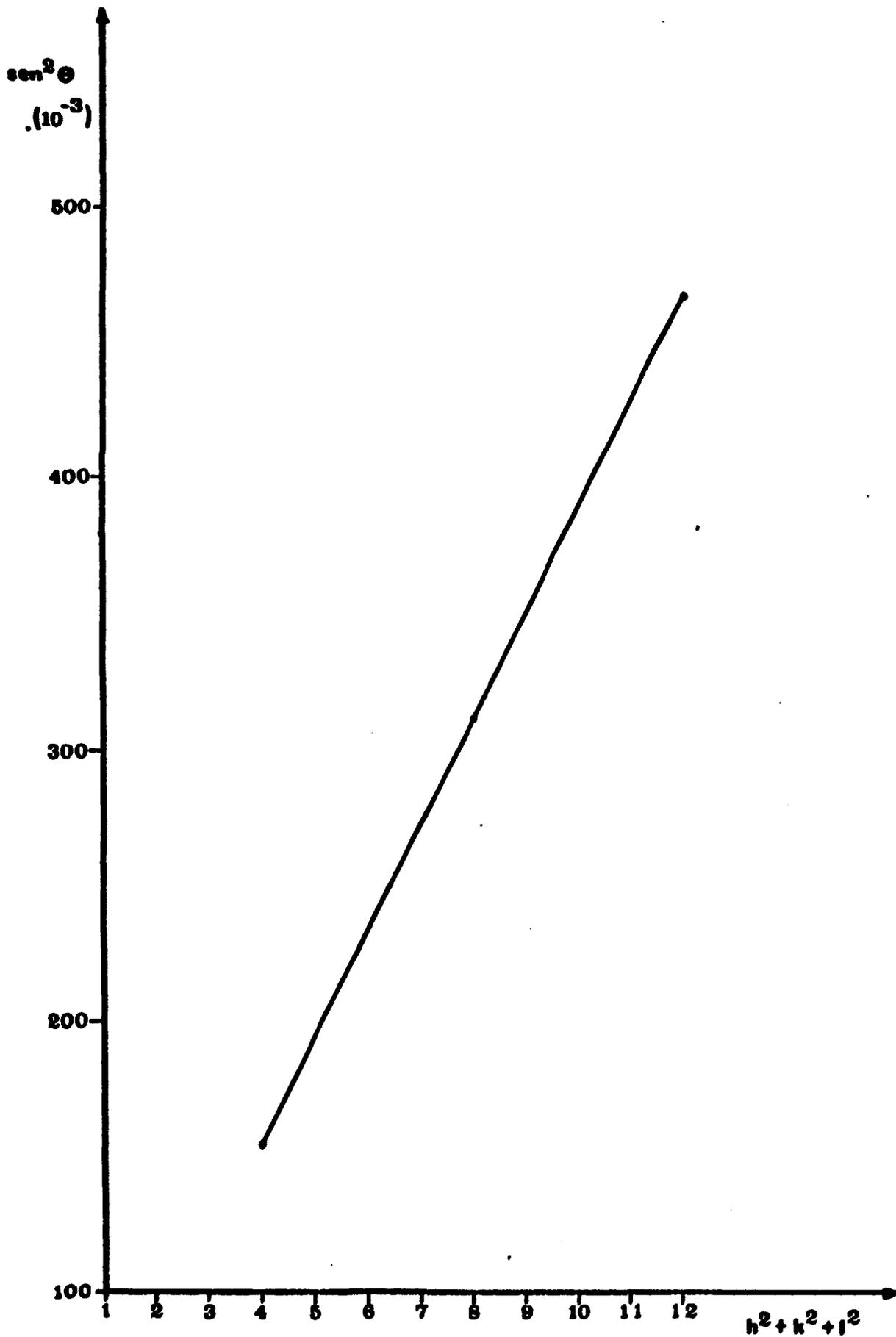


Figura IV-4 : Curva de Indexação de Planos 1<sup>1</sup>ga Co<sub>2</sub>VA1

Tabela IV-2 : Valores dos Parâmetros de Rede

Liga	Neste Trabalho ( $\text{Å}^{\circ}$ )	Literatura ( $\text{Å}^{\circ}$ )
$\text{Co}_2\text{NbAl}$	5,949	5,935 <sup>26</sup> e 5,946 <sup>32</sup>
$\text{Co}_2\text{VAl}$	5,796	5,845 <sup>26</sup> e 5,572 <sup>27</sup>

Os valores dos parâmetros de rede obtidos apresentam uma diferença de no máximo 4% em relação aos valores encontrados na literatura, estando portanto, em bom acordo com estes. A metodologia empregada para o preparo das ligas na estrutura  $\text{L2}_1$  é adequada para inserir a ponta de prova ( $^{181}\text{Hf}$ ) que irá substituir ~ 1% atômico dos átomos de Nb ou V.

#### b-) DETERMINAÇÃO DE CAMPOS HIPERFINOS MAGNÉTICOS

A técnica empregada para a determinação de CHM nas ligas de Heusler  $\text{Co}_2\text{YAl}$  (Y = Nb, V), como mencionado anteriormente, é a técnica de correlação angular gama-gama perturbada diferencial.

A determinação da curva experimental de  $A_{22}(t)$  pela equação III-4 na temperatura de 470 K permite a verificação de interações quadrupolares na rede. As figuras IV-5 e IV-6 mostram os pontos experimentais e a barra de erro das ligas  $\text{Co}_2\text{NbAl}$  e  $\text{Co}_2\text{VAl}$  respectivamente. Nas duas ligas ocorre a presença de fracas interações quadrupolares, indicando que a estrutura cristalina obtida não é perfeitamente cúbica. É possível fazer tal afirmação porque a técnica empregada é microscópica e pode mostrar algum desarranjo estrutural não detectado pelo raio-X. Pode ser observado portanto que as interações quadrupolares são muito pequenas.

Para determinar o valor do CHM na temperatura de 77 K foi medido o espectro de coincidências gama-gama atrasadas com os detectores posicionados a  $90^{\circ}$  e  $180^{\circ}$  alternadamente em relação ao detector fixo determinando-se pela equação III-4 os valores de  $A_{22}(t)$ . Os espectros das coincidências gama-gama atrasadas são

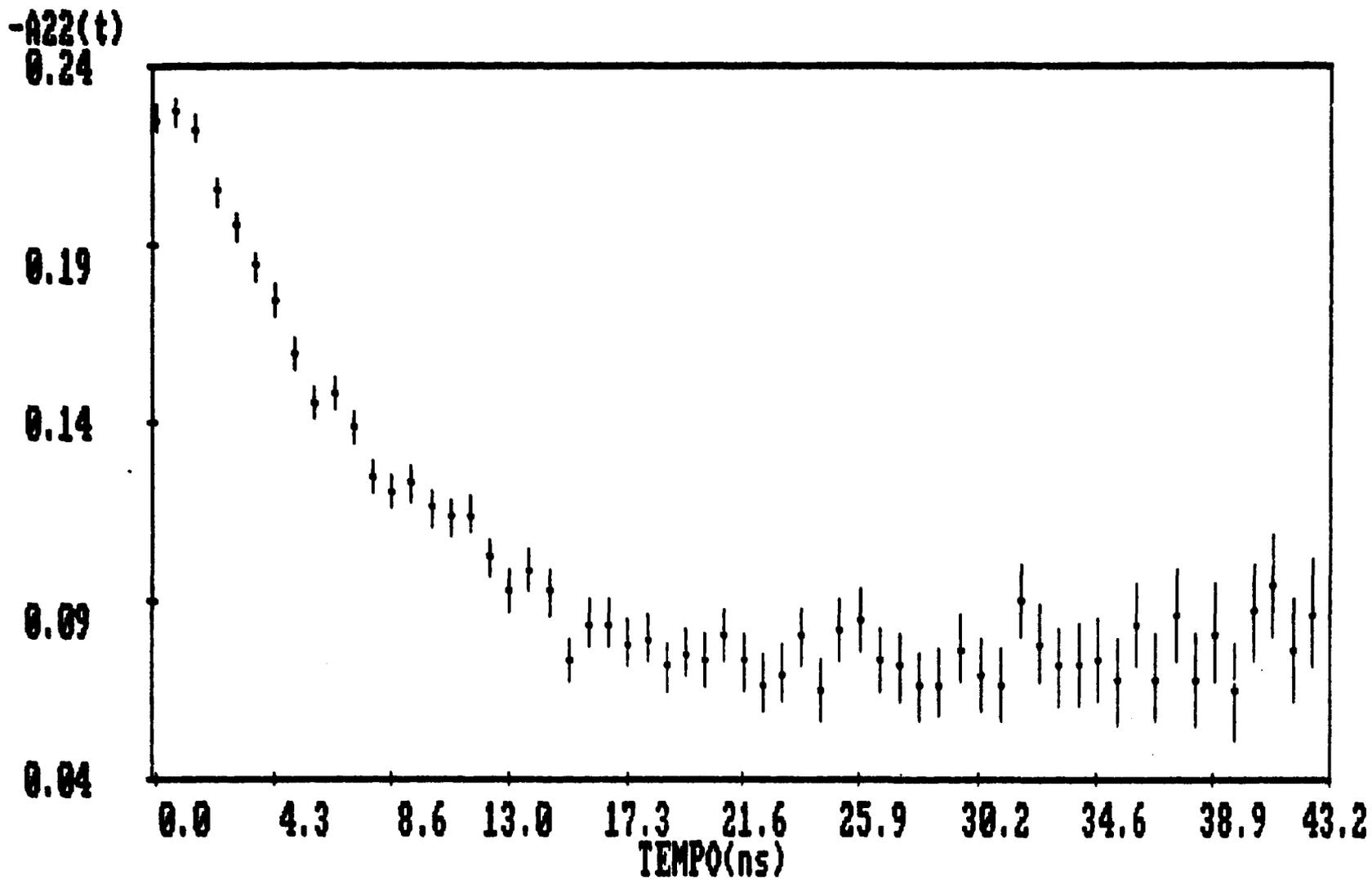


Figura IV-5 : Curva experimental de  $A_{22}(t)$  - liga  $Co_2NbAl$  à 470 K.

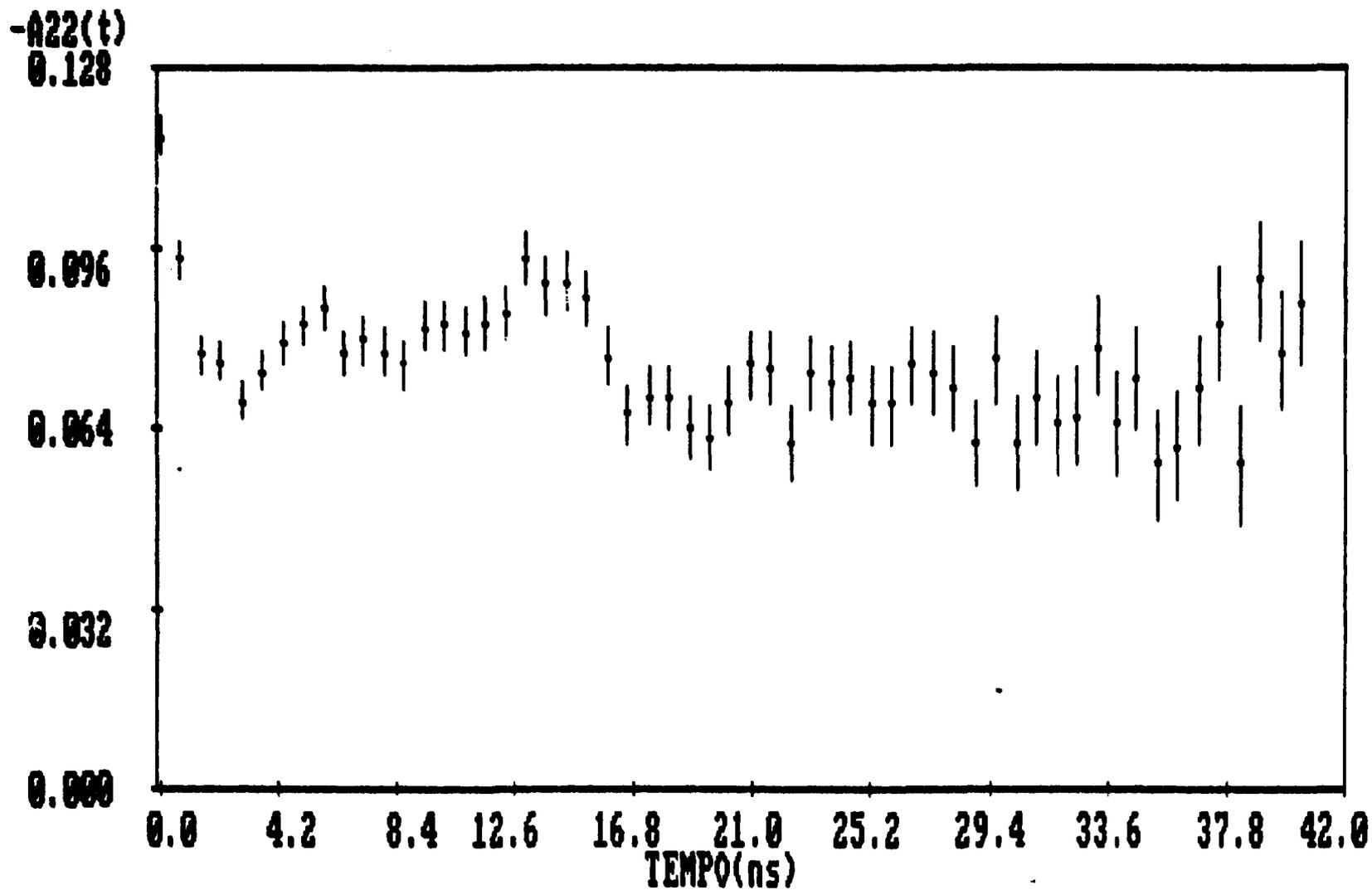


Figura IV-6 : Curva experimental de  $A_{22}(t)$  - liga Co<sub>2</sub>VA1 à 470 K.

mostrados pelas figuras IV-7 a IV-10, para as ligas  $\text{Co}_2\text{NbAl}$  e  $\text{Co}_2\text{VAl}$  com os detectores posicionados a  $90^\circ$  e  $180^\circ$  respectivamente.

Os pontos experimentais de  $A_{22}(t)$  foram ajustados pelo método de mínimos quadrado. A figura IV-11 mostra os pontos experimentais de  $A_{22}(t)$  e a linha cheia é a curva de ajuste obtida na liga  $\text{Co}_2\text{NbAl}$  através da equação III-6. O amortecimento na amplitude de  $A_{22}(t)$  confirma a presença de interações quadrupolares que foram observadas na medida efetuada a 470 K.

A figura IV-12 mostra a curva ajustada de  $A_{22}(t)$  da liga  $\text{Co}_2\text{VAl}$ . O ajuste só foi possível com a introdução de duas frequências na função teórica de acordo com a equação III-7. A presença de duas frequências indica a existência de dois sítios magnéticos distintos. Uma possível explicação seria a presença de uma mistura de fase. Devemos mencionar que o autor da referência 27 observou pequena presença da estrutura B2 na amostra de  $\text{Co}_2\text{VAl}$  por ele preparada. Uma outra explicação seria que os átomos de  $^{181}\text{Ta}$  ocupam outros sítios da estrutura  $L2_1$ . A primeira hipótese pode ser descartada, visto que na análise de raio-X não foi detectada a presença de duas fases; então, a segunda hipótese seria a mais razoável para explicar a presença de dois CHM na liga  $\text{Co}_2\text{VAl}$ .

Para determinar o sinal do CHM foi aplicado um campo magnético externo de  $\sim 4,5$  KGauss com os detectores posicionados a  $\pm 135^\circ$  em relação ao detector fixo. A curva experimental de  $R(t)$  foi obtida através da equação II-39. Tentou-se fazer o ajuste da curva experimental com auxílio da função teórica dada pela equação II-40. Devido à baixa amplitude de  $R(t)$  em conjunto com a limitação de resolução em tempo no sistema, apenas foi possível estimar o sinal do campo qualitativamente, ao comparar a curva de  $R(t)$  das figuras IV-13 e IV-14 referente as ligas  $\text{Co}_2\text{NbAl}$  e  $\text{Co}_2\text{VAl}$  respectivamente com a curva  $R(t)$  devidamente ajustada da liga  $\text{Ni}(\text{Hf})$  dada pela figura III-2. Estimamos que o campo seja negativo. Uma sistemática dos valores de CHM no sítio Y das ligas de Heusler  $\text{Co}_2\text{YZ}$  (Y=Ti, Zr, Hf; Z=Al, Ga, Sn) também sugere o sinal negativo para o CHM.

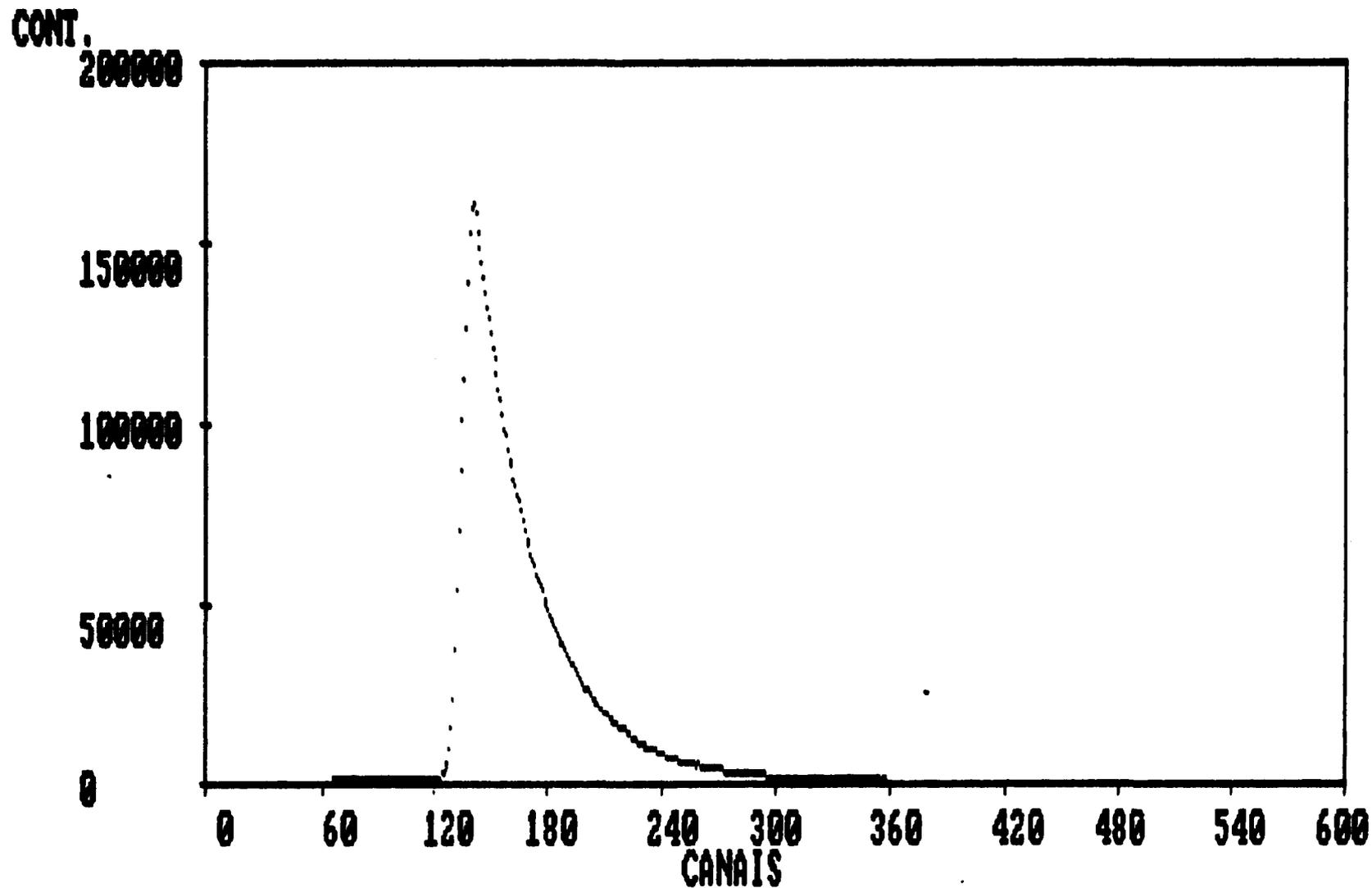


Figura IV-7 : Espectro de coinc. gama-gama atrasadas - liga  $\text{Co}_2\text{NbAl}$  - ang.  $90^\circ$ .

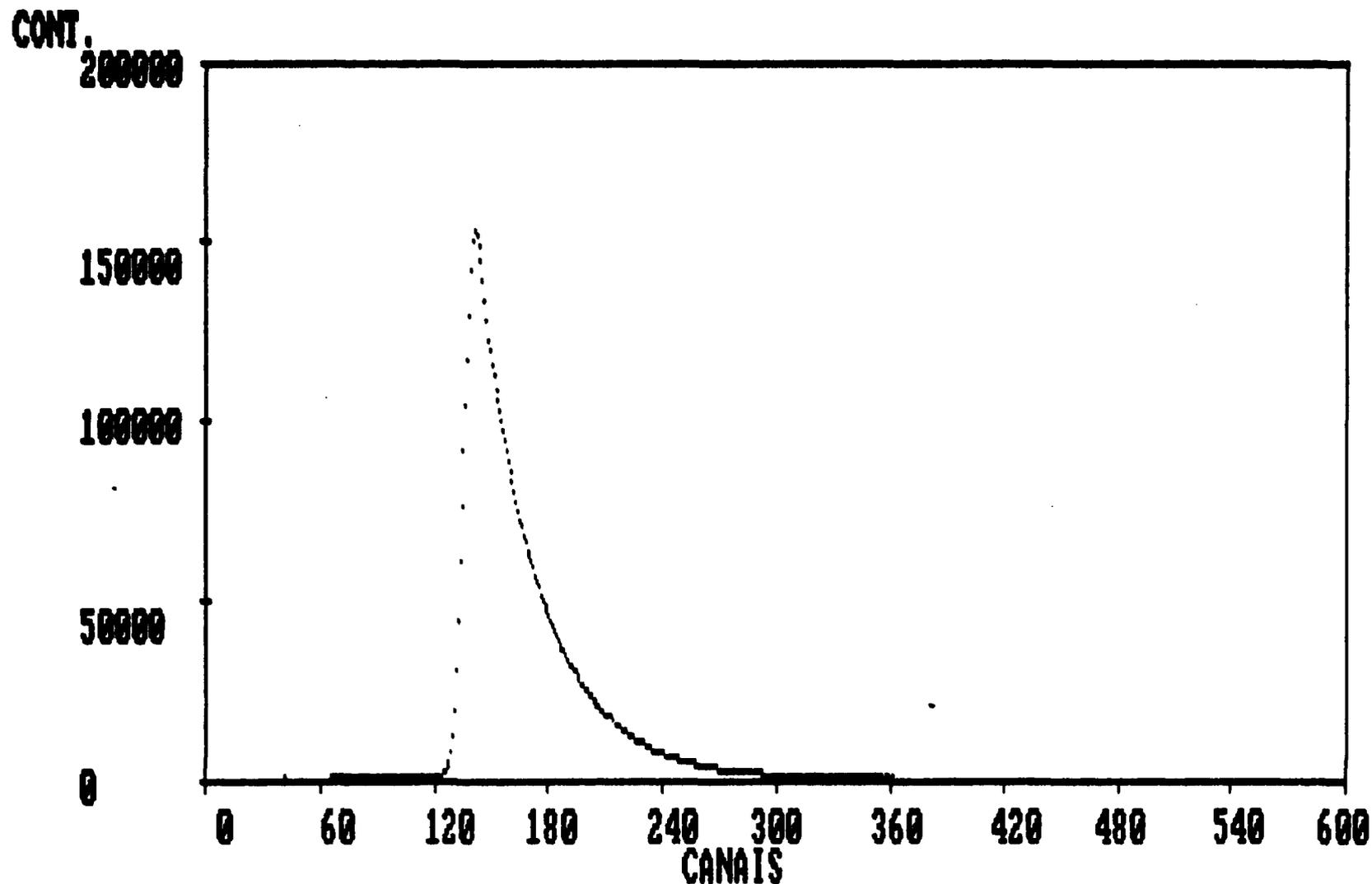


Figura IV-8 : Espectro de coic. gama-gama atrasadas - liga  $\text{Co}_2\text{NbAl}$  - ang.  $180^\circ$ .

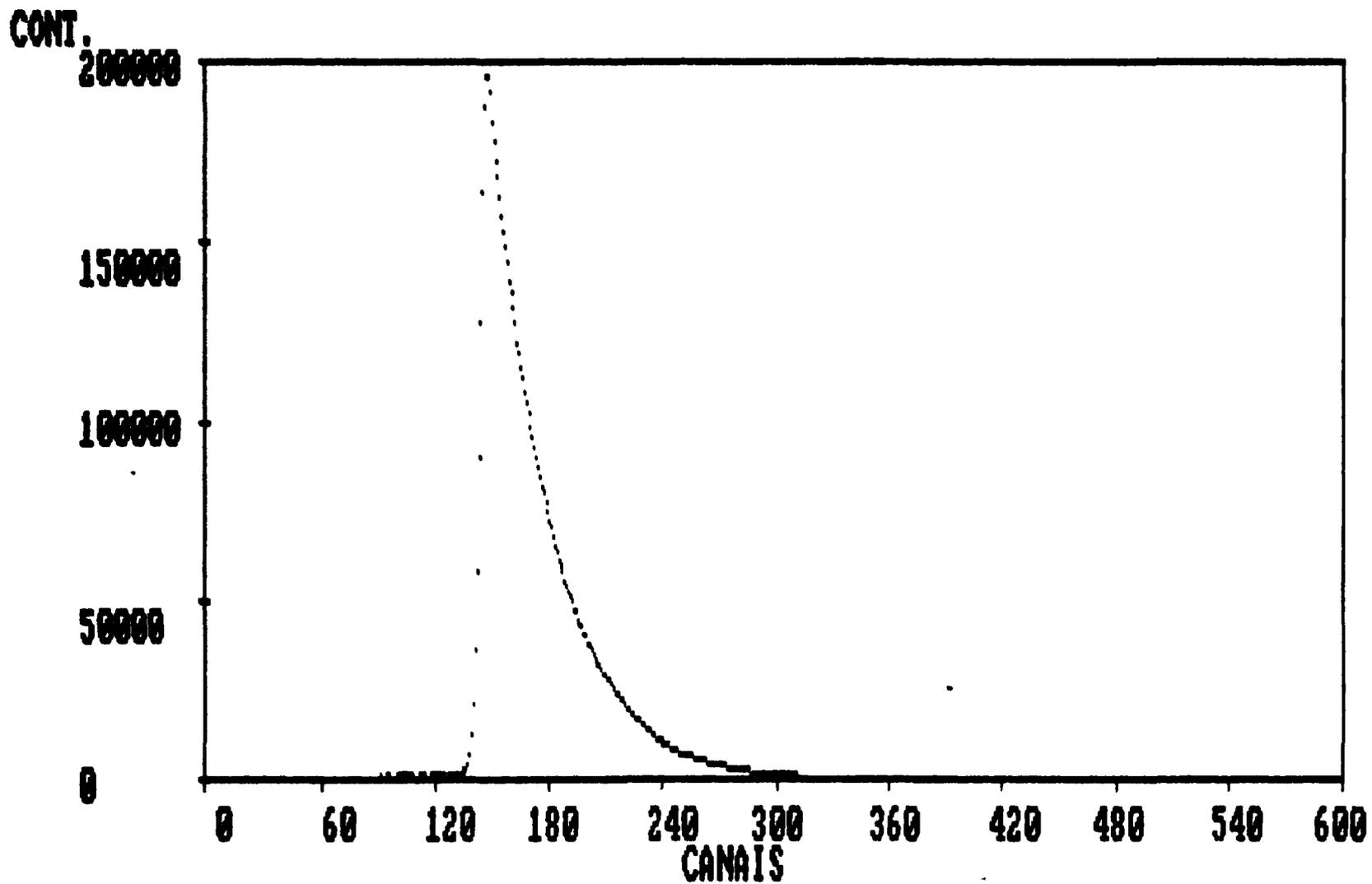


Figura IV-9 : Espectro de coinc. gama-gama atrasadas - liga Co<sub>2</sub>VA<sub>1</sub> - ang. 90°.

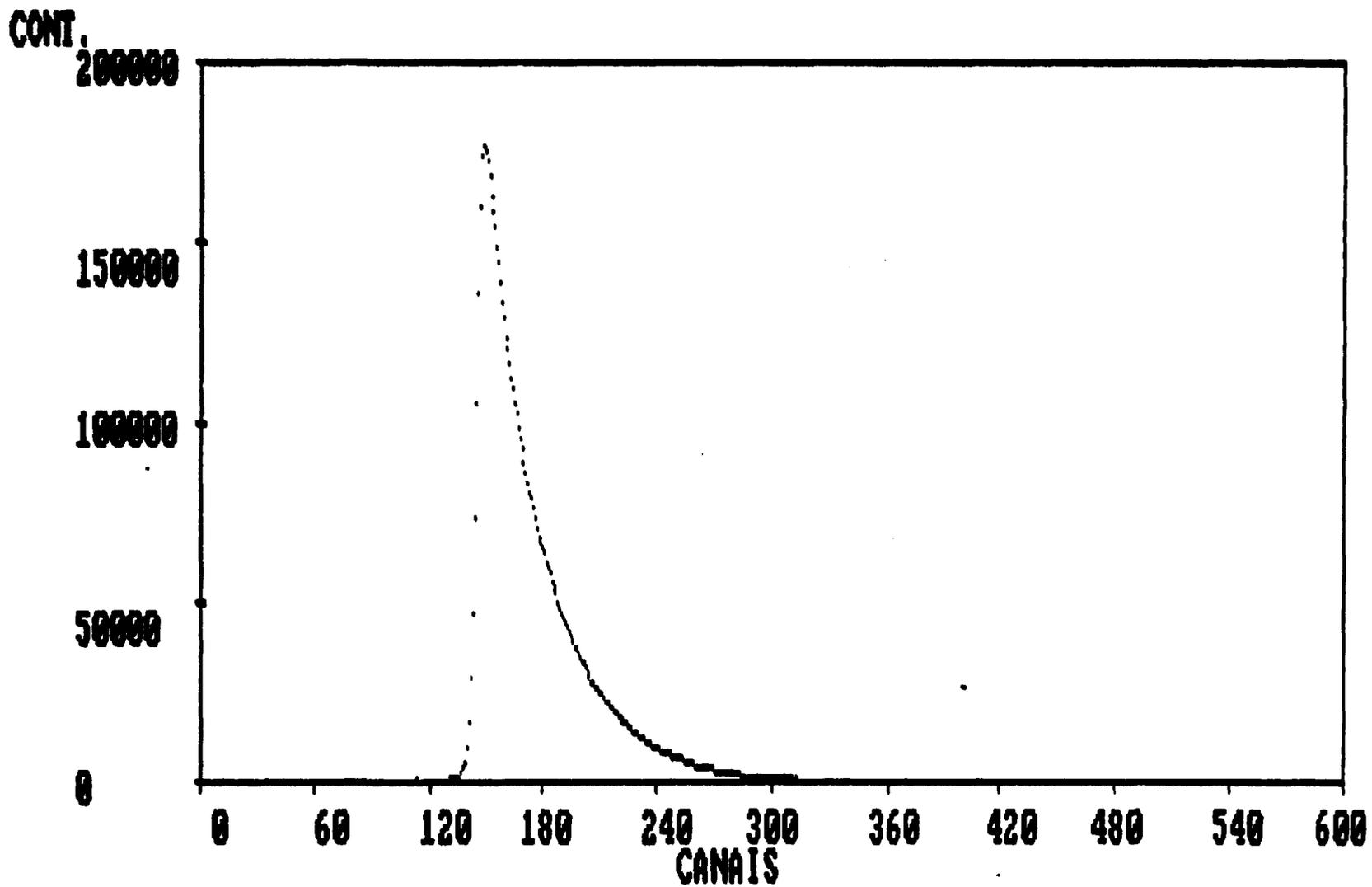


Figura IV-10 : Espectro de coic. gama-gama atrasadas -liga Co2VA1 - ang. 180°.

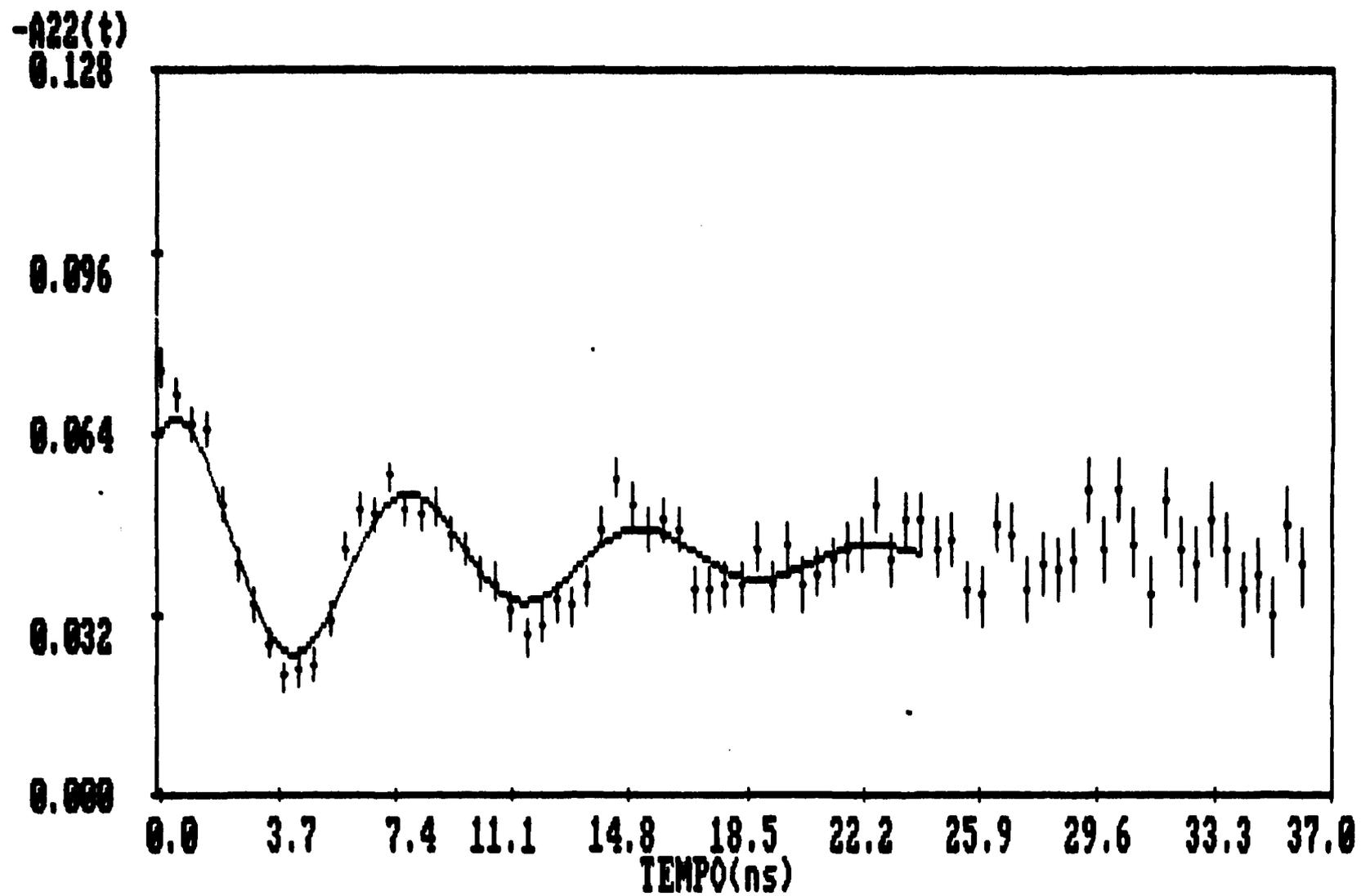


Figura IV-11 : Curva experimental ajustada de  $A_{22}(t)$  - liga  $Co_2NbAl$  à 77 K.

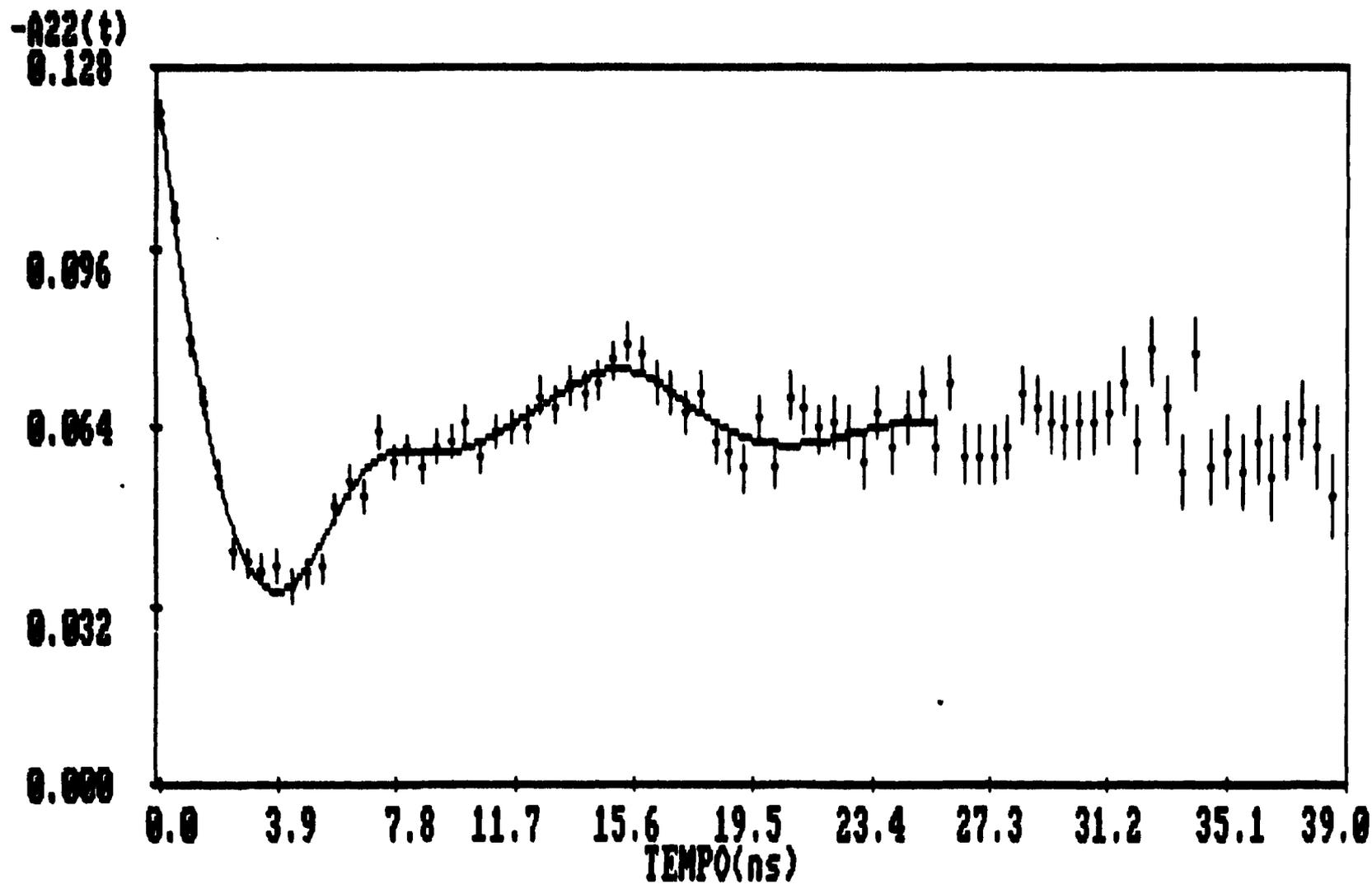


Figura IV-12 : Curva experimental ajustada de  $A_{22}(t)$  - liga Co2VA1 à 77 K.



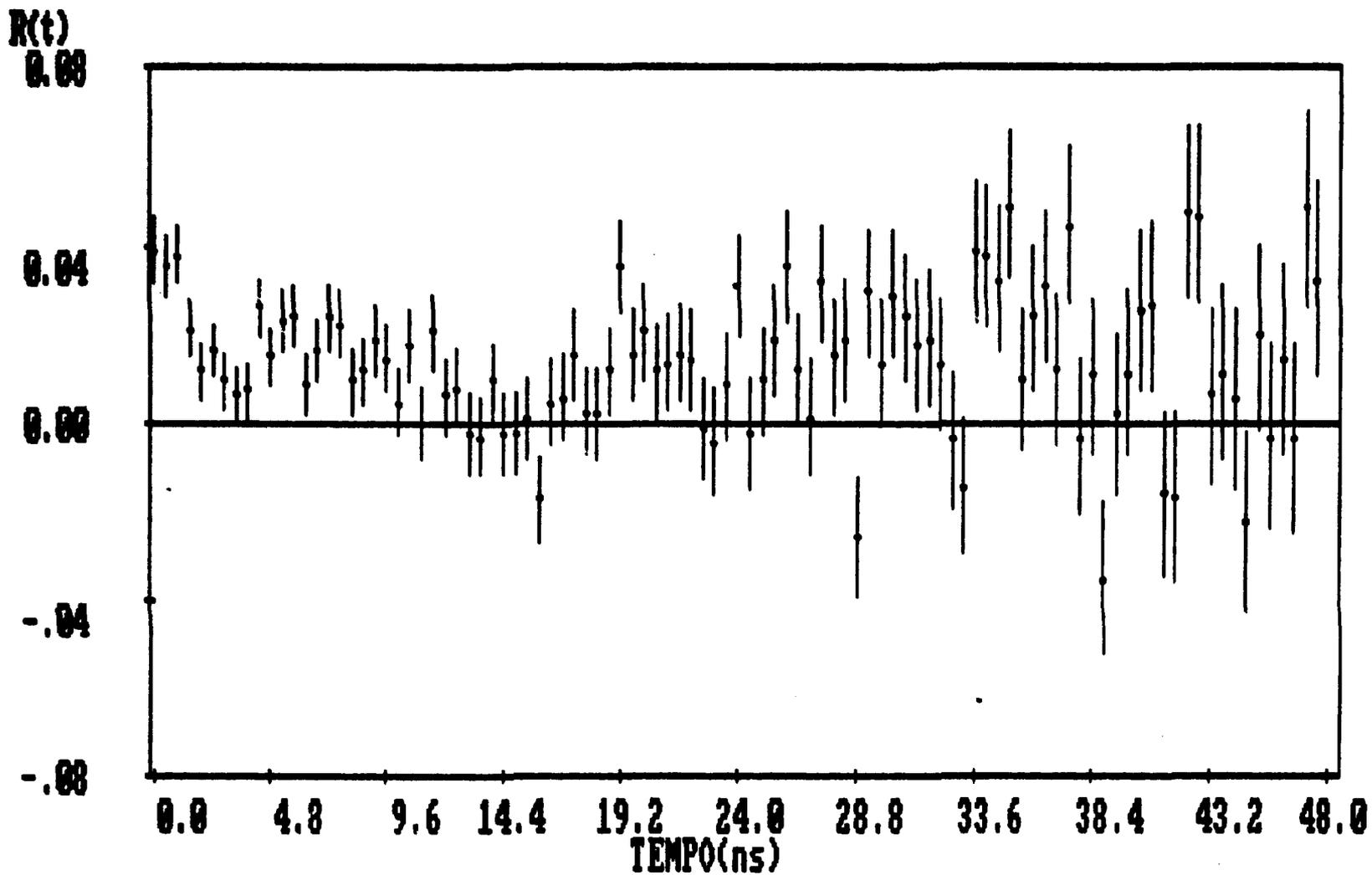


Figura IV-14 : Curva experimental de  $R(t)$  - liga Co<sub>2</sub>VA1 à 143 K.

Na tabela IV-3 consta os valores obtidos da frequência de Larmor, campo hiperfino magnético a 77 K, e a percentagem correspondente a cada sitio.

Tabela IV-3 : Resultados Experimentais Deste Trabalho

Liga	$\omega_L$ (MHz)	$H_{Ta}$ (77 K) KOe	Percentagem (%)
$Co_2 NbAl$	857,6(24)	(-) 138(4)	100
$Co_2 VAl$	720,7(24)	(-) 116(4)	24
	394,5(18)	(-) 63(3)	76

Diante dos resultados experimentais, podemos concluir que a presença de dois valores de CHM na liga  $Co_2 VAl$  se deve ao fato dos átomos de  $^{181}Ta$  se localizarem em outros sitios não substitucionais na estrutura  $L2_1$ . Esta hipótese é reforçada pois as percentagens obtidas na distribuição de sitios são tais que seriam detectadas no espectro de raio-X em caso da presença de duas fases distintas.

## CAPÍTULO V

### DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos para CHM nas ligas  $\text{Co}_2\text{NbAl}$  e  $\text{Co}_2\text{VAl}$  através da técnica de correlação angular perturbada gama-gama foram apresentados na tabela IV-3. A aferição do CHM no  $^{181}\text{Ta}$  no sítio do Nb, na liga  $\text{Co}_2\text{NbAl}$ , revelou a presença de uma única frequência e o CHM no  $^{181}\text{Ta}$  no sítio do V na liga  $\text{Co}_2\text{VAl}$ , apresentou duas frequências com 24% e 76% de núcleos de  $^{181}\text{Ta}$  distribuídos respectivamente em cada um dos sítios. Esta distribuição pode ser explicada pela presença de mais de uma fase na liga ou pela ocupação de átomos de  $^{181}\text{Ta}$  em outros sítios dentro da estrutura  $L2_1$ . A primeira hipótese é menos provável, uma vez que os estudos feitos previamente com difração de raio-X não revelaram outras fases, desta forma acreditamos que a segunda hipótese é mais viável.

A tabela V-1 mostra as propriedades magnéticas das ligas de Heusler baseadas no cobalto do tipo  $\text{Co}_2\text{YZ}$ .

Tabela V-1 : Propriedades Magnéticas das ligas de Heusler

Liga	Parâmetro de rede ( $\text{Å}^\circ$ )	$T_c$ (K)	$\mu_{\text{Co}}$ $\mu_B$	$H_{\text{Ta}}(0\text{ K})$ (KOe)	$H_{\text{Ta}}/\mu_{\text{Co}}$ (KOe/ $\mu_B$ )	$H_{\text{Ta}}/T_c$ (KOe/K)	Ref.
$\text{Co}_2\text{TiAl}$	5.85	148(2)	0,35	-168(4)	-506	-1,20	33
$\text{Co}_2\text{TiGa}$	5.85	130(2)	0,40	199(5)	500	1,54	33
$\text{Co}_2\text{TiSn}$	6.07	370(2)	1,03	494(12)	482	1,34	33
$\text{Co}_2\text{ZrAl}$	6.08	185(2)	0,30	-201(5)	-660	-1,07	33
$\text{Co}_2\text{ZrSn}$	6.25	460(2)	0,80	385(10)	481	0,84	33
$\text{Co}_2\text{HfAl}$	6.02	193	0,40	-210(5)	-525	-1,09	34
$\text{Co}_2\text{HfGa}$	6.03	186	0,30	-234(5)	-780	-1,25	34
$\text{Co}_2\text{NbAl}^*$	5.95	373	0,67	(-)138(4)	(-)206	(-)0,37	
$\text{Co}_2\text{VAl}^*$	5.80	310	0,92	(-)118(4)	(-)128	(-)0,37	
				(-)63(3)	(-)68	(-)0,20	

<sup>24</sup>No presente trabalho os valores de CHM constantes na tabela V-1 correspondem à temperatura de 77K. Para liga  $\text{Co}_2\text{VAl}$  foram encontrados dois sítios distintos com 24% (116 KOe) e 76% (63 KOe) na distribuição de átomos de  $^{181}\text{Ta}$ .

Estes resultados mostram que o campo hiperfino magnético sobre o núcleo de Ta no sítio de metais de transição não magnéticos (Ti, Zr, Hf ou V, Nb) das ligas de Heusler comportam-se como os campos em impurezas não magnéticas diluídas em materiais magnéticos tais como Fe, Co, Ni. Esta evidência é devida à proporcionalidade entre o momento magnético local sobre o cobalto ( $\mu_{\text{Co}}$ ), Temperatura de Curie (Tc) e CHM no Ta ( $H_{\text{Ta}}$ ), além do fato de todos os valores de  $H_{\text{Ta}}$  (onde têm sido medidos) serem negativos. Os valores de CHM reduzidos ( $H_{\text{Ta}}/\mu_{\text{Co}}$ ) são menores em magnitude para as ligas contendo Nb ou V comparados com ligas que contêm Zr, Ti ou Hf.

Seria razoável supor que os mecanismos que produzem os CHM sobre o Ta nas ligas  $\text{Co}_2\text{YZ}$ , onde Y é um elemento do grupo IV-B ou V-B, sejam similares aos que ocorrem com impurezas não magnéticas diluídas em matrizes magnéticas tais como Co, Fe, Ni. Tal suposição surge do fato que uma impureza não magnética diluída em matriz de Co, por exemplo, tem como primeiro vizinho um átomo magnético, ambiente análogo ao das ligas de Heusler, e também das distâncias interatômica entre os átomos de Co-Co serem praticamente as mesmas.

Estudos feitos por efeito Mössbauer no sítio Z de um elemento da série s-p têm mostrado uma forte dependência do elemento Y no valor do CHM. Medidas de CHM sobre o Sn nas ligas  $\text{Co}_2\text{YSn}$ , onde Y pertence ao grupo IV-B (Ti, Zr e Hf), são de +82, +88, +100 KOe respectivamente<sup>25</sup>; e para as ligas onde Y é do grupo V-B (V e Nb) os valores de CHM encontrados foram +10 e +15 KOe respectivamente<sup>26</sup>.

Pelos dados mostrados na tabela V-1 podemos ver que existe uma dependência similar em relação à natureza do elemento no sítio Z sobre o campo hiperfino do Ta no sítio Y. Por exemplo, nas

ligas  $\text{Co}_2\text{YZ}$  quando Z é um elemento do grupo III-A (Al ou Ga), o valor  $H_{\text{Ta}}$  é aproximadamente -200 KOe. Por outro lado, quando Z é um elemento do grupo IV-A (Sn), os valores do  $H_{\text{Ta}}$  são da ordem de -400 KOe (assumindo que os campos sejam negativos).

A discussão deste tipo de comparação é feita de maneira mais conveniente eliminando-se os efeitos das diferenças do valor de momento magnético no cobalto ( $\mu_{\text{Co}}$ ) nas diferentes ligas. Assim podemos comparar os valores de CHM reduzidos, ou seja,  $H_{\text{Sn}}/\mu_{\text{Co}}$  e  $H_{\text{Ta}}/\mu_{\text{Co}}$ . Os valores de  $H_{\text{Sn}}/\mu_{\text{Co}}$  são  $\sim 100 \text{ KOe}/\mu_{\text{B}}$  para  $\text{Co}_2(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{Sn}$  e  $\sim 40 \text{ KOe}/\mu_{\text{B}}$  para  $\text{Co}_2(\text{V}, \text{Nb})\text{Sn}$  respectivamente, e como já foi visto anteriormente o valor de  $H_{\text{Ta}}/\mu_{\text{Co}}$  é  $\sim 580 \text{ KOe}/\mu_{\text{B}}$  para todas as ligas  $\text{Co}_2\text{YZ}$  (Y = Ti, Zr, Hf; Z = Al, Ga, Sn) independentemente do elemento s-p no sítio Z.

Podemos concluir que aparentemente o CHM reduzido no átomo da série s-p no sítio Z depende da natureza do elemento de transição, seu segundo vizinho, no sítio Y, porém o valor do CHM reduzido no átomo de transição no sítio Y é relativamente insensível à natureza do elemento s-p.

Os resultados do presente trabalho embora não sejam suficientes para se fazer o mesmo tipo de comparação, quando o elemento Y seja V ou Nb, podemos observar que o valor  $H_{\text{Ta}}/\mu_{\text{Co}}$  neste caso é  $\sim 170 \text{ KOe}/\mu_{\text{B}}$  e comparado com o valor de  $\sim 580 \text{ KOe}/\mu_{\text{B}}$  para ligas com Y = Ti, Zr, Hf este valor é aproximadamente 3.2 vezes menor. Este fator entre CHM reduzido no sítio Y é similar ao valor encontrado para CHM reduzido  $H_{\text{Sn}}/\mu_{\text{B}}$  que é 2.5 quando Y muda de Ti, Zr, Hf para V, Nb. Isto nos permite concluir que o valor do CHM reduzido seja no sítio Y ou no sítio Z depende sensivelmente da natureza do elemento de transição no sítio Y do que qualquer outro fato, como por exemplo do valor de momento magnético localizado  $\mu_{\text{Co}}$  em cada liga.

Obviamente é necessário que os dados sejam ampliados sobre o CHM do Ta no sítio Y nas outras ligas tais como  $\text{Co}_2\text{V}(\text{Ga}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Si})$  e  $\text{Co}_2\text{Nb}(\text{Ga}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Si})$  antes de estabelecer sistemáticas mais específicas. Entretanto os dados obtidos

até agora, permitem afirmar que existem dois tipos diferentes de comportamento para impurezas não magnéticas nas mesmas ligas de Heusler:

1-) Campos magnéticos sobre o Ta nos átomos de metais de transição não magnéticos; nestas ligas de Heusler, comportam-se como em outros meios magnéticos como Fe, Co, Ni, sugerindo que os mecanismos que produzem estes campos sejam similares em ambos sistemas;

2-) Os campos sobre átomos da série s-p não seguem o mesmo comportamento e são sensíveis à natureza de seu segundo vizinho, átomos de metais de transição não magnéticos.

Como já foi mencionado anteriormente, as medidas de campo hiperfino magnético de diversas impurezas em matrizes magnéticas Fe, Co, Ni e Gd realizadas por diversas técnicas, mostram um comportamento semelhante do CHM em função do número atômico da impureza para todas as matrizes. Na figura V-1 são mostrados resultados para a matriz de Fe. Embora uma explicação teórica totalmente satisfatória ainda não exista, já foram desenvolvidos diversos modelos para explicar o CHM nos sítios não magnéticos, como por exemplo o modelo de Friedel<sup>97</sup>. Existem várias versões deste modelo; e foi o primeiro modelo elaborado para descrever o CHM gerado pelos elétrons de condução sobre um átomo não magnético em matriz ferromagnética.

Supõe-se neste modelo que a impureza contribui com a maioria de seus elétrons de valência para banda de condução. Uma diferença entre a carga desta impureza e o íon da matriz produz uma forte perturbação ao redor da impureza, e o estado de elétron de condução no local da impureza pode ser substancialmente modificado em relação ao estado de elétron de condução da matriz. Esta diferença de carga  $\Delta Z = (Z_{\text{impureza}} - Z_{\text{matriz}})$  deve ser blindada pelos elétrons de condução para manter a neutralidade da carga no material. Friedel<sup>97</sup> mostrou que esta blindagem da carga pelos elétrons de condução no local da impureza produz na matriz uma oscilação na densidade da carga eletrônica cuja, amplitude diminui

CHM (KOe)

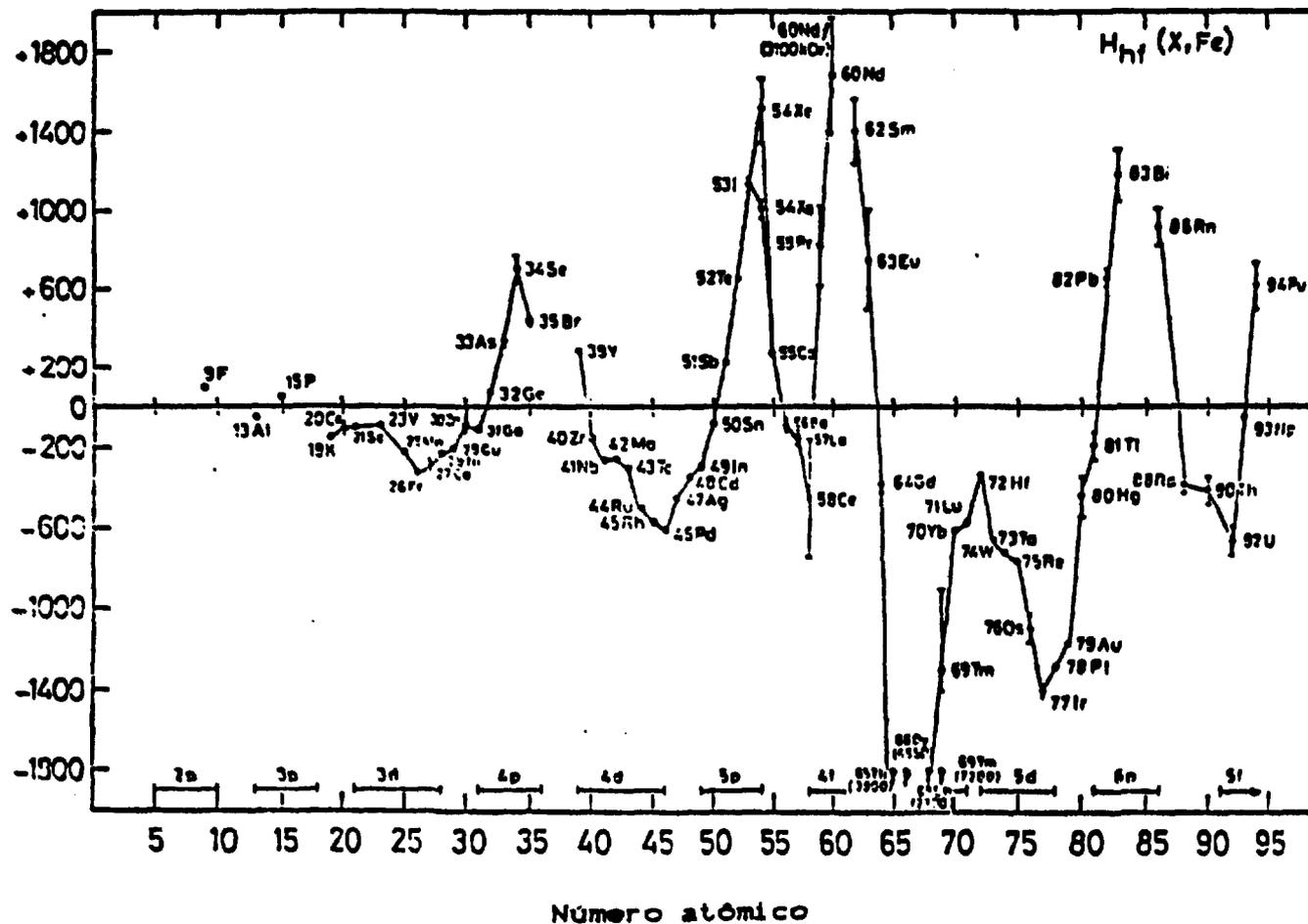


Figura V-1 : Variação do CHM em função do número atômico.

assintoticamente e gera um potencial depende do spin e conseqüentemente uma densidade de spin diferente de zero no local da impureza. Esta densidade de spins dos elétrons de condução no sitio de átomos não magnéticos é por sua vez responsável pelo CHM observado. A sistemática de CHM observada experimentalmente pode assim ser explicada apenas pela diferença de carga entre a impureza e a matriz. A diferença do volume atômico entre a impureza e matriz é desprezada.

Várias modificações foram introduzidas no modelo básico de Friedel<sup>37</sup> a fim de adaptá-lo para situações e sistemas específicos<sup>38-42</sup>, inclusive para as ligas de Heusler. Os primeiros cálculos realizados foram para as ligas de Heusler tipo  $Cu_2MnZ$  ( $X = Al, In, Sn...$ ). De acordo com estes modelos, o campo hiperfino magnético nestas ligas são produzidos pela polarização dos spins (cuja amplitude é oscilatória em função da distância) dos elétrons de condução induzida pelo momento localizado no átomo de Mn. Desta forma os autores obtiveram sinais e magnitude dos CHM em razoável acordo com os valores experimentais. Algumas tentativas já foram feitas para a utilização destes modelos nos cálculos de CHM nas ligas de Heusler tipo  $Co_2YZ$ <sup>43,44</sup>, porém com sucesso apenas moderado.

Os modelos existentes são aproximações e têm sido utilizados somente para cálculos que reproduzem as tendências dos CHM medidos sem pretensões para uma comparação detalhada entre o valor teórico e o valor experimental. Isso mostra que há a necessidade de trabalhos teóricos mais completos e detalhados que ofereçam uma base para comparação com os resultados experimentais. Por outro lado, antes que os modelos mais precisos possam ser desenvolvidos, é indispensável que sejam obtidos amplos dados experimentais que procurem estabelecer tendências sistemáticas de CHM seja em ligas de Heusler ou em outros sistemas magnéticos.

## CAPITULO VI

### CONCLUSÕES

As ligas de Heusler têm mostrado excelentes sistemas que possibilitam o estudo das propriedades magnéticas de compostos metálicos. Essas ligas têm despertado grande interesse no seu estudo, devido à grande variedade de ligas e da possibilidade de se combinar elementos em proporções até não estequiométricas, verificando o comportamento das propriedades magnéticas.

Uma grande lacuna existente no estudo das propriedades magnéticas surge ao se tentar obter uma explicação sobre os mecanismos que originam os CHM transferidos a impurezas não magnéticas diluídas em compostos magnéticos. O intenso estudo dos CHM nos diversos sítios das ligas de Heusler, têm contribuído para melhor compreender os mecanismos que originam os CHM. Nas ligas de Heusler baseadas, no cobalto ( $\text{Co}_2\text{YZ}$ ), a aferição do CHM no sítio Y e Z tem revelado o efeito local sobre o campo transferido. Isto se deve pelo fato do Co ser o elemento que carrega o momento magnético responsável pela polarização de spins dos elétrons de condução, uma vez que os sítios Y e Z na estrutura cristalina ocupam posições equivalentes. Medidas de CHM no sítio Z tal como Sn, têm revelado que o campo magnético transferido é positivo, além de apresentar uma dependência do elemento Y. Quanto ao elemento Y, diante dos dados disponíveis, em conjunto com os obtidos neste trabalho, verifica-se que o campo transferido à impureza não magnética se comporta como o de impurezas não magnéticas diluídas em matrizes magnéticas e o seu valor apresenta uma dependência do elemento Y.

A existência de poucas informações sobre CHM no sítio Y das ligas  $\text{Co}_2\text{YZ}$  permitem fazer um estudo sistemático em diversas ligas e verificar o seu comportamento. Neste trabalho foi feita a medida do CHM no  $^{181}\text{Ta}$  no sítio Y das ligas  $\text{Co}_2\text{NbAl}$  e

Co<sub>2</sub>VAL.

As medidas foram realizadas com o uso da técnica de correlação angular gama-gama perturbada diferencial. Utilizou-se um espectrômetro automático para correlação angular gama-gama agregado à eletrônica convencional. Para o desenvolvimento deste trabalho houve a necessidade de um esforço conjunto de todo grupo de correlação angular gama-gama perturbada e de diversos setores do Instituto. Podemos destacar o preparo e confecção das amostras, pois houve a necessidade de desenvolver e construir o forno de arco que é utilizado para a fusão das mesmas. A falta de informações na literatura sobre os tratamentos térmicos empregados ocasionaram um maior tempo dispendido na obtenção das amostras com estrutura L2<sub>1</sub>. Diversas amostras foram analisadas por difração de raio-X até chegarem ao padrão desejado.

Na montagem do arranjo experimental, houve a necessidade de testar todos os módulos, construir e consertar equipamentos que seriam utilizados como: a construção do "dedo fric", reparos no eletroímã e na própria mesa de correlação angular gama-gama. Alheio a estes problemas, a limitação em tempo do sistema eletrônico permitiu apenas estimar o sinal do campo obtido nas duas ligas.

A presença de interações quadrupolares observadas em medidas efetuadas acima da temperatura de Curie não foram analisadas. Essas interações podem ter sua origem em alguma quebra de simetria da amostra, sugerindo que se faça um tratamento térmico mais prolongado, que possa corrigir essa perda de simetria e desta forma a ausência de interações quadrupolares tornariam a análise da curva de A<sub>22</sub>(t) mais simples.

Diante dos dados disponíveis é possível que exista duas sistemáticas de CHM em ligas de Heusler, porém é necessário uma investigação mais profunda para se chegar a uma conclusão mais sólida. Para verificar se ocorre uma dependência recíproca em relação ao elemento Z, seria interessante determinar o CHM nas ligas Co<sub>2</sub>YZ, (Y = V, Nb, Ta; Z = Al, Ga, Si, Ge, In) utilizando o

<sup>182</sup>Ta para o sítio Y e o <sup>113</sup>Cd para o sítio Z.

Para o desenvolvimento da proposta apresentada, atualmente o laboratório dispõe de toda a infra-estrutura necessária, e recentemente instalamos dois detectores de BaF<sub>2</sub>, que apresentam uma maior eficiência e melhor resolução em tempo quando comparado com os detectores NaI(Tl). O propósito do laboratório é determinar o CHM nos sítios Y e Z das ligas de Heusler do tipo Co<sub>2</sub>YZ, e com amostras onde ocorra variação na concentração do elemento Y ou Z. Deste modo, esperamos contribuir com informações que possam identificar uma sistemática de ocorrência dos CHM e futuramente propor um modelo teórico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1-) RAO, G.N. Dilute impurity hyperfine fields in Fe, Co, Ni and Gd. *At. Data Nucl Data Tables*, 15:553-76, 1975.
- 2-) DIBNER, B. *Oersted and the discovery of electromagnetism*. New York, N.Y., Blaisdell, 1962.
- 3-) WEISS, P. Hypothesis of the molecular field and ferromagnetic properties. *J. Phys.*, 6:661-90, 1907.
- 4-) HEISENBER, W. Zur theorie des ferromagnetismus. *Z. Phys.*, 49: 619-36, 1928.
- 5-) DIRAC, P.A.M. Quantum mechanics of many electron systems. *Proc. R. Soc. London, ser A*, 123:714-33, 1929.
- 6-) HEUSLER, F. Magnetic Mn alloys berichte der deutschen. *Phys. Ges.* 5: 219, 1903.
- 7-) WEBSTER, P.J. Heusler alloys. *Contemp. Phys.*, 10(6):559-77, 1969.
- 8-) BRADLEY, A.J. & RODGERS, J.W. The crystal structure of the heusler alloys. *Proc. R. Soc. London, Ser. A.*, 144:340-59, 1934.
- 9-) BOTHE & BAEYER V. *Z. Phys.*, 95:417, 1935. apud DUNWORTH, J.W. The application of the method of coincidence counting to experiments in nuclear physics. *Rev. Sci. Instrum.*, 11:167-80, 1940.
- 10-) DUNWORTH, J.W. The aplication of the method of coincidence counting to experiments in nuclear physics. *Rev. Sci. Instrum.*, 11:167-80, 1940.
- 11-) HAMILTON, D.R. On directional correlation of sucessive quanta. *Phys. Rev.*, 58:122-31, 1940.



- São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1974. (IEA - Pub - 350).
- 22-) DEBRUNNER, P.; HEER, E.; KUNDIG, W. ; RUETSCHI, R. Dar niveauschema der  $^{181}\text{Ta}$ . *Helv. Phys. Acta*, 29:463-506, 1965.
- 23-) GRABOWKI, Z.; PETERSSON, B.G.; GERHOLM, T.R.; THUN, J.E. Penetration matrix elements and nuclear structure effects in  $^{181}\text{Ta}$ . *Nucl. Phys.* 24:251-68, 1961.
- 24-) MACGOWAN, F. K. Angular correlations of gamma rays in  $^{181}\text{Ta}$  *Phys. Rev.*, 93(3):471-7, 1954.
- 25-) NUCLEAR Data Sheets, 43(3):329, 1984.
- 26-) BUSCHOW, K.H.J. & VAN ENGEN, P.G. Magnetic and magneto optical properties of heusler alloys based on aluminium gallium. *J. Magn. Magn. Mat.*, 25: 90-6, 1981.
- 27-) ZIEBECK, K.R.A & WEBSTER, P.J. A neutron diffraction and magnetization study of heusler alloys containing Co and Zr, Hf, V or Nb. *J. Phys. Chem. Solids*, 35:1-7, 1974.
- 28-) CULLITY, B.D. - Elements of X-ray diffractions. London, Addison - Wesley, 1967.
- 29-) WEAST, E. C. *Handbook of Chemistry and Physics*. 51.ed. Cleveland, OH, Chemical Rubber, 1970.
- 30-) LIVI, R.P.; LIVI, F.P.; ROGERS, J.D. ; ZAWISLAK, F. C. Study of the hyperfine magnetic field acting on  $^{181}\text{Ta}$  in Ni matrix. *Phys. Rev., B: Condens. Matter.*, 8(7):3098-3102, 1973.
- 31-) CAMERON, J. A.; GARDNER, P.R.; PRESTWICH, W.V.; ZAMORI, Z.; SANTRY, D.C. Hyperfine field at  $^{181}\text{Ta}$  nuclei in a nickel lattice. *Can. J. Phys.*, 48:2725-9, 1970.

- 32-) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Calculated pattern peak height 1970 (ASTM C 2026). In: 1970 ANNUAL book of ASTM standards, section 29: General methods and instrumentation.
- 33-) SOUZA, S.D. DE; SAXENA, R.N.; SHREINER, W.; ZAWISLAK, F.C. Magnetic hyperfine fields in heusler alloys  $\text{Co}_2\text{YZ}$  (Y=Ti, Zr.; Z=Al, Ga, Sn). *Hyperfine Interact.*, 34:431-4, 1987.
- 34-) SILVA, R. DA; SAXENA, R.N.; SCHAF, J.; LIVI, F.P.; ZAWISLAK, F.C. Magnetic hyperfine field on Ta in  $\text{Co}_2\text{HfAl}$  and  $\text{Co}_2\text{HfGa}$  heusler alloys. *Hyperfine Interact.*, 9:489-94, 1981.
- 35-) BAGGIO-SAITOVITCH, E.; BUTZ, T.; VASQUEZ, A.; VINCZE, I.; WAGNER, F.E.; ENDO, K. Hyperfine fields in Co based heusler alloys. *J. Phys. C*, 37(6):417-20, 1976.
- 36-) VINCZE, I.; KOCH, W.; BAGGIO-SAITOVITCH, E.; ENDO, K. Tin hyperfine fields in  $\text{Co}_2\text{VSn}$  and  $\text{Co}_2\text{NbSn}$  from mössbauer spectroscopy. *Solid State Commun.* 19:997-9, 1976.
- 37-) FRIEDEL, J. Metallic alloys. *Nuovo Cim.* 7 (supl. 2):287-311, 1958.
- 38-) CAROLI, B. & BLANDIN, A. Champs hyperfins dans les alliages d'heusler. *J. Phys. Chem. Solids*, 27: 503-8, 1966.
- 39-) CAMPBELL, I.A. & BLANDIN, A. Hyperfine fields at non-magnetic sites in metals. *J. Magn. Magn. Mat.*, 1:1-10, 1973.
- 40-) JENA, P. & GELDART, D.J.W. Interpretation of hyperfine fields in concentrated ferromagnetic alloys. *Solid State Commun.*, 15:139-42, 1974.
- 41-) DANIEL, E. & FRIEDEL, J. Sur la polarisation de spin des electrons de conductibilite dans les metaux ferromagnetiques. *J. Phys. Chem. Solids*, 24: 1601-7, 1963.
- 42-) BLANDIN, A. & CAMPBELL, I. A. Ruderman-kittel-kasuya-yoshida

spin polarization in a strongly perturbed medium and applications to hyperfine fields. *Phys. Rev. Lett.*, 31(1): 51-4, 1973.

43-) ENDO, K., SHINOGI, A.; VINCZE, I. Hyperfine fields at tin site in heusler alloys:  $\text{Co}_2\text{TiSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$  and  $\text{Co}_2\text{HfSn}$ . *J. Phys. Soc. Jpan.* 40(3):674-8, 1976.

44-) GORLICH, E.A.; KMIEC, R.; LATKA, K.; MATLAK, T.; RUEBENBAUER, K.; SZYTULA, A.; TOMALA, K. Transferred hyperfine fields at the tin site in the heusler-type alloys  $\text{Co}_2\text{YSn}$  (Y=Ti,Zr,Hf,V). *Phys. status solidi A* 30:765-70, 1975.