

I W v I I *Energéticas » Nuclen»*

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**ESTUDO DO CAMPO HIPERFINO MAGNÉTICO  
NO  $^{181}\text{Ta}$  NO SÍTIO Y DAS LIGAS DE HEUSLER  
 $\text{Co}_2\text{YZ}$  (Y = Ti, Nb, V e Z = Si, Ge, Sn e Ga)**

**ARTUR WILSON CARBONARI**

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Tecnologia Nuclear.

Orientador:  
Or. Rajendra Narain Saxena

**São Paulo  
1992**

*Rosana, rmn*

## Agradecimentos

Agradeço a todos que colaboraram na realização deste trabalho, em especial às seguintes pessoas:

Prof. **Dr. Rajendra Narain Saxena** qn<, além da orientação, apoio e incentivo na orientação deste trabalho, devo também a minha formação como pesquisador, dentro dos mais altos padrões éticos e prolissionais.

ívlsc. **Willi Pendi Jr.e Msc. Roberti) Nunes Attili** pela colaboração e apoio sem o que seria muito difícil a realização de.«tc trabalho, além da amizade.

Alex **Carlos Pellegrini Mendes** pelos pr<.gramas de análise, e pelas dicas no "Látex".

**Dr. Sylvio Dionysio de Souza e Dia. Maristela O. Dionysio de Souza** da UFSCar pela confecção da amostra de  $\text{Co}_2\text{Nb}$ (!a e pelas análises por difração de raios-x.

**Ana Maria e Ineide** pela prestação de serviços de secretaria e amizade.

Aos companheiros do IEO e do IEE do 1! HN, pela colaboração na confecção e manutenção dos equipamentos .

Aos amigos da Divisão de Física Nuclear pelo incentivo e amizade.

Obrigado, Artur

# ESTUDO DO CAMPO HIPERFINO MAGNÉTICO NO $^{181}\text{Ta}$ NO SÍTIO Y. DAS LIGAS DE HEUSLER $\text{Co}_2\text{YZ}$ (Y = Ti, Nb, V E Z = Si, Ge, Sn, Ga)

Artur Wilson Carbonari

## Resumo

Foram medidos os campos hiperfinos magnéticos no  $^{181}\text{Ta}$  nos sítios Y das ligas de Heusler  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiGe}$ ,  $\text{Co}_2\text{NbGa}$ ,  $\text{Co}_2\text{VGa}$  e  $\text{Co}_2\text{VSn}$ , pela técnica de Correlação Angular 7 — 7 Perturbada Diferencial em Tempo, utilizando-se a bem conhecida cascata gama 133-482 keV do decaimento do  $^{181}\text{Ta}$ . As medidas foram realizadas em um espectrômetro gama automático com dois detetores de  $\text{BaF}_2$  e a eletrônica convencional associada.

A intensidade dos campos hiperfinos magnéticos no  $^{181}\text{Ta}$  foi medida a 77 K para todas as ligas. O sinal do campo também foi determinado para todas as ligas, exceto no caso da ligas  $\text{Co}_2\text{VSn}$ , realizando as medidas com um campo magnético externo ( $\sim 5$  kGauss) aplicado nas amostras.

Os resultados são discutidos juntamente com resultados anteriores obtidos tanto no  $^{181}\text{Ta}$  no sítio Y quanto no Sn no sítio Z em ligas de Heusler do tipo  $\text{Co}_2\text{YZ}$ . O modelo de Blandin-Campbell foi utilizado para reproduzir a sistemática dos valores do campo hiperfino magnético, e a principal conclusão deste trabalho é que os valores do campo hiperfino magnético tanto no  $^{181}\text{Ta}$  quanto no Sn dependem sensivelmente da natureza química do elemento de transição no sítio Y.



# HYPERFINE MAGNETIC FIELDS ON $^{181}\text{Ta}$ AT THE Y SITE OF THE HEUSLER ALLOYS $\text{Co}_2\text{YZ}$ ( $Y = \text{Ti, Nb, V}$ AND $Z = \text{Si, Ge, Sn, Ga}$ )

Artur Wilson Carbonari

## Abstract

The hyperfine magnetic fields on  $^{181}\text{Ta}$  nuclei at the Y site in the Heusler alloys  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiGe}$ ,  $\text{Co}_2\text{NbGa}$ ,  $\text{Co}_2\text{VGa}$  and  $\text{Co}_2\text{VSn}$  was measured by means of the Time Differential Perturbed 7—7 Angular Correlation (TDPAC) technique, using the well-known 133-482 keV gamma cascade in the  $^{181}\text{Ta}$  decay. The measurements were carried out using an automatic gamma spectrometer with two  $\text{BaF}_2$  detectors and the conventional electronics.

The magnitude of hyperfine magnetic field at  $^{181}\text{Ta}$  was measured at 77 K for all the alloys. The signs of the fields were also determined for all the alloys, except in the case of  $\text{Co}_2\text{VSn}$ , by performing the measurements with an external magnetic field ( $\sim 5$  kGauss) applied to the samples.

The results are discussed together with previous results at  $^{181}\text{Ta}$  on Y site as well as at  $^{181}\text{Ta}$ , Sn on Z site for Heusler alloys  $\text{Co}_2\text{YZ}$ . The Blandin-Campbell model was used to reproduce the mhf systematics, and the main conclusion is that the reduced mhf depends mainly on the chemical nature of the non-magnetic transition element on Y site.

# Índice

<b>1</b>	<b>O Campo Hiperfino Magnético</b>	<b>3</b>
1.1	Magnetismo . . . . .	3
1.1.1	Origens do ferromagnetismo . . . . .	4
1.2	Origens do campo hiperfino magnético . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Ligas de Heusler</b>	<b>15</b>
2.1	Introdução . . . . .	15
2.2	Composição e estrutura das ligas de Heusler . . . . .	16
2.3	Utilização das ligas de Heusler para o estudo do CHM . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Modelos teóricos para o CHM</b>	<b>22</b>
3.1	Modelo de Friedet . . . . .	23
3.2	Modelo de Daniel-Friedel . . . . .	23
3.3	Modelo de Caroli-Blandin . . . . .	25
3.4	Modelo de Jena e Geldart . . . . .	27
• 3.5	Modelo de Blandin e Campbell . . . . . <i>r.</i> . . . . .	28
3.6	Modelo de Stearns . . . . .	31
<b>4</b>	<b>A técnica de correlação angular perturbada</b>	<b>33</b>
4.1	Princípios básicos da correlação angular . . . . .	34
4.1.1	Correlação angular gama-gama direcional . . . . .	34
4.2	Correlação Angular Perturbada . . . . .	38
4.2.1	Interações Quadrupolares Estáticas . . . . .	40
4.2.2	Interações Magnéticas Estáticas . . . . .	43
4.3	Limitações da técnica de correlação angular perturbada e relações com outras técnicas . . . . .	47

<b>5</b>	<b>Procedimento experimental</b>	<b>49</b>
5.1	Introdução . . . . .	49
5.2	Preparação das amostras . . . . .	50
5.2.1	Caracterização da estrutura das amostras pela técnica de difração de raios x . . . . .	52
5.2.2	O núcleo radioativo de prova . . . . .	58
5.3	Utilização da técnica de correlação angular gama-gama perturbada para as medidas das amostras . . . . .	59
5.3.1	O espectrómetro de correlação angular. . . . .	57
5.3.2	Dispositivos experimentais auxiliares. . . . .	60
5.3.3	Condições experimentais para as medidas das ligas de Heusler . . . . .	69
5.4	Tratamento e análise dos dados experimentais . . . . .	70
<b>6</b>	<b>Resultados experimentais</b>	<b>74</b>
6.1	Resolução em tempo e teste do espectrómetro de correlação angular perturbada	74
6.2	Resultados experimentais para as amostras de ligas de Heusler. . . . .	76
6.2.1	Liga $\text{Co}_2\text{NbGa}$ . . . . .	76
6.2.2	Liga $\text{Co}_2\text{VGa}$ . . . . .	78
6.2.3	Liga $\text{Co}_2\text{TiSi}$ . . . . .	81
6.2.4	Liga $\text{Co}_2\text{TiGe}$ . . . . .	81
6.2.5	Liga $\text{Co}_2\text{VSn}$ . . . . .	82
6.2.6	Liga $\text{Co}_2\text{NbSn}$ . . . . .	85
6.2.7	Valores dos CHM obtidos para as ligas medidas . . . . .	85
<b>7</b>	<b>Discussão e análise dos resultados</b>	<b>90</b>
7.1	Aplicação de modelos teóricos para as ligas de Heusler baseadas no cobalto. . . . .	96
<b>8</b>	<b>Conclusões</b>	<b>104</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>108</b>

## Introdução

A origem do ferromagnetismo no ferro, principalmente, tem sido um objeto de estudo fascinante, causando controvérsias até hoje, quanto à completa descrição do fenômeno.

O primeiro capítulo deste trabalho descreve as origens do ferromagnetismo segundo duas teorias: a teoria do campo molecular e a teoria de bandas, sendo que a explicação para a origem física da interação entre elétrons com spins emparelhados é fornecida por Heisenberg. Esta interação de troca pode ser entendida como se segue: o princípio de Pauli (anti-simetrização da função de onda) faz com que os elétrons com spins paralelos sejam mais afastados uns dos outros em média do que elétrons com spins antiparalelos. Entretanto, quando a interação Coulombiana é levada em conta, esta será maior para os pares de elétrons com spins antiparalelos (uma vez que estes estão mais próximos). Isto causa uma repulsão maior entre elétrons com spins antiparalelos, ou por outro lado, faz com que elétrons com spins paralelos permaneçam mais próximos.

Contudo, o modo como a interação de troca age nos compostos ferromagnéticos ainda não está completamente explicado. Inicialmente pensou-se que a interação de troca direta entre os elétrons  $3d$  dos elementos ferromagnéticos era responsável pela ocorrência do magnetismo. Mas, cálculos mais cuidadosos mostraram que este mecanismo não tem intensidade suficiente para explicar a temperatura de Curie observada. Considera-se, atualmente, a interação de troca indireta entre os spins dos íons magnéticos via elétrons de condução como o mecanismo mais provável.

Os spins dos elétrons polarizados interagem com os momentos de dipolo magnético dos núcleos presentes na substância magnética originando um campo hiperfino magnético CHM neste núcleo. Como os núcleos podem emitir radiações (no caso de núcleos radioativos), este CHM desempenha um papel muito importante na investigação dos mecanismos de polarização dos elétrons nas substâncias magnéticas, pois a radiação carrega esta informação e pode ser detectada por diversos métodos. O restante deste capítulo descreve as origens do CHM.



Um sistema ferromagnético muito interessante que pode ser usado na investigação dos mecanismos de polarização de spin pela medida do CHM nos sítios dos elementos que o compõem são as ligas de Heusler, descritas no capítulo 2.

As ligas de Heusler são compostos intermetálicos do tipo  $X_2YZ$ , onde X é um metal nobre ou de transição com a camada  $d$  externa quase cheia (Co, Ni, Cu, etc.); Y é um metal de transição com a camada  $d$  menos completa (Ti, Sc, Nb, etc.) e Z é um metal da série  $sp$ .

As ligas de Heusler mais estudadas até então têm sido aquelas do tipo  $X_2MnZ$ , para as quais já existe uma grande quantidade de dados experimentais para o CHM principalmente no sítio Z. Outra família de ligas de Heusler que desperta grande interesse por suas características são aquelas baseadas no cobalto, do tipo  $Co_2YZ$ . Estas se diferenciam das primeiras pelo fato do átomo-magnético ocupar o sítio X, e ter como primeiros vizinhos tanto o elemento de transição Y, quanto o elemento da série  $sp$ .

Neste trabalho optou-se por acrescentar mais dados experimentais à sistemática de valores do CHM no sítio Y das ligas baseadas no Co,  $Co_2YZ$ . Sistemática esta que vem sendo estudada por este laboratório. Já existem alguns valores do CHM para ligas com Y = Ti, Zr, Hf e Z = Al, Ga, Sn e somente duas medidas com Y = Nb, V e Z = Al, além de duas medidas para Y = Sc e Z = Al, Sn. Assim, este trabalho acrescenta mais valores experimentais do CHM para ligas onde Y = V, Nb e Z = Ga, Sn, e utiliza dois novos elementos para o sítio Z, Si e Ge, completando a série de medidas do CHM para ligas com Y = Ti.

O capítulo 3 apresenta os modelos teóricos usados para descrever o CHM em impurezas diluídas em matrizes ferromagnéticas como Fe, Co e Ni e suas modificações usadas para descrever ligas de Heusler.

O método experimental e os procedimentos experimentais adotados são descritos nos capítulos 4 e 5 respectivamente, enquanto que os resultados obtidos são apresentados no capítulo 6. A discussão e análise dos resultados experimentais e a aplicação do modelo de Blandin e Campbell para descrever a sistemática experimental são tratados no capítulo 7. O capítulo 8 encerra este trabalho com as conclusões e comentários.

# Capítulo 1

## O Campo Hiperfino Magnético

### 1.1. Magnetismo

O magnetismo é devido a elétrons em movimento. As propriedades magnéticas exibidas pelas substâncias são inteiramente devidas aos elétrons de seus átomos, que possuem um momento magnético em virtude de seu movimento. O núcleo do átomo também possui um momento magnético pequeno, que é insignificante quando comparado àquele dos elétrons, e não afeta as propriedades magnéticas da substância.

Os elétrons exibem dois tipos de movimento, orbital e de spin, cada um possuindo um momento magnético associado, que é uma quantidade vetorial normal ao plano da órbita no primeiro caso, e paralelo ao eixo do spin no segundo caso. Como o átomo contém muitos elétrons, cada um deles "girando" ao redor de seu eixo e movendo-se em sua órbita, o momento magnético do átomo é um vetor soma de todos os momentos eletrônicos, o que resulta em duas possibilidades:

1. Os momentos magnéticos dos elétrons são orientados de tal maneira que eles se cancelam uns aos outros, e o átomo como um todo não apresenta momento magnético líquido (o resultado é nulo).
2. Os momentos magnéticos dos elétrons cancelam-se apenas parcialmente e o átomo apresenta um momento magnético líquido.

As substâncias constituídas por átomos do último tipo podem apresentar respostas diferentes quando são submetidas a um campo magnético, dependendo da sua estrutura magnética, o que resulta nos vários tipos de ordenamento magnético.

A resposta intensa à aplicação de um campo magnético exibida por algumas substâncias como o ferro, níquel ou cobalto puro ou em liga, é conhecida por ferromagnetismo. Um sólido ferromagnético é ordenado com uma estrutura magnética contendo spins paralelos. Tal situação resulta numa magnetização espontânea, mesmo na ausência de um campo magnético aplicado. De um modo mais geral, a amostra permanece magnetizada por algum tempo quando o campo aplicado é retirado. Tal fato é uma indicação da propriedade mais característica dos materiais ferromagnéticos.

Outro aspecto relevante é a magnitude ou intensidade da magnetização espontânea, que é melhor entendida pela observação de um monocristal. Numa amostra monocristalina, é possível estabelecer uma direção cristalográfica segundo a qual a magnetização é saturada. O comportamento observado em materiais policristalinos é semelhante ao verificado em monocristais. Estes materiais normalmente são compostos de pequenas regiões denominadas domínios magnéticos no interior dos quais a magnetização é saturada seguindo uma direção diferente para cada um. Os tamanhos relativos e direções de magnetização de cada domínio mudam progressivamente com o aumento do campo aplicado até que o cristal como um todo atinge a saturação num único domínio na direção do campo aplicado. Ou seja, o momento magnético de um cristal pode ser muito menor do que o seu momento de saturação, sendo necessário aplicar um campo magnético externo para saturar a amostra.

Este comportamento complexo conhecido como ferromagnetismo é portanto reduzido a dois aspectos principais: primeiro a ocorrência da magnetização e segundo, o modo pelo qual a magnetização está distribuída na forma de domínios magnéticos.

Poucos elementos puros exibem o ferromagnetismo, aqueles em que este fenômeno é observado podem ser divididos em dois grupos: os da série de transição do grupo do ferro da tabela periódica (metais *3d*: ferro, níquel e cobalto) e aqueles pertencentes ao grupo das terras raras (metais *4f*: gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio e túlio).

### 1.1.1. Origens do ferromagnetismo

A primeira teoria para explicar a ocorrência do ferromagnetismo foi formulada por P. Weiss [1] em 1906 com a hipótese do campo molecular. Para explicar a origem do momento magnético espontâneo, Weiss supôs a existência de um campo molecular interno nas substâncias ferromagnéticas, que cria uma orientação paralela para os momentos magnéticos dos átomos. A teoria do campo molecular de Weiss permitiu explicar muitas propriedades

dos materiais ferromagnéticos mas não forneceu nenhuma explicação para a origem física deste campo.

Esta explicação foi sugerida por Heisenberg [2] que usou o formalismo da mecânica quântica para estabelecer que o ferromagnetismo é uma propriedade de um sistema de elétrons que interagem basicamente por meio de forças eletrostáticas que aparecem a partir da aplicação do princípio da exclusão de Pauli para dois átomos como um todo. Heisenberg notou que há alguma superposição das nuvens eletrônicas associadas com átomos magnéticos vizinhos, e que tal fato influencia o modo pelo qual os elétrons podem ocupar os vários estados de spin parcialmente preenchidos das subcamadas destes átomos. Para ilustrar tal fato, pode-se observar o que ocorre quando dois átomos de Hidrogênio são colocados tão próximos que seus dois elétrons de mesma energia podem vir a ocupar um mesmo ponto do espaço se eles possuírem spins antiparalelos. Entretanto, se os spins são paralelos, estes elétrons tendem a se afastar um do outro. Pode-se concluir então que a distância média entre dois elétrons deve ser diferente para spins paralelos e para spins antiparalelos e que, portanto, a energia coulombiana eletrostática é modificada pela orientação dos spins, sendo diferente nos dois casos.

Os elétrons são partículas indistinguíveis, ou seja, elétrons de átomos vizinhos podem trocar de lugar indistintamente. Como os elétrons obedecem à estatística de Fermi-Dirac, a função de onda de um sistema de elétrons, como no caso de dois átomos vizinhos, precisa ser anti-simétrica com relação à troca de quaisquer dois destes elétrons. Tal fato introduz um termo adicional, a energia de troca, na expressão para a energia total dos dois átomos.

Dirac [3] mostrou que esta interação de troca entre dois átomos  $i$  e  $j$  que possuem spins  $S_i$  e  $S_j$  é dada por:

$$H_{ex} = -2J_{ex}S_i \cdot S_j \quad (^{-1})$$

onde  $J_{ex}$  é a integral de troca que aparece devido à interação eletrostática entre as cargas dos dois átomos. A integral de troca é negativa quando a distância entre os átomos magnéticos vizinhos é pequena e isto faz com que a situação de spins paralelos seja energeticamente desfavorável. Entretanto, quando a distância é maior do que uma determinada distância crítica, a integral de troca torna-se positiva e o alinhamento dos spins é energeticamente favorecido.

O ferromagnetismo, portanto, exige um certo espaçamento mínimo entre os átomos magnéticos vizinhos, o que explica o comportamento magnético do Fe, Co e Ni, enquanto

que os elementos de transição que os precede na tabela periódica não exibem o fenômeno. No entanto, o espaçamento entre os vizinhos não pode ser muito grande, uma vez que a integral de troca tende a zero quando a distância entre os átomos é muito grande.

Este comportamento pode ser observado na figura 1.1 que mostra esquematicamente a curva da integral de troca em função da razão entre o raio atômico  $r_a$  e o raio de sua camada de elétrons  $3d$ ,  $r_a/r_{3d}$ , usualmente chamada curva de Bethe-Slater. Esta teoria explica também porque o manganês, que embora tenha momento magnético alto, não é ferromagnético. Isto ocorre porque a razão  $r_a/r_{3d}$  é muito pequena e a integral de troca é negativa (o Mn é antiferromagnético abaixo de 100 K). No entanto, ligas metálicas ferromagnéticas podem ser obtidas a partir de elementos não-ferromagnéticos como por exemplo MnSb ou as ligas de Heusler  $\text{Cu}_2\text{MnSn}$  ou  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ . Como os átomos de manganês nestas ligas ficam mais afastados uns dos outros do que no manganês puro, a razão  $r_a/r_{3d}$  torna-se grande o bastante para fazer a integral de troca positiva.

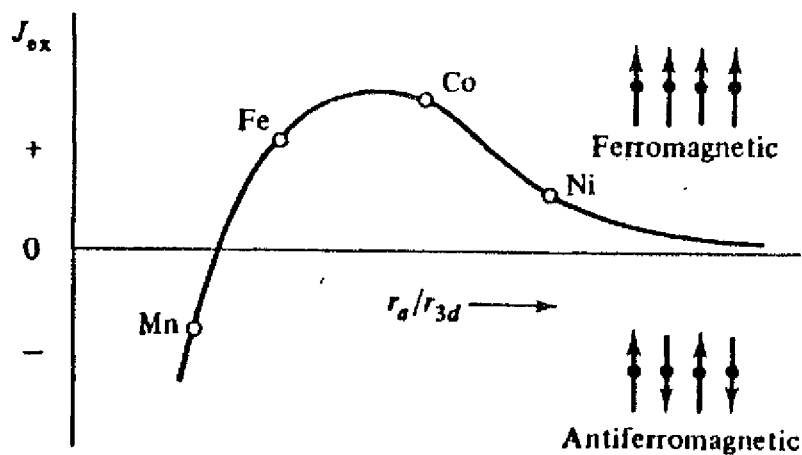


Figura 1.1: Representação esquemática da curva de Bethe-Slater

Quando a integral de troca é positiva, a sua magnitude é proporcional à temperatura de Curie do material, pois os spins, que são mantidos paralelos pela forte interação de troca, podem ser desordenados somente por grandes quantidades de energia térmica.

O cálculo da integral de troca para um sólido é mais complicado devido ao grande número

de elétrons envolvidos. Neste caso a interação de troca é dada por:

$$H_{ex} = -2j_2 J_e J_i S_j \quad (1.2)$$

A atuação precisa da interação de troca é ainda um problema não inteiramente resolvido. Inicialmente a ocorrência do ferromagnetismo foi atribuída ao comportamento dos elétrons  $3d$ . No entanto, verificou-se que a interação de troca direta entre tais elétrons não era de magnitude suficiente para explicar completamente o fenômeno. Sugeriu-se então que a origem das propriedades magnéticas dos metais ferromagnéticos estava na interação de troca entre os elétrons localizados  $3d$  ou  $4L$  em íons diferentes, sendo que o acoplamento era feito por meio dos elétrons da banda de condução. Este mecanismo é chamado de troca indireta e atua da seguinte forma: se um elétron da camada mais externa, de um átomo tem spin "para cima", um elétron de condução próximo terá, portanto, spin "para baixo". O spin deste elétron de condução irá forçar um elétron de um átomo vizinho a ter spin "para cima". Assim, os spins dos átomos adjacentes serão paralelos pela ação do elétron de condução que passa entre eles. Esta visão da interação de troca indireta foi contestada por cálculos de estrutura de banda e medidas de superfície de Fermi que indicam que os elétrons  $3d$  situam-se em bandas largas nos metais de transição e podem ser considerados como elétrons itinerantes, e não localizados.

A teoria de bandas do ferromagnetismo foi proposta por Stoner [4] e Slater [5] que, com base no conhecimento da densidade de estados na camada  $3d$  do cobre, assumiram que a densidade de estados no níquel deveria ser muito alta para a banda  $3d$ . Para que apareça um momento magnético líquido é necessário que alguns elétrons com spin "para baixo" sejam excitados para níveis de energia mais altos e invertam o sinal de seus spins, provocando um desequilíbrio no balanço de spins, com mais elétrons com spins "para cima" do que elétrons com spin "para baixo". Como a densidade de estados é muito alta no caso da camada  $3d$ , tal excitação não exige muita energia. Se, portanto, uma interação de troca positiva está atuando entre os elétrons  $3d$ , o número de spins "para cima" aumenta até que metade da camada  $3d$  esteja preenchida, deixando vagos os níveis da outra metade. Assim, o momento magnético líquido será proporcional ao número de níveis vagos na camada  $3d$ . Se um elétron a mais é adicionado ao átomo, ele irá ocupar um nível de spin "para baixo" vago e o momento magnético do átomo irá diminuir de 1 magneton de Bohr.

Resumindo, podemos enumerar os critérios para a existência do ferromagnetismo nos metais segundo a teoria de bandas:

1. Os elétrons responsáveis pelo ferromagnetismo devem estar "em bandas parcialmente preenchidas, deixando níveis de energia vagos disponíveis para serem ocupados por elétrons com spins desemparelhados.

A densidade de níveis na banda deve ser alta para que o aumento de energia causado pelo alinhamento dos spins seja pequeno.

Os átomos magnéticos devem ter uma determinada distância tal que a interação de troca possa fazer com que os spins dos elétrons  $3d$  de um átomo alinhem-se com os spins do átomo vizinho.

A exigência 1 elimina elétrons das camadas mais internas, enquanto que a exigência 2 elimina elétrons de valência, pois a densidade de níveis na banda de valência é baixa. Ainda, somente Fe, Co e Ni satisfazem a exigência 3. Entretanto, alguns metais de terras raras possuem camadas internas incompletas e com densidade de níveis alta de tal modo que estes elementos são fortes candidatos a apresentarem ferromagnetismo. De fato, alguns metais de terras raras são ferromagnéticos abaixo da temperatura ambiente, a sua magnetização espontânea é causada por um desequilíbrio de spins nas bandas  $Jf$ .

Há, então, duas interpretações para a configuração de spin nas substâncias ferromagnéticas. Uma é baseada no modelo do momento localizado no qual os elétrons responsáveis pelo ferromagnetismo são presos aos seus respectivos átomos e não se movem pelo cristal. Esta visão está implícita na teoria do campo molecular, tanto na sua forma original dada por Weiss, quanto na aproximação quântica de Heisenberg, que também é baseada na suposição de momentos localizados, pois a expressão para a interação de troca localiza explicitamente um certo momento magnético de spin em cada átomo.

A outra interpretação é dada por um modelo do elétron coletivo ou itinerante, baseada na teoria de bandas, na qual os elétrons responsáveis pelo ferromagnetismo são considerados pertencentes ao cristal como um todo e são capazes de se mover de um átomo a outro.

Portanto, não existe ainda um modelo definitivo para explicar a ocorrência do ferromagnetismo, principalmente pelo fato de que a distinção entre elétron localizado e elétron itinerante não é bem definida em um sólido.

De um modo geral, considera-se a teoria de bandas como basicamente correta, restando apenas o problema de se compreender a forma precisa das várias bandas, como elas são ocupadas pelos elétrons, como agem as forças de troca etc. Estes problemas são de enorme

dificuldade para serem resolvidos pois existem diversas versões baseadas na teoria de bandas e, em algumas delas alguns elétrons  $3d$  e  $4s$  são considerados ligados aos átomos, enquanto os restantes são itinerantes.

## 1.2. Origens do campo hiperfino magnético

Cada núcleo dos átomos presentes em um sólido ferromagnético sofre a ação do campo magnético causado pelos momentos magnéticos de spin dos elétrons que o circundam. Tais campos são chamados de campos hiperfinos magnéticos (CHM). Materiais paramagnéticos que possuem íons orientados aleatoriamente não produzem campos hiperfinos magnéticos.

Campos hiperfinos diferentes de zero são encontrados em materiais ordenados e indicam o valor médio no tempo do grau de polarização magnética dos elétrons próximos ao núcleo em questão. Portanto, se os núcleos envolvidos pertencem a uma determinada sub-rede, o CHM fornece uma medida relativa do momento magnético espontâneo desta sub-rede.

A hamiltoniana de interação entre o campo hiperfino magnético  $H$  produzido pelos elétrons do átomo e o momento de dipolo magnético do núcleo  $\vec{\mu}_i$  é dada por:

$$H_{CHM} = \sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{H}_i \quad (1.3)$$

Como o momento de dipolo do núcleo é dado por  $\vec{\mu}_i = g\mu_N \vec{I}_i$ , pode-se escrever a equação (1.3) como:

$$H_{CHM} = -\sum_i \mu_N g I_i H \quad (1.4)$$

onde  $\mu_N$  é o magneton nuclear,  $g$  é a razão giromagnética ou fator  $g$  do núcleo e  $I$  é o spin nuclear.

Como foi visto, o elétron possui um movimento orbital e de spin, e cada um deles contribui para o CHM da seguinte forma [6]:

1. O movimento orbital (parte orbital do momento angular eletrônico) é responsável por uma densidade de corrente eletrônica que gera um campo magnético clássico  $H^{\wedge}$ . Para os elementos de transição do grupo do Fe, esta contribuição é pequena, da ordem de 10 kGauss, pois o momento angular eletrônico orbital é atenuado pelo forte campo



cristalino, mas um pequeno momento orbital ainda se faz presente devido ao acoplamento spin-órbita. Para os elementos de transição do grupo das terras raras, esta contribuição é dominante, da ordem de  $10^1$  kGauss.

2. O movimento de spin dos elétrons está ligado às interações de troca existentes nas estruturas magnéticas e leva a uma interação-hiperfina entre o momento de dipolo do núcleo e o campo magnético associado ao spin eletrônico. Este campo é formado por duas partes:

- contribuição devida ao momento de dipolo do spin dos elétrons dos íons que estão nas vizinhanças do núcleo (interação dipolo-dipolo), chamada *H<sub>DD</sub>*- Esta contribuição é pequena da ordem de 10 kGauss e, se a estrutura cristalina do sólido é cúbica, como no caso do ferro, ela deve se anular.
- contribuição devida à interação de contacto de Fermi, existente entre o momento de dipolo magnético do núcleo e a densidade de magnetização de spin eletrônico no sítio do núcleo, denominada *H<sub>CF</sub>*- Esta interação aparece quando a função de onda do elétron tem um valor finito, o que só ocorre para elétrons de caráter *s*, neste caso o campo produzido é da ordem de  $10^2$  kGauss. A interação de contacto de Fermi pode ser subdividida em 3 contribuições:
  - a. dos elétrons *s* das camadas mais internas do átomo (caroço).
  - b. dos elétrons de valência pertencentes às camadas "magnéticas", mas que possuem características *s* devido à hibridização *s-d* na banda de condução de metais de transição (elétrons *3d*, no grupo do ferro).
  - c. dos elétrons de condução de caráter *s* (elétrons *4s*, no grupo do ferro).

Assim, o campo hiperfino magnético CHM produzido pela interação do núcleo com os elétrons que estão nas suas vizinhanças, denominado por *H<sub>hf</sub>*, pode ser escrito como a soma das contribuições orbital, dipolar e de contacto de Fermi:

$$H_{hf} = H_L + H_{DIP} + H_{CF} \quad (1.5)$$

Além destas contribuições, se for aplicado um campo magnético externo sobre a amostra ferromagnética, outra componente irá se somar ao CHM, que é o chamado campo local *H<sub>LOC</sub>*, que consiste na soma do campo externo, de demagnetização e de Lorentz. Todos estes campos

são aproximadamente uniformes em toda a extensão da amostra e a contribuição do campo local é geralmente pequena, da ordem de alguns kGauss apenas:

$$H_{LOC} = H_{EXT} + H_{D \cdot z \cdot M} + H_{LOTI} \quad (1.6)$$

com:

$H_{EXT}$  — campo externo aplicado

$$H_{DEM} = -DM$$

onde o fator de demagnetização  $D$  depende apenas da forma geométrica da amostra,  $M$  é a magnetização da amostra e  $M'$  é a magnetização em cada domínio, caso haja um só domínio,  $M' = M$ .

Assim, o campo magnético efetivo  $H_{eff}$  que é sentido pelo núcleo é dado pela soma do campo local e do campo hiperfino magnético originado nas interações com os elétrons:

$$H_{eff} = H_{LOC} + H_{eff} \quad (1.7)$$

Portanto, no caso particular de átomos não magnéticos "incorporados" a uma substância ferromagnética com simetria cúbica, a contribuição mais importante ao CÍM que age sobre os núcleos destes átomos, é aquela devida à interação de contacto de Fermi.

Do ponto de vista experimental, a determinação do CHM em núcleos incorporados à substâncias ferromagnéticas tem uma importância fundamental na investigação das interações de troca e de seu papel na origem das ordens magnéticas nos sólidos.

As contribuições para a interação de contacto de Fermi não podem ser separadas experimentalmente, no entanto, os experimentos nesta área contribuíram muito para o entendimento dos mecanismos de polarização. Por exemplo, a importância do mecanismo de polarização dos elétrons do caroço (CP) e a sua contribuição para o CHM em átomos magnéticos só passou a ser considerada quando o campo hiperfino no ferro foi achado ser negativo[7]. Nenhum outro mecanismo poderia produzir uma contribuição negativa tão grande.

O mecanismo de **polarização do caroço** é descrito a seguir. Em primeira aproximação os elétrons  $s$  do caroço não devem produzir CHM no núcleo, uma vez que eles estão emparelhados e não apresentam diferenças de spin num ou noutro sentido. Porém, se o átomo possui uma camada magnética parcialmente preenchida (p. ex. elétrons  $d$  desemparelhados), há uma interação de troca atrativa entre os spin "up" dos elétrons polarizados  $3d$  e

os spin "up" dos elétrons  $s$  do caroço, e uma interação repulsiva com os elétrons de spin "down". Conseqüentemente, a parte radial das funções de onda destes 2 tipos de elétrons  $s$  será diferente: uma empurrando os elétrons de spin "down" em direção ao núcleo, a outra puxando os elétrons de spin "up" para longe do núcleo. Como resultado, os elétrons mais internos polarizados com spin "down" produzem uma densidade de spin negativa no núcleo o que produz uma contribuição **negativa** para o CHM.

Outros mecanismos que também provocam densidades de spin diferentes de zero no núcleo são os efeitos de "**overlap**" e **covalência**. Genericamente, nestes casos ocorre transferência de CHM do íon magnético para o íon não magnético por meio de uma superposição de orbitais em que elétrons polarizados dos íons magnéticos "passam um certo tempo" nos orbitais dos íons não magnéticos. Estas contribuições são positivas.

Ruderman e Kittel[8] mostraram que os spins dos elétrons localizados de um íon magnético interagem com os spins dos elétrons de condução induzindo-lhes uma polarização de spin (**CEP**). Estas interações ocorrem principalmente entre elétrons  $d$  dos íons magnéticos e os elétrons  $s$  de condução e provocam uma oscilação na densidade de elétrons de condução. Este mecanismo é denominado comportamento **RKKY** em referência às iniciais de seus autores (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida)[9]. Considerando, agora, um íon não magnético a uma certa distância do íon magnético, a oscilação da densidade de spins dos elétrons de condução provoca uma densidade de spins diferente de zero no núcleo deste íon não magnético. Assim, este CHM induzido é uma função da distância do átomo magnético, oscilando entre valores positivos e negativos.

As medidas experimentais do CHM em núcleos de diversos elementos diluídos via implantação em matrizes das substâncias ferromagnéticas Fe, Co, Ni e Gd, feitas nas mais diversas concentrações e por diversos métodos foram compiladas e publicadas por Rao[10, 11] e mostram que o comportamento sistemático do CHM em função do número atômico da impureza é semelhante para todas as matrizes. Por exemplo, na figura 1.2 é mostrada a sistemática dos valores do CHM em impurezas diluídas em matriz de Fe. Nota-se que tais valores são negativos para os elementos de transição  $d$  e para aqueles da primeira metade da série  $s-p$ , mudando de sinal no meio desta série tornando-se intensos e positivos na segunda metade da série  $s-p$ .

Campos negativos na região de transição  $d$  podem ser explicados pelo mecanismo de polarização do caroço no qual os elétrons internos  $s$  da impureza são polarizados pelo momento magnético local dos elétrons  $d$  do mesmo átomo, enquanto que, como os átomos das impu-

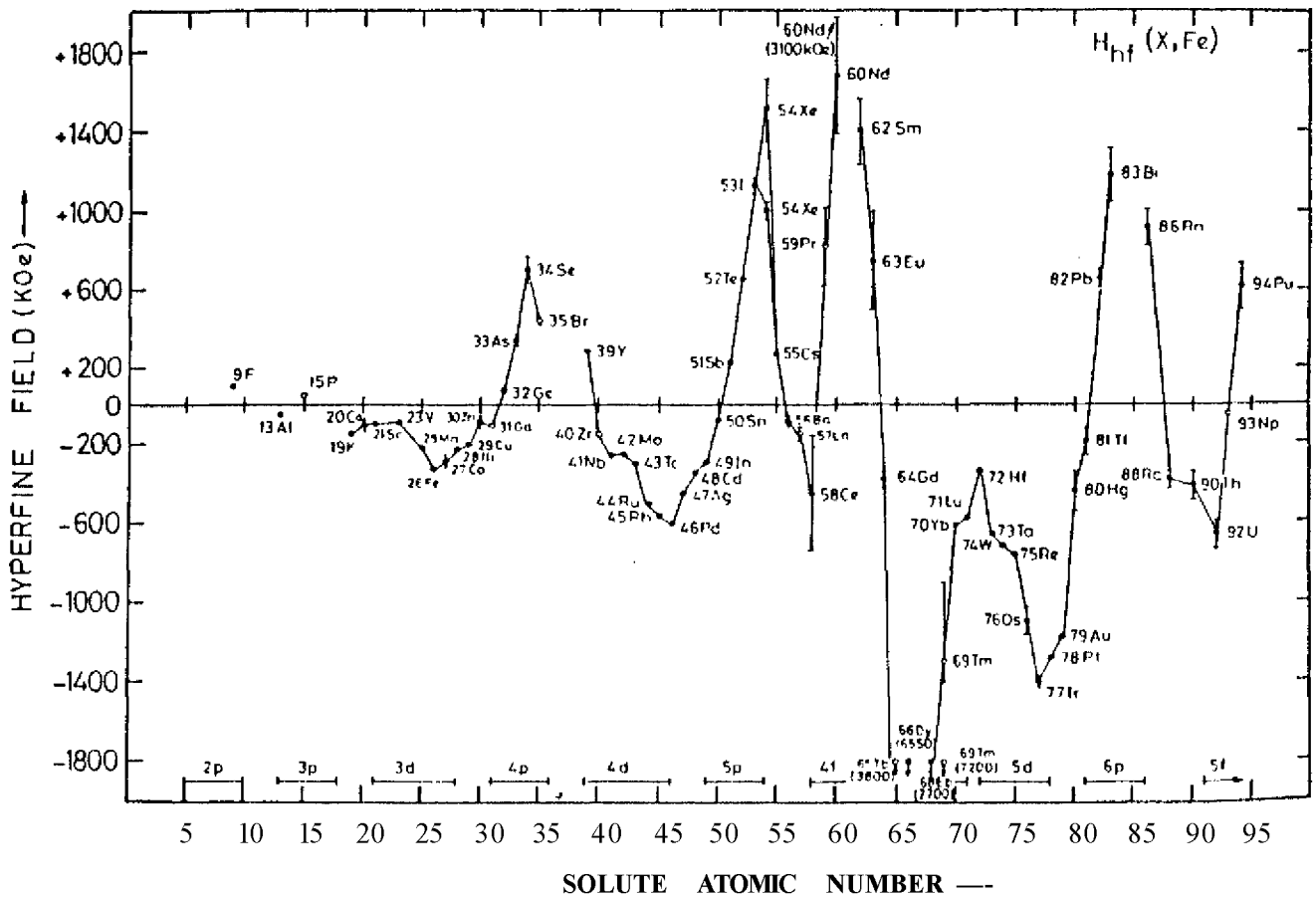


Figura 1.2: Variação do CHM em função do número atômico da impureza em matriz de Fe

rezas, na região *s-p* não têm momento magnético, espera-se que o CHM tenha sua origem, no momento magnético dos átomos da matriz via polarização dos elétrons de condução e ou superposição das nuvens eletrônicas dos átomos da matriz e da impureza.

Portanto, as causas das variações do CHM na região *s-p* ainda não estão completamente definidas, o mais provável é que exista uma competição entre os mecanismos que dão origem ao CHM. Entretanto, o comportamento desta sistemática sugere que as propriedades locais

das impurezas (tamanho dos íons, distorções locais da banda de condução, distorções locais na rede cristalina etc.) não podem ser desprezadas.

Sendo assim, faz-se necessário o estudo dos CHM em outros ambientes magnéticos além dos elementos ferromagnéticos tradicionalmente conhecidos. As ligas de Heusler, que serão descritas em detalhes no próximo capítulo, constituem-se num excelente sistema para o estudo sistemático do CHM em sólidos pois são compostos intermetálicos, geralmente ferromagnéticos, de estrutura simples (cúbica) bem determinada, dentro da qual as posições dos átomos que compõem estas ligas são bem conhecidas.

# Capítulo 2

## Ligas de Heusler

### 2.1. Introdução

O conhecimento de substâncias ferromagnéticas naturais é muito antigo e até o início deste século todos os compostos magnéticos, naturais ou sintéticos, eram constituídos de pelo menos um dos metais de transição ferromagnéticos.

- Em 1903, Heusler[12] relatou suas experiências iniciadas 5 anos antes, nas quais pela primeira vez foram sintetizadas ligas metálicas que, embora fossem compostas somente por elementos paramagnéticos ou diamagnéticos, apresentavam características ferromagnéticas. As primeiras ligas de Heusler eram feitas a partir da fusão do cobre e manganês com um terceiro elemento que podia ser estanho, alumínio, antimônio, arsênio, bismuto ou boro.

A descoberta das ligas de Heusler despertou grande interesse, pois em vista da sua relação com as teorias gerais do magnetismo, surgiu a possibilidade de se explicar a origem deste fenômeno. O estudo intensivo destas ligas resultou na descoberta de uma grande quantidade de ligas ferromagnéticas compostas de elementos não magnéticos. Ficou estabelecido nas primeiras investigações que a estrutura química das ligas de Heusler é importante na determinação de suas propriedades magnéticas, pois acreditava-se que os íons de Mn possuíam momento magnético. A primeira evidência experimental que sustentou este ponto de vista foi obtida por Felcher[13] em 1963 com medidas de difração de nêutrons.

O interesse no estudo destas ligas persiste até hoje principalmente pelo fato de que as ligas de Heusler são compostos intermetálicos ternários, cujas propriedades magnéticas podem ser alteradas pela mudança do grau ou tipo de ordem química. Conseqüentemente, as ligas de Heusler e os compostos intermetálicos relacionados fornecem uma excelente oportunidade

para a investigação dos efeitos da ordem química sobre as interações de troca que ocorrem nos sólidos.

## 2.2. Composição e estrutura das ligas de Heusler

As ligas de Heusler começaram a ser investigadas pela difração de raios x desde o final da década de 20, com experimentos destinados a determinar quais estruturas apresentavam magnetismo mais acentuado. A determinação definitiva da sua estrutura, foi realizada por Bradley e Rodgers [14] em 1934 com o estudo detalhado da liga  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ .

O objetivo do trabalho de Bradley e Rodgers era localizar as posições do átomo de Mn e determinar se uma mudança na estrutura sem que houvesse uma mudança da composição da liga poderia afetar o caráter ferromagnético das ligas de Heusler. Isto decidiria se era a composição química ou a estrutura do material a condição mais importante para a ocorrência do ferromagnetismo. A liga em questão exibia uma mudança drástica com o tratamento térmico: após um "annealing" a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  seguido de resfriamento lento, a estrutura da liga mudava muito, praticamente não apresentando mais características magnéticas. Mas, quando a liga sofria "quenching" a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  apresentava uma estrutura cúbica de corpo centrado e era fortemente ferromagnética, mostrando que as propriedades magnéticas das ligas de Heusler são dependentes da estrutura.

A conclusão do trabalho de Bradley e Rodgers é que a estrutura das ligas de Heusler é melhor descrita em termos de quatro sub-redes fcc, **A**, **B**, **C** e **D**, interpenetrantes, cujas coordenadas são:

	A			B		c		D		
0	0			1 4	i 4	1 4	1 2	1 2	1 2	3 4
0	1	i		1 4	3 4	3 4	1 2	0 0	0 0	3 4
1	0	i	2	3 4	1 4	3 4	0 0	1 2	0 0	1 4
2	"	2	0	3 4	3 4	1 4	0 0	1 2	1 2	1 3
2	2	"		4	4	4	2	4	4	4

No caso da liga  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , os átomos de Cu ocupam os sítios A e C, os átomos de Mn ocupam o sítio B e os átomos de Al ocupam o sítio D.

Nas técnicas de difração, tanto de raios x quanto de nêutrons, usadas para a determinação da estrutura química das ligas de Heusler, o feixe incidente é difratado segundo ângulos  $\theta$  dados pela relação de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (II-A)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente e  $d_{hkl}$  é a distância entre os planos espalhados.

Num sistema cúbico a separação entre planos com índices de Miller  $(hkl)$  é dada por:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (II-Z)$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede da célula unitária. Portanto, combinando as duas equações acima, tem-se que, numa rede cúbica, a intensidade difratada é maior para ângulos  $\theta$  dados por:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (II.3)$$

A estrutura genérica descrita anteriormente das quatro sub-redes fcc **A**, **B**, **C** e **D** produz reflexões de Bragg diferentes de zero somente quando  $h, k$  e  $l$  são ou todos pares ou todos ímpares. Para os planos pares têm-se duas situações: aqueles em que  $(h + k + l)/2$  é ímpar e aqueles em que  $(h + k + l)/2$  é par. As intensidades destas reflexões são proporcionais aos respectivos fatores de estrutura  $F$ , que, para as ligas de Heusler ordenadas  $X_2YZ$  (onde os átomos X ocupam os sítios A e C, os átomos Y ocupam o sítio B e os átomos Z o sítio D), são dadas por:

$$h, k, l \text{ ímpares} \quad F(111) = 4 |f_x - f_y - f_z|$$

$$(h+k+l)/2 \text{ ímpar} \quad F(200) = 4 |2f_x - (f_y + f_z)| \quad \text{C-V}$$

$$(h+k+l)/2 \text{ par} \quad F(220) = 4 |2f_x + (f_y + f_z)|$$

onde  $f_x, f_y$  e  $f_z$  são os fatores de espalhamento para os átomos X, Y e Z respectivamente.

Inicialmente somente a difração de raios x era empregada na determinação das estruturas das ligas de Heusler, mas com o surgimento de reatores nucleares de alto fluxo, a difração de nêutrons também passou a ser utilizada na investigação destas ligas.



A difração de nêutrons é usada para a determinação da estrutura magnética das ligas de Heusler[15] e também do momento magnético localizado no átomo magnético da liga, uma vez que o neutrón possui spin  $1/2$  e momento magnético de  $-1,9 \mu_B$ . A interação deste momento com o momento magnético de um átomo produz um espalhamento magnético adicional ao espalhamento nuclear do neutrón.

Por fim, quanto à sua estrutura, as ligas de Heusler podem apresentar 3 tipos diferentes de arranjos (ver fig. II. 1) para os átomos X, Y e Z que as compõem, classificados pelos títulos Strukturbericht, que são:

- estrutura L2<sub>1</sub>, que representa o arranjo correto dos átomos e cuja composição estequiométrica é X<sub>2</sub>YZ;
- estrutura B<sub>2</sub>, que representa o arranjo no qual os átomos X estão nas posições corretas e os sítios Y e Z apresentam desordem aleatória, cuja estequiometria também é X<sub>2</sub>YZ;
- estrutura C<sub>1</sub>, que representa o arranjo no qual a liga é ordenada mas um dos sítios A ou C ocupados pelos átomos X está vazio, cuja a fórmula química é XYZ.

Quanto à sua composição química, as ligas de Heusler X<sub>2</sub>YZ podem apresentar a seguinte caracterização para os átomos X, Y e Z:

**X:** metal nobre ou de transição  $3d$ , ou  $5d$  com a camada  $d$  externa quase cheia (Co, Ni, Cu etc).

**Y:** metal de transição com a camada  $d$  externa menos completa do que para o átomo X (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Sc etc).

• **Z:** metal da série  $s-p$  (Al, Ga, Si, Sn etc).

Quanto ao ordenamento magnético, estas ligas podem ser ferrimagnéticas (Ni<sub>2</sub>MnSn), antiferromagnéticas (Pd<sub>2</sub>MnIn), paramagnéticas (Co<sub>2</sub>TiSb); porém, na grande maioria das vezes elas apresentam ordenamento ferromagnético. Um artigo de revisão muito abrangente sobre ligas de Heusler foi escrito por Webster[16] em 1969.

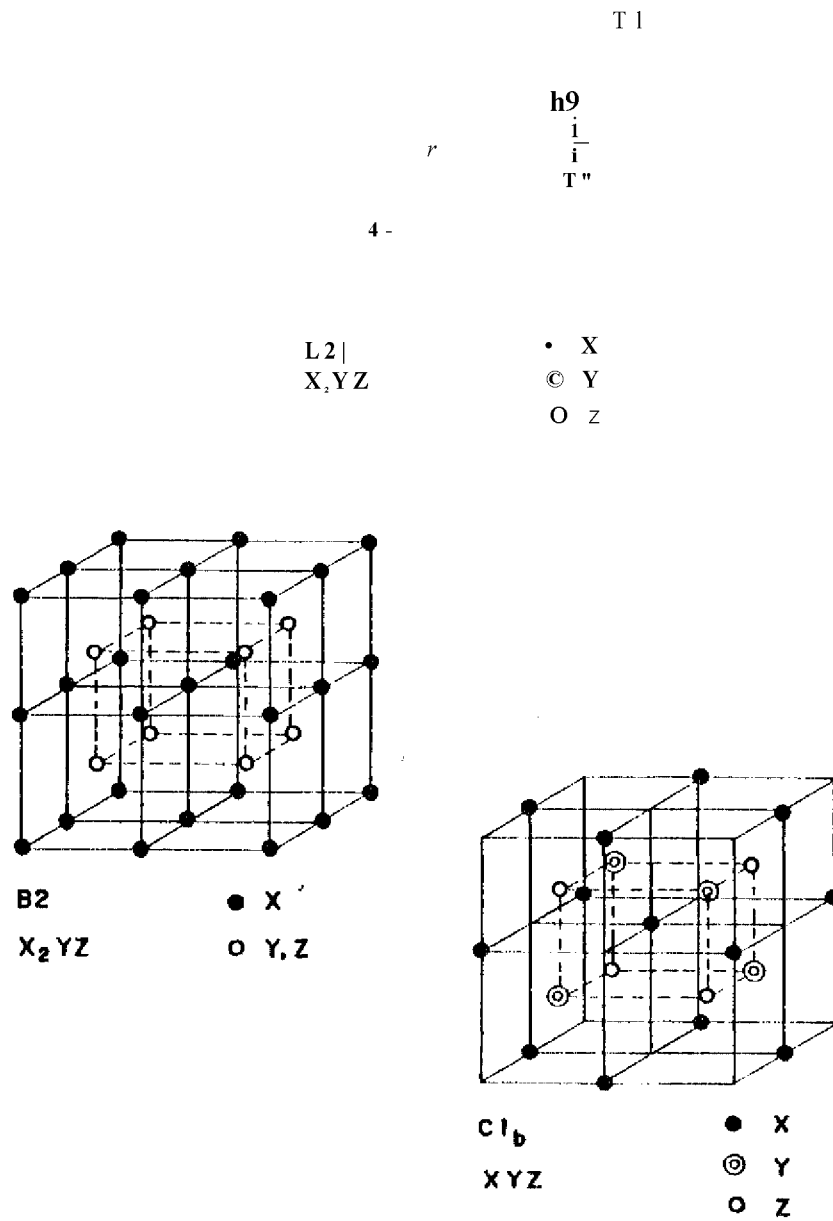


Figura II. 1: Estruturas possíveis para as ligas de Heusler

### 2.3. Utilização das ligas de Heusler para o estudo do CHM

As ligas de Heusler apresentam algumas vantagens para o estudo do CHM em comparação às ligas binárias (impurezas diluídas em materiais magnéticos como Fe, Co, Ni e Gd). A

primeira delas é que, pelo fato de serem compostas por 3 elementos diferentes, as ligas de Heusler permitem diversas combinações (mesmo não estequiométricas) que possibilitam o estudo do efeito de diferentes átomos vizinhos no valor do CHM em um determinado sítio.

Outra vantagem está no fato destas apresentarem estequiometria e estrutura muito bem definidas e, portanto, a posição de cada átomo é conhecida com exatidão, o que é muito importante quando se mede o valor do CHM num determinado sítio, pois sabe-se exatamente a posição do íon sob aferição em relação aos seus vizinhos.

As ligas de Heusler podem, ainda, ser sintetizadas a partir de 4 elementos formando ligas quaternárias nas quais um quarto elemento é adicionado substitucionalmente em um dos sítios, de modo que a estequiometria da liga não seja alterada. Como exemplo temos a liga  $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)$  [17], com  $0 < x < 1$ , na qual o número de elétrons de condução provenientes do Al (grupo III-B da tabela periódica) e o Si (grupo IV-B) são 3 e 4 respectivamente. Assim, variando-se o valor de  $x$ , a densidade de elétrons de condução também varia.

As principais propriedades das ligas de Heusler são estudadas por diversas técnicas experimentais como a utilização da difração de raios x para o estudo da estrutura cristalina e medidas do parâmetro de rede [18, 19, 20], da difração de nêutrons para as medidas da magnitude e distribuição dos momentos magnéticos localizados e estrutura cristalina [21, 18, 20], da magnetometria para medidas de susceptibilidade magnética e magnetização da amostra [22, 18, 19, 23] e de medidas da resistividade elétrica das ligas de Heusler que serve para uma avaliação da integral de troca  $s\text{-}r\text{-}f$  [22]. Para as medidas do CHM nas ligas de Heusler são utilizadas 3 técnicas, a ressonância magnética nuclear (NMR), o efeito Mössbauer (ME) e a correlação angular perturbada (PAC).

As ligas de Heusler mais estudadas têm sido aquelas baseadas no Manganês ( $\text{X}_2\text{MnZ}$ ) e no Cobalto ( $\text{Co}_2\text{YZ}$ ). Uma grande quantidade de ligas baseadas no Mn foram intensamente estudadas, resultando na caracterização experimental de diversas de suas propriedades. Para estas ligas já existe uma sistemática de valores de CHM para várias combinações de X e Z. Estas ligas apresentam momento magnético localizado somente nos átomos de Mn (a menos que  $X = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) e distância interatômica mínima entre dois átomos Mn-Mn de 1,62 vezes maior que no Manganês puro.

Os estudos já existentes revelam que para as ligas de Heusler baseadas no Manganês a temperatura de Curie varia entre 600 e 1000 K, o momento localizado no Mn ( $\mu_{\text{Mn}}$ ) é da ordem de  $4/xg$  e os parâmetros de rede são próximos a 6,0 Å. Quanto ao CHM, as medidas efetuadas no sítio do Mn destas ligas mostram valores negativos ( $\sim -300$  kOe); no sítio

X os valores de campos também são negativos ( $\sim -160$  kOe) e no sítio Z os campos são positivos.

Para as ligas de Heusler baseadas no Cobalto ( $\text{Co}_2\text{YZ}$ ), ainda não existe uma sistemática extensiva dos valores do CHM. O estabelecimento desta sistemática-nestas ligas é importante porque, diferentemente das ligas baseadas no Mn que possuem como primeiros vizinhos os átomos X, as ligas baseadas no Co têm como primeiros vizinhos os átomos Y e Z, e portanto pode-se estudar separadamente as contribuições ao CHM devidas a mecanismos de polarização diferentes. Neste tipo de liga, o momento magnético está localizado somente nos átomos de Cobalto (Y  $\neq$  Mn ou Cr), que corresponde à posição X da liga de Heusler. Além disso, a menor distância entre os átomos de Co nas ligas  $\text{Co}_2\text{YZ}$  é cerca de 1,17 vezes maior que no Cobalto puro, sugerindo a possibilidade da ocorrência de superposição de orbitais *d-d*.

Os valores de temperatura de Curie ( $T_c$ ) nestas ligas variam entre 90 e 1100 K e os valores de  $\chi_c$  estão entre 0,3 e 1,0  $\text{JIB}^{-1}$ . Quanto aos parâmetros de rede, para ligas cujo sítio Y são elementos situados entre o Titânio e Ferro ( $22 < Z < 26$ ) o parâmetro de rede é da ordem de 5,8 Å, já para ligas cujos sítios Y são Zircônio, Nióbio e Iláfnio ( $Z = 40, 41$  e  $72$ ) o parâmetro de rede oscila em torno de 6,0 Å.

Considerando algumas medidas do campo hiperfino magnético, verifica-se que para o sítio X (sítio do Cobalto) os campos podem ser positivos ou negativos, para o sítio Y os valores experimentais de campos hiperfinos mostram-se negativos e para o sítio Z os campos são positivos.

# Capítulo 3

## Modelos teóricos para o CHM

Como as ligas de Heusler mais estudadas têm sido aquelas do tipo  $X_2MnZ$ , os modelos teóricos existentes até o momento procuram explicar a sistemática de valores do CHM medidos experimentalmente para estas ligas em particular. Estes modelos tentam descrever o comportamento do CHM nos sítios dos elementos não-magnéticos destas ligas de Heusler e são basicamente de dois tipos com abordagens diferentes: 1) baseados no modelo de Daniel e Friedel[24] e no modelo de blindagem de carga de Friedel[25, 26], 2) o modelo da superposição de volume de M. B. Stearns[27, 28].

A controvérsia entre os dois tipos de modelos está focalizada nas suposições que cada um assume sobre os efeitos que o átomo clá impureza não magnética produz na densidade de spin dos elétrons de condução da matriz magnética. As questões básicas são: se as contribuições ao CHM provenientes dos átomos da impureza e da matriz podem ser separadas e se a perturbação introduzida pela impureza é causada por uma perturbação da carga ou por uma transferência de CHM.

Nos modelos do primeiro tipo - o modelo de Caroli e Blandin[29], o modelo de Blandin e Campbell[30] e o modelo de Jena e Geldart[31] - supõe-se que o átomo da impureza produz uma perturbação de carga tão forte que as contribuições ao CHM não podem ser separadas. Nestes modelos a polarização do átomo da impureza é proveniente de um espalhamento dependente do spin dos elétrons de condução pela perturbação da carga no sítio da impureza.

No outro tipo de modelo supõe-se que a perturbação da densidade de spin da matriz pelo átomo da impureza é pequena e que portanto as contribuições ao CHM do átomo da matriz e da impureza são separáveis e se somam.

### 3.1. Modelo de Friedel

Neste modelo as impurezas contribuem com todos ou com quase todos os seus elétrons de valência para a banda de condução. A grande diferença de carga entre os íons da impureza e da matriz produz uma forte perturbação ao redor do átomo da impureza e o estado de elétron de condução próximo à impureza pode ser bastante diferente do estado de elétron de condução da matriz.

Quando uma liga é feita pela substituição de alguns átomos de uma matriz  $M$  de valência  $z-M$ , por átomos de uma impureza  $I$  de valência  $z_I$ ; de modo a surgir uma diferença de carga iônica  $z_{eff} = z_I - z_M$ , os elétrons de condução da matriz serão perturbados na vizinhança do átomo da impureza e o principal efeito do rearranjo eletrônico ocasionado pela presença da impureza é a blindagem do excesso de carga  $z_{eff}$  pelos elétrons de condução para que o caráter neutro da carga total do material se mantenha.

Friedel mostrou que a blindagem de carga está relacionada com o deslocamento de fase devido ao potencial da impureza. A dependência do spin deste potencial leva a um deslocamento de fase dependente do spin e, eventualmente, a uma densidade de spin líquida no núcleo da impureza. Para descrever este efeito da blindagem, usa-se o método de ondas parciais e supõe-se a impureza como um potencial  $V$  esféricamente simétrico que provoca o espalhamento dos elétrons de condução. Sendo  $T/L$  o deslocamento de fase produzido por  $V$  na onda parcial de momento angular  $L$  de um elétron de condução no nível de Fermi, pode-se relacionar estes deslocamentos à carga blindada  $z_{eff}$  por meio da regra de soma de Friedel:

$$z_{eff} = \frac{2}{\pi} \sum_L (2L + 1) \eta_L(E_F) \quad (HIA)$$

### 3.2. Modelo de Daniel-Friedel

Este modelo foi elaborado para explicar o comportamento do CHM gerado pelos elétrons de condução sobre o núcleo de impurezas não magnéticas implantadas em uma matriz ferromagnética.

Considera-se uma matriz ferromagnética, contendo impurezas não magnéticas e uma polarização efetiva e homogênea dos elétrons de condução produzida pela interação de troca  $s-d$  entre os elétrons  $d$  ligados dos átomos da matriz com elétrons de condução tipo  $s$ . A polarização da banda de condução pela interação  $s-d$  abaixa a energia dos elétrons de condução

com spin "up" de um valor  $\xi e$ , ao mesmo tempo, levanta a energia dos elétrons de condução com spin "down" do mesmo valor  $e$ . Como o nível de Fermi é o mesmo para as duas semi-bandas, ter-se-á um excesso de elétrons de condução com spin "up". Com isto, os elétrons com spin "down" sentem um potencial efetivo dado por  $V_i - V_0 - \xi e$ , e os elétrons com spin "up",  $V_u = V_0 - e$ , pois a profundidade  $V_0$  do potencial da impureza é igual para ambos os elétrons (ver figura III. 1). Assim, o potencial no sítio da impureza é mais atrativo para elétrons com spins antiparalelos do que para elétrons com spins paralelos.

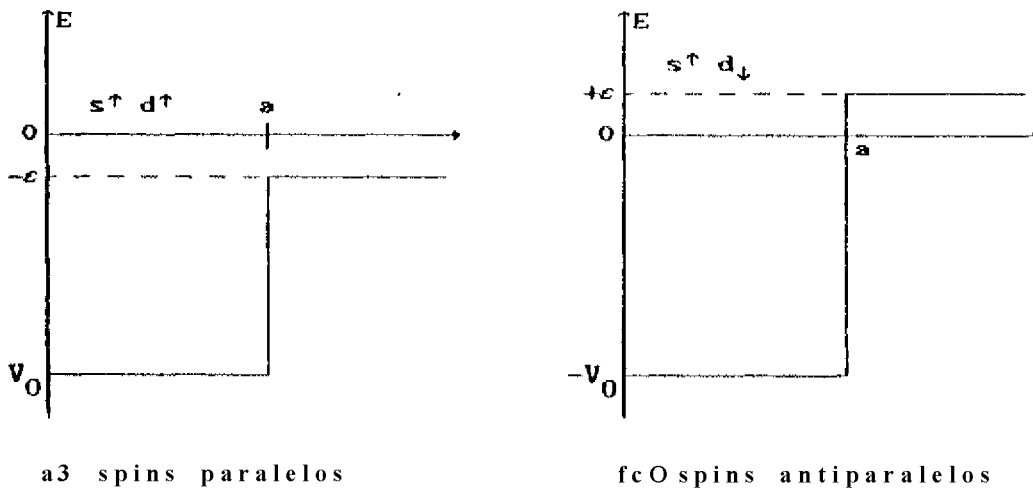


Figura III.1: Poço de potencial para elétrons de condução

O modelo prevê, para potenciais pequenos no sítio da impureza, uma predominância dos efeitos locais sobre aqueles da matriz, produzindo, conseqüentemente, uma polarização negativa no átomo da impureza não magnética. Portanto, pela interação de contato de Fermi, o CIIM será negativo. Para potenciais maiores, a dependência de spin dos efeitos de blindagem é suplantada pelos efeitos não locais, da polarização dos elétrons de condução da matriz.

Daniel e Friedel usaram a expressão do "Knight shift", dada por

$$\frac{AH}{H} = \chi_a \int |\psi(r)|^2 dr \quad (111.2)$$

onde:  $H$  é o campo aplicado,

$AH$  é o campo induzido (no caso microscópico, é o CHM)

$\chi_a$  é a susceptibilidade de Pauli

$\int |\psi(r)|^2 dr$  é a densidade de elétrons  $s$  no nível de Fermi no núcleo.

Para calcular a seguinte expressão para o campo efetivo  $H_{eff}$  que age sobre o núcleo da impureza:

$$H_{eff} = -\gamma \hbar B \rho_s(r) \quad (111.3)$$

onde;

$\rho_s(r)$  é a densidade de spin no núcleo,

$\gamma \hbar$  é o magneton de Bohr.

A densidade  $\rho_s(r)$  é criada pelos efeitos de polarização da matriz e efeitos de blindagem do potencial local da impureza.

### 3.3. Modelo de Caroli-Blandin

O modelo de Caroli-Blandin foi desenvolvido com o objetivo específico de explicar o campo magnético efetivo sobre os núcleos de Cu nas ligas de Heusler  $Cu_2MnZ$ , assumindo momentos magnéticos localizados somente nos átomos de Mn. O modelo, então, considera que os átomos de Mn são impurezas magnéticas dissolvidas numa matriz não-magnética de metais nobres e que as propriedades eletromagnéticas desta impureza são bem explicadas quando se considera a camada  $d$  da impureza de transição como um nível ligado virtual. O potencial da impureza introduz um deslocamento de fase  $\langle J \rangle f(\langle J \rangle = \pm 1)$  na função de onda dos elétrons de condução. A presença da impureza produz um aumento na amplitude da componente  $d(\langle J \rangle = 2)$  da função de onda.

A polarização de spin da banda de condução depende, então, de dois parâmetros: o vetor de onda  $k_p$  associado ao nível de Fermi da liga, dado por:

$$k_p = (3 \cdot \mu_B / \hbar)^{1/3} \quad (111A)$$



onde  $\bar{u}_0 = a^3/16$  ( $a_0 =$  parâmetro de rede)  $n =$  número médio de elétrons de condução por átomo; e do deslocamento de fase  $\langle j \rangle$ , que está relacionado à carga blindada  $Z_{ij}$  (que por sua vez é dada pela soma de Friedel na equação (111.1), com  $2ij(E_F) = \dots + \langle f \rangle j$ ), dado por:

$$\langle U_{ij} \rangle = -\frac{1}{2} \frac{g_N \mu_N}{\hbar} \langle |\mathbf{O}(0)|^2 \rangle \frac{1}{r} I_L(r) \quad (111.6)$$

onde  $I_z$  é a componente  $z$  do spin nuclear,  $\bar{u}_0 \langle |\mathbf{O}(0)|^2 \rangle$  é o valor da densidade de elétrons no nível de Fermi no núcleo e  $\gamma$  é o fator giromagnético.

O campo efetivo devido a um átomo de Mn à distância  $r$  é definido como sendo:

$$H_{eff} = \frac{1}{2} g_N \mu_N \langle |\mathbf{O}(0)|^2 \rangle F \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) \quad (111.11)$$

onde  $n(r)$  é a polarização na banda de condução.

Pode-se calcular  $\langle |\mathbf{O}(0)|^2 \rangle$  a partir da energia de interação hiperfina para um metal puro usando o parâmetro de acoplamento hiperfino dado por:

$$a_i = \frac{1}{2} \frac{g_N \mu_N}{\hbar} \langle U_{iA}(0) \rangle \quad (111.8)$$

onde  $g_N \mu_N = \gamma_i \hbar I$  é o fator-g nuclear e  $\langle |\mathbf{O}(0)|^2 \rangle$  é a densidade de elétrons no núcleo de um átomo livre. Usando agora o fator de "Knight" dado por:

$$\frac{\langle |\mathbf{O}(0)|^2 \rangle}{\langle |\mathbf{L}(0)|^2 \rangle} = \frac{1}{N} \sum_i \langle \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{P}_i \rangle \quad (111.9)$$

chega-se à seguinte expressão para o campo efetivo:

$$H_{eff} = \frac{1}{2} g_N \mu_N \langle |\mathbf{O}(0)|^2 \rangle F \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) \quad (111.10)$$

Este modelo consegue calcular os CHM nos sítios X das ligas de Heusler baseadas no Mn com estreita concordância com os valores experimentais. Entretanto, os cálculos não reproduzem os valores do CHM medidos para o sítio Z. O motivo deste fracasso é atribuído ao fato do modelo não incluir explicitamente qualquer parâmetro que dependa dos átomos não magnéticos[30].

C. C. M. Campbell[32, 33], em trabalhos experimentais sobre o CHM nos sítios  $s-p$  não-magnéticos nas ligas de Heusler  $\text{Pd}_2\text{MnSn}$  e  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$ , mostrou que as cargas de blindagem das impurezas  $s-p$  nas ligas influenciam o valor e no sinal do CHM no sítio Z.

### 3.4. Modelo de Jena e Geldart

Neste modelo os autores adaptaram o modelo de Daniel-Friedel para as ligas de Heusler, considerando os elementos não magnéticos (principalmente o elemento  $s-p$ ) como impurezas em uma matriz magnética em analogia às impurezas diluídas em matrizes ferromagnéticas no caso das ligas binárias. No caso das ligas  $X_2MnZ$ , considera-se os átomos X e Z como impurezas numa matriz magnética constituída pelos átomos de Mn mais os elétrons de condução. O efeito médio dos processos de polarização devido à hibridização e troca direta é representado por um campo efetivo que só é diferente de zero dentro do raio atômico dos átomos de Mn.

O modelo considera, ainda, uma polarização homogênea média dos elétrons de condução, potenciais quadrados dependentes de spin nos sítios das impurezas não magnéticas, como forma de compensar a polarização uniforme do meio no qual os íons X e Z estão imersos, e usa funções de Bloch para descrever os elétrons de condução.

Assim, o campo hiperfino para um íon específico numa dada liga de Heusler é escrito de uma forma análoga àquela usada por Daniel e Friedel:

$$H = -\sum_j c_j^i P(o) \quad (III \quad A1)$$

onde  $a^i P(o)$  representa uma aproximação para a polarização local de spin no núcleo da impureza,  $a^i$  é o fator de amplificação de Bloch calculado para cada sítio X e Z por ortogonalização de uma única onda para orbitais atômicos; e  $P(o)$  é a polarização local de spin dada por:

$$P(o) = n_f(o) - n_d(o) \quad (777.12)$$

onde  $n_f(o)$  e  $n_d(o)$  são a densidade de elétrons com spin "up" e spin "down" respectivamente, na origem do sistema de coordenadas.

O cálculo de  $P(o)$  é feito supondo que os elétrons de condução formam uma banda de elétrons livres, a qual é desdobrada em spin "up" e spin "down" pelos momentos magnéticos, produzindo uma densidade de elétrons de condução  $n_o$  no núcleo da impureza. Sendo assim, o CHM no sítio da impureza Z das ligas de Heusler  $X_2MnZ$  aumentam com o aumento da densidade de elétrons de condução.

De um modo geral, o CHM aumenta com a) a valência do íon não magnético e b) o aumento da densidade média dos elétrons de condução  $n = k_F/3n^2$ .

A densidade média dos elétrons de condução pode ser calculada a partir da equação (III.4) reescrita como:

$$k_F = \frac{3}{4\pi a^3} (487r^3 n_0) \quad (77.13)$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede e  $n_0$  é o número médio de elétrons de condução por átomo, que pode ser expresso da seguinte forma[34, 35]:

$$n_0 = \frac{1}{a^3} [2(L_x - 2N \langle i_x \rangle + N \langle i_x \rangle) + (L_{Mn} - 2N \langle U_{Mn} \rangle + N \langle j_{Mn} \rangle) + N] \quad (77.14)$$

onde  $L$  é o número de elétrons fora da camada fechada,  $N \langle i_x \rangle$  é o número de elétrons externos com spin "down",  $N \langle U_{Mn} \rangle$  é o número de elétrons do elemento  $Z$  que contribuem para a banda de condução e  $\langle i_x \rangle$  e  $\langle j_{Mn} \rangle$  são os momentos magnéticos localizados dos átomos  $X$  e  $Mn$ , respectivamente.

Portanto, pode-se definir a densidade dos elétrons de condução por átomo  $Z$  como sendo:

$$n_0 = \frac{1}{a^3} [2(L_x - 2N \langle i_x \rangle + N \langle i_x \rangle) + (L_{Mn} - 2N \langle U_{Mn} \rangle + N \langle j_{Mn} \rangle) + N] \quad (77.15)$$

ou, com o auxílio de (III. 14), é escrita como:

$$n_0 = \frac{1}{a^3} [2(L_x - 2N \langle i_x \rangle + N \langle i_x \rangle) + (L_{Mn} - 2N \langle U_{Mn} \rangle + N \langle j_{Mn} \rangle) + N] \quad (77.16)$$

Os cálculos feitos por Jena e Geldárt para o CIIM nos sítios  $X$  e  $Z$  das ligas de Heusler  $X_2MnZ$ [31] e por Tenhover et al.[36] para ligas do tipo  $Cu_2MnIn_{1-x}Sn_x$ , reproduzem bem os valores experimentais e acertam os sinais dos campos. No entanto, o modelo falha nas tentativas de cálculo do CIIM em ligas baseadas no  $Co$ [34, 35].

### 3.5. Modelo de Blandin e Campbell

Este modelo é baseado no modelo anterior de Caroli e Blandin modificado para levar em conta explicitamente os efeitos da blindagem de carga local  $Z_{eff}$  do ion em questão sobre a polarização de spin dos elétrons de condução. As ligas de Heusler  $X_2YZ$ , com  $Y$  sendo o  $Mn$ , são consideradas como sendo um mar de elétrons livres (elétrons de condução) com vetor de onda  $kp$  contendo um ion magnético e outro não magnético. Basicamente, o tratamento teórico é feito considerando pares isolados de íons  $s-p$  (não magnéticos) e íons de

Mn (magnéticos). O modelo calcula a interação dos elétrons de condução com o par de íons por intermédio de um poço de potencial independente de spin no sítio não magnético e um poço de potencial dependente de spin no sítio magnético. Calcula-se então o problema destas 2 impurezas para estimar o efeito da blindagem de carga no sítio não magnético sobre a polarização de spin neste sítio. Este cálculo é feito usando uma extensão da aproximação de RKKY[9] para o mar de elétrons de condução fortemente perturbados pela blindagem de carga do elemento Z.

Considerando o íon não magnético na origem de um sistema de coordenadas, o potencial independente de spin tem um alcance limitado:  $V(r) = V_0$  para  $r < r_0$  e  $V(r) = 0$  para  $r > r_0$ , onde  $r_0$  é o raio do potencial esférico. Este potencial introduz, nas funções de onda parciais dos elétrons de condução, um deslocamento de fase  $S_i$ , que é calculado exatamente.

Considerando agora o íon magnético numa posição  $R_0$ , a interação entre o spin dos elétrons de condução  $s$  com o spin do íon magnético  $S$  por meio da interação de troca  $s-d$  efetiva é dada por:

$$W_{sd} = -J_0(r \sim R_0) s \cdot S \quad (11.17)$$

esta interação induz uma oscilação na densidade de spin no mar de Fermi de elétrons, tendo como consequência o espalhamento destes elétrons de condução pelo potencial  $V_0$ .

O potencial dependente de spin é tratado dentro da aproximação de Born. Assim, para uma impureza Z polarizada  $\langle S_z \rangle$  a polarização dos elétrons de condução produzida na origem é idêntica àquela produzida por um potencial na superfície de uma esfera de raio  $R_0$ :

$$w(r) = -aES(r \sim R_0) \quad (11.18)$$

onde  $a = \pm 1$  para o spin do elétron de condução cuja orientação é dada por  $S_z = \pm |s_z|$ , e  $E = J_0 \langle S_z \rangle / 4\pi r^2$ .

Portanto, a questão agora se reduz a um problema de potencial esférico solúvel, cuja solução é dada por:

$$m_{sd}(r = R_0) = -\frac{AE}{ir} \int_0^{rF} |4_{sd}(0)|^2 \sin(2kR_0 + 2\delta) k dk \quad (11.19)$$

onde  $V_0(0)$  é a amplitude na origem, da função de onda de vetor de onda  $k$ , na presença do potencial  $V_0$ . Esta expressão se reduz à expressão RKKY usual quando  $V(r) = 0$ . Somente funções de onda tipo  $se$  deslocamento de fase tipo  $s$  contribuem para a solução. Expandindo em série de potências de  $1/R_0$ , tem-se que a polarização é dada por:

$$mR_{0ir} = \frac{\mu_B}{R_0} \sim \frac{\mu_B}{R_0} \cos(2kpR_0 + 2\phi_i) \quad (III.20)$$

Para uma distancia  $R_0$  fixa a polarização de spin na origem  $m(r = 0)$  (posição da impureza não magnética) oscila em função do deslocamento de fase  $SQ$ . Se o sítio não magnético está rodeado de átomos magnéticos, a polarização resultante será uma soma de expressões dadas por (III.20), e o campo hiperfino magnético produzido no núcleo da impureza não magnética é:

Recorrendo-se à expressão do "Knight shift" para unia impureza semelhante em uma matriz similar, que é proporcional apenas à densidade de elétrons  $s$  dada por:

$$A = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos(\theta) d\theta \quad (III.22)$$

obtém-se a seguinte expressão para o CHM:

$$A = \frac{J_{0K}}{8} \cos(2kpW_0 + 2S_{ij}) \quad (III.23)$$

Num trabalho posterior[37] foi introduzida uma correção de fase  $r_i$  para incluir efeitos pré-assintóticos permitindo deslocamentos de fase  $d$  dependentes de  $k$ . A introdução surgiu porque (III.23) no limite assintótico onde a carga da blindagem tende a zero, resulta em CHM positivos nos primeiros vizinhos, contrariando os valores observados experimentalmente. Pode-se então chegar a uma expressão para o CHM no sítio não magnético[35]:

$$A = \frac{J_{0K}}{8} \cos(2kpW_0 + 2S_{ij} + \phi_i) \quad (III.24)$$

onde  $a$  é o fator de amplificação de Bloch.

A comparação dos cálculos efetuados com este modelo para diversas ligas de Heusler[34, 35, 38, 39] mostra boa concordância com os resultados experimentais, apresentando, porém, a limitação de envolver um número muito grande de parâmetros desconhecidos nos cálculos. Por causa disto, o modelo é mais útil para prever tendências em uma série de ligas de Heusler do que calcular o CHM em uma liga em particular.

### 3.6. Modelo de Stearns

M. B. Stearns sugere[27, 28, 40] que as propriedades magnéticas das ligas de Heusler são resultado de 3 tipos de interações:

1. Uma interação  $s - d_i$  entre elétrons de condução tipo  $s$  e elétrons localizados  $d_i$  via interação de troca e hibridização.
2. Uma interação similar  $d_i - d_j$  entre elétrons  $d_i$  localizados e elétrons  $d_j$  itinerantes.
3. Uma interação de supertroca através dos elementos  $sp$  no sítio  $Z$ . Tal interação ocorre geralmente entre elétrons  $p$  e quase sempre é antiferromagnética.

A autora propõe que a interação  $d_i - d_j$  é dominante em materiais ferromagnéticos. A justificativa é que, como os elétrons  $d_i$  e  $d_j$  possuem orbitais semelhantes, a interação  $d_i - d_j$  é mais forte do que a interação  $s - d_i$ , e a polarização dos elétrons  $d_j$  fornece o acoplamento dos momentos localizados. Este quadro leva ao cálculo do CHM usando um modelo de superposição de volume.

Este modelo supõe que o átomo da impureza não perturba a matriz de forma, apreciável e que as contribuições devidas aos átomos da impureza e da matriz são separáveis e se somam. Assim, o CHM total pode ser expresso em termos destas duas contribuições:

- a. Uma contribuição negativa, devida à polarização dos elétrons de condução tipo  $s$  (**s-CEP**) da matriz. Esta contribuição não é perturbada pela introdução da impureza e é proporcional ao parâmetro de acoplamento hiperfino  $A$ .
  - b. Uma contribuição positiva devida ao CHM transferido ou superposição de volume entre os átomos magnéticos e não magnéticos.
- O CHM total é então a soma da contribuição da matriz  $H_M$  e da impureza  $H_i$ , no sítio  $Z$ :

$$H_{eff}(Z) = H_M(Z) + H_i(Z) \quad (7.7.25)$$

O termo devido à matriz, para duas impurezas nos sítios  $Z$  e  $Z'$  é dado por:

$$\frac{A(Z)}{A(Z')} \quad (7.7.26)$$

onde  $A(Z)$  e  $A(Z')$  são os parâmetros de acoplamento hiperfino para os átomos  $Z$  e  $Z'$  respectivamente.

O termo de superposição de volume no sítio  $Z$  é dado por:

$$H_i(Z) = C[V(Z) - V_0]A(Z) \quad (111.21)$$

onde os parâmetros  $C$  e  $V_0$  são característicos da matriz e  $V(Z)$  é um termo de volume atômico para o átomo da impureza.

Este modelo, em princípio, não contém "parâmetros livres" como nos modelos de Campbell e Blandin e de Jena e Geldart. Cada matriz é caracterizada por 3 parâmetros  $HM(Z)$ ,  $C$  e  $V_0$  que são calculados a partir de campos medidos experimentalmente para uma liga em particular. O átomo  $Z'$  é escolhido de tal forma que  $V(Z') < V_0$  não apresentando, portanto, o termo de superposição de volume ( $HM(Z') = H(Z')$ ). Os parâmetros  $C$  e  $V_0$  são calculados a partir de medidas dos campos de 2 impurezas na mesma matriz para a qual o termo de superposição não exista.

O cálculo dos parâmetros  $C$  e  $V_0$  para as ligas baseadas no Co não é diretamente possível devido à falta de medidas experimentais suficientes para tanto. Assim, é praticamente impossível a sua aplicação para este tipo de ligas.

# Capítulo 4

## A técnica de correlação angular perturbada

A técnica de correlação angular perturbada (PAC) é uma técnica nuclear que consegue estudar o ambiente microscópico local onde está inserido o átomo de prova radioativo, por intermédio de uma interação hiperfina com o núcleo deste átomo. Este aspecto local é inteiramente devido à interação hiperfina, que consegue "enxergar" dentro do material de interesse, os campos eletromagnéticos internos numa escala microscópica. Sendo assim, a técnica de correlação angular perturbada é uma ferramenta muito útil no estudo do magnetismo em suas várias formas, bem como na obtenção de informações sobre a configuração eletrônica ou estrutura cristalina dos sólidos. Pelo fato de ser uma técnica nuclear, a correlação angular perturbada possui a vantagem da alta sensibilidade na detecção de radiações nucleares, o que torna possível estudos com concentrações muito pequenas do átomo de prova diluídas no material a ser estudado.

A influência das perturbações extranucleares sobre as correlações angulares foi discutida pela primeira vez por Brady e Deutsch[41]. Os primeiros experimentos utilizando a correlação angular perturbada foram realizados em 1951 por Frauenfelder et al.[42, 43]. As primeiras aplicações da correlação angular perturbada podem ser encontradas nos artigos de revisão de Frauenfelder e Steffen[44, 45], enquanto que aplicações específicas à física do estado sólido foram discutidas por Matthias[46]. Vários artigos de revisão mais recentes[47, 48, 49, 50, 51] discutem as diversas aplicações da técnica de correlação angular perturbada nas mais variadas áreas de estudo, refletindo o grande aumento de interesse pelo uso desta técnica.

Este sucesso se deve em parte ao fato da teoria da correlação angular ser muito bem fundamentada e conhecida há várias décadas, e a instrumentação para a realização de expe-



rimentos em correlação angular perturba-la diferencial em tempo é relativamente simples E já foi muito bem desenvolvida.

No restante deste capítulo serão apresentados os princípios básicos e uma rápida visão das principais relações teóricas da correlação angular perturbada, e a seguir será discutida brevemente uma comparação com outras técnicas de medida do CHM.

## **1.1. Princípios básicos da correlação angular**

A primeira discussão teórica da existência da correlação angular foi dada por Hamiltori[2], MIE mostrou que deveria existir uma, relação entre as direções de propagação de radiações gama emitidas em duas transições sucessivas. Esta relação é traduzida por meio de uma correlação angular descrita por uma função « $\rho$ » fornece a probabilidade relativa da segunda radiação ser emitida num determinado ângulo EM relação à direção de emissão da primeira radiação. A teoria da correlação angular perturbada foi inicialmente tratada por Goertzel[5] em 1916 e desenvolvida subsequentemente por muitos outros autores como Alder et al.[1, 55], Altiagatn e Pound[56] e Frauenfelder e Slaffen[6].

### **1.1.1. Correlação angular gama-gama. direcional**

A probabilidade de emissão de um fóton gama por um núcleo radioativo depende do ângulo entre o eixo de spin do núcleo e a direção de emissão. Como em uma dada amostra radioativa existe uma quantidade muito grande de núcleos, cada um deles com seu spin orientado aleatoriamente no espaço, a radiação total emitida por esta amostra é isotrópica. Assim, uma anisotropia somente pode ser observada se for considerado um subconjunto de núcleos que estejam orientados numa mesma direção.

Um dos métodos para selecionar tal conjunto de núcleos consiste em resfriar a amostra radioativa a uma temperatura muito baixa <• submetê-la a um forte campo magnético ou gradiente de campo elétrico, onde a direção destes campos externos define o eixo de quantização dos spins nucleares. Outro método, muito mais simples, que pode ser aplicado a amostras radioativas cujos núcleos decaem por meio da emissão de duas radiações sucessivas  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  (ver figura IV.1), consiste em observar a primeira radiação  $\gamma_1$  em uma determinada direção  $k_1$ . Com isto, selecionamos um subconjunto de núcleos que atingiram o estado intermediário de decaimento, com spins todos alinhados numa mesma direção. Portanto, a

segunda radiação  $\gamma_2$  será emitida por um conjunto de núcleos orientados e apresentará uma anisotropia, mostrando uma correlação angular definida em relação à direção do primeiro raio gama.

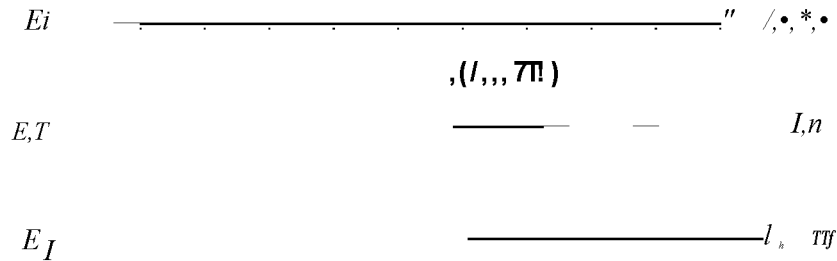


Figura IV. 1: Esquema de níveis com decaimento em cascata

onde:

$i$  é o spin,  $\pi$  é a paridade,  $E$  é a energia,  $\tau$  é a vida média do estado intermediário e  $L$  é a multipolaridade da transição.

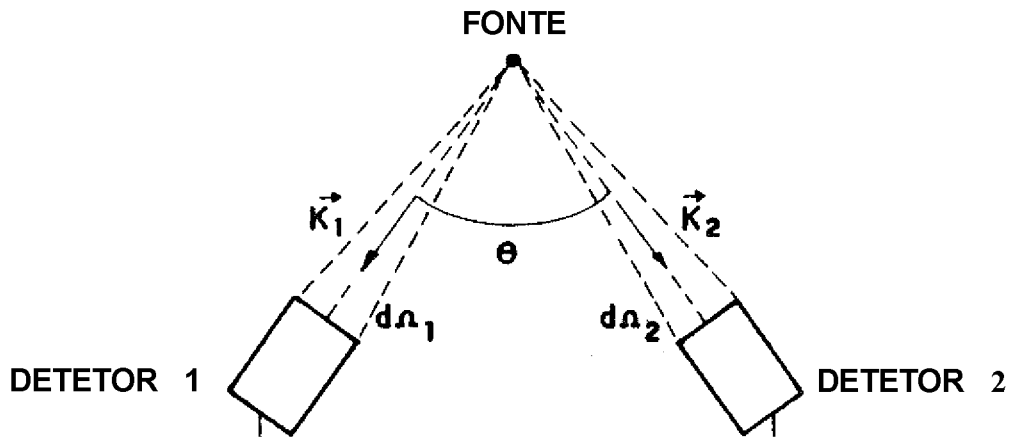
Experimentalmente tem-se a seguinte situação: considera-se uma amostra radioativa cujos núcleos decaem emitindo duas radiações  $\gamma$  em cascata, via estado intermediário. A primeira radiação é detectada por um detector 1 (fixo) e a segunda radiação por um detector 2 (que pode se mover no mesmo plano do detector 1 ao redor de um eixo perpendicular a este plano, formando um ângulo  $\theta$  com a direção do detector 1), como mostra a figura IV.2. Nesta situação, o que importa é saber qual é a probabilidade relativa  $W(\theta)d\Omega$  de (para a segunda radiação seja emitida na direção  $h$ , dentro de um ângulo sólido  $d\Omega$  e segundo o ângulo  $\theta$  em relação à direção  $k$ ). As coincidências entre as radiações são registradas em função do ângulo  $\theta$  formado pelos detectores.

A função correlação angular, que fornece a probabilidade de  $\gamma_2$  ser emitido em um elemento de ângulo sólido  $d\Omega$ , é escrita na forma:

$$W(\theta) = Y_2 A_2 \langle P_L(\cos\theta) \rangle \quad (IVA)$$

Para a qual as seguintes considerações devem ser feitas:

- A variação da probabilidade  $W(\theta)$  com o ângulo  $\theta$  está contida na dependência angular dos polinômios de Legendre  $P_L(\cos\theta)$ .



### COINCIDÊNCIA

Figura IV.2: Posição relativa dos detectores

- b. Os parâmetros  $A_{kk}$  são números reais e dependem dos spins dos estados inicial, intermediário e final.
- c. Os coeficientes  $A_{kk}$  carregam 2 índices uma vez que 2 transições sucessivas são emitidas. Assim, eles são escritos como um produto de dois fatores, um para cada transição:

$$A_{kk} = A_{k\{l\}}A_{k\{i\}} \quad (IV.2)$$

ou

Os coeficientes  $A_{L_1 L_2 U}^{(i)}$  (72) dependem somente de cada transição envolvida e podem ser escritos como:

$$A_{L_1 L_2 U}^{(i)} = \frac{(-1)^{L_1 - L_2} \sqrt{\frac{2L_1 + 1}{2L_2 + 1}} \sqrt{\frac{2L_1 + 1}{2L_2 + 1}}}{\sqrt{2L_1 + 1} \sqrt{2L_2 + 1}} \left[ \sqrt{\frac{2L_1 + 1}{2L_2 + 1}} \sqrt{\frac{2L_1 + 1}{2L_2 + 1}} \right] \frac{1}{\sqrt{2L_1 + 1} \sqrt{2L_2 + 1}} \left[ \sqrt{\frac{2L_1 + 1}{2L_2 + 1}} \sqrt{\frac{2L_1 + 1}{2L_2 + 1}} \right]$$

onde «5 é a razão de mistura multipolai e  $l''_z$  são os coeficientes de Ferentz-Rozenzwei/i tabelados na referência [57] e definidos por:

$$l''_z = (-1)^{L_1 - L_2} \sqrt{\frac{2L_1 + 1}{2L_2 + 1}} \sqrt{\frac{2L_1 + 1}{2L_2 + 1}} \quad (V.6)$$

onde:

$$L_1 V k \quad \text{— coeficientes de } V \text{ emer}$$

$$1 - 1 0$$

$$L_1 V k$$

e. A somatória na equação (IV.1) ocorre somente para valores pares de k até um valor máximo que, para transições de multipolo puro  $L_1$  e  $L_2$ , deve obedecer à seguinte condição:

$$k_{max} = \text{mínimo entre } (2L_1, 2L_2)$$

De modo geral, escreve-se a equação (IV.1) normalizada em relação a  $A_{00}$ , e, na grande maioria dos casos, somente dois coeficientes são necessários para descrever  $W(\theta)$ :

$$W(\theta) = 1 + A_2 P_2(\cos \theta) + A_4 P_4(\cos \theta) \quad (IV.1)$$

## 1.2. Correlação Angular Perturbada

Nas experiências de correlação angular a determinação dos parâmetros nucleares a partir da medida dos coeficientes  $A_{kk}$  depende de não haver perturbação extra-nuclear por interações eletromagnéticas com a vizinhança do núcleo em estudo, caso contrário, estas perturbações podem inviabilizar a realização do experimento. Estas interações causam uma perturbação mais intensa quanto maior for a meia-vida do estado intermediário da cascata gama.

Por outro lado, quando o núcleo está submetido à presença de campos externos e a vida média do nível intermediário é suficientemente grande para que os momentos nucleares possam interagir com estes campos, ocorre uma mudança na direção do spin do núcleo no nível intermediário e, por causa disto, há uma mudança na correlação angular entre as emissões de radiação das duas radiações sucessivas.

Para ilustrar este fato, pode-se considerar o exemplo da interação magnética entre o núcleo e um campo magnético externo aplicado numa direção perpendicular ao plano dos detectores. Durante a população do estado intermediário por meio da emissão da primeira radiação, o spin  $I$  deste estado sofre um movimento de precessão, com uma frequência de Larmor  $\omega_L$ , ao redor da direção do campo aplicado, mudando a população dos subníveis magnéticos  $m_j$  com o tempo. A precessão termina quando a segunda radiação é emitida e a detecção irá sentir a orientação naquele instante.

Os campos extranucleares podem ser constantes no tempo (estáticos) ou variáveis no tempo (dinâmicos), podem ainda ter origem magnética ou elétrica. No caso de campos magnéticos, ocorre uma interação entre o campo magnético  $H$  e o momento de dipolo magnético do núcleo  $\mu$ . Para campos elétricos, dá a interação do gradiente de campo elétrico  $\nabla E$  com o momento de quadrupolo elétrico do núcleo  $Q$ .

A influência de um campo externo sobre a correlação angular de uma cascata gama depende, em particular, da magnitude e da duração da interação deste campo com o núcleo. Nas perturbações estáticas, a magnitude pode ser descrita pela frequência de precessão  $\omega$ . Nas interações magnéticas,  $\omega$  é a frequência de Larmor  $\omega_L$ , que é proporcional a  $H$ , e  $\mu$ . No caso de interações quadrupolares,  $\omega$  é proporcional a  $Q$  e  $\nabla E$ . Perturbações dependentes do tempo podem ser caracterizadas pela constante de relaxação  $A$ . Assim, a correlação angular da cascata é perturbada se  $uA \gg 1$  e  $A \gg 1/\tau$ ; sendo  $\tau$  a vida média do estado intermediário. Para um experimento de correlação angular não perturbada a função correlação angular também pode ser escrita como:

$$\langle m_i | \mathbf{I}_i | m_i \rangle = \langle m_i | \mathbf{I}_i | m_i \rangle \quad (IV.8)$$

miide /ii e  $H_i$  representam as interações entre os núcleos e a radiação.

Supondo, agora, uma interação do núcleo no estado intermediário I com um campo ex-  
I ranuclear, sabe-se que o efeito desta interação causa uma mudança apreciável na população  
dos subestados magnéticos. Esta mudança pode ser representada por um operador unitário  
 $A(t)$  que descreve a evolução temporal dos vetores de estado  $|m_i\rangle$ :

$$A(t)|m_i\rangle = \sum_j \mathbf{NP}_j |A(t), \mathbf{K}\rangle |m_j\rangle \quad (IVA)$$

Este operador satisfaz a equação de Schüdiuger:

$$\frac{d}{dt} A(t) = -iK A(t) \quad (IV.10)$$

Se  $K$  não depende do tempo (interações estáticas), a solução da equação acima é:

$$A(t) = e^{-iKt} \quad (IVA)$$

Mas para interações dependentes do tempo, a solução da equação (IV.10) pode ser escrita  
como:

$$A(t) = e^{-i \int_0^t K(t') dt'} \quad (IV.V2)$$

Desta forma, a função correlação angular pode ser escrita como:

$$\langle m_i | \mathbf{I}_i | m_i \rangle = \langle m_i | \mathbf{I}_i | m_i \rangle \quad (IV, 13)$$

Trocando-se os elementos de matriz  $\langle m_i | \mathbf{I}_i | m_i \rangle$  pelas suas expressões usuais [58, 59]  
e abrindo as somatórias em  $m_i$  e  $n_{ij}$ , restringindo somente para a direção de correlação,  
pode-se obter a expressão para a correlação angular  $\gamma - \gamma$  perturbada diferencial em tempo:

$$W(k, h, t) = \sum_{n_1, n_2, N_1, N_2} \langle Y_{n_1}(\theta) Y_{n_2}(\phi) \rangle \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{2\pi} d\alpha \exp(i\alpha n_1) \exp(i\alpha n_2) \exp(i\alpha N_1) \exp(i\alpha N_2) \quad (1V.14)$$

onde os argumentos  $\theta$  e  $\phi$  dos harmônicos esféricos referem-se à direção de observação da radiação em relação ao eixo de quantização  $v$ , arbitrariamente escolhido; e o termo  $G_{\alpha}(t)$  é o fator de perturbação que descreve completamente a influência da perturbação extranuclear e é definido por:

$$G_{\alpha}(t) = \sum_{m_1, m_2} \langle Y_{m_1}(\theta) Y_{m_2}(\phi) \rangle \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{2\pi} d\alpha \exp(i\alpha m_1) \exp(i\alpha m_2) \exp(i\alpha N_1) \exp(i\alpha N_2) \quad (1V.15)$$

Na sua forma mais simplificada a função correlação angular perturbada é escrita como:

$$W(0, t) = Y_{j_1}(i) A_{j_1} P_{j_1}(c_a^* 0) \quad (1V.16)$$

Portanto, a função correlação angular não tem a sua forma genérica alterada pela perturbação; sendo apenas introduzido um fator de perturbação  $G_{\alpha}(t)$ .

### 3.2.1. Interações Quadrupolares Esféricas

A hamiltoniana que descreve a interação do gradiente de campo elétrico com o momento de quadrupolo elétrico nuclear é dada por [10]:

onde  $\nabla^2$  é um operador tensorial do gradiente de campo elétrico clássico e  $T^{21}$  é o operador tensorial de segunda ordem do momento de quadrupolo nuclear com as componentes dadas por:

$$T_{ij}^{21} = \frac{1}{2} (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \quad (1V.18)$$

onde  $q_p$  são cargas pontuais situadas nos pontos  $(r_p, \theta_p, \phi_p)$  nos núcleos.

Se o campo eletrostático é causado por cargas pontuais  $e_i$  (íons na rede cristalina) nas posições  $(r_i, \theta_i, \phi_i)$  em relação ao centro nuclear, as componentes esféricas do tensor de campo  $V^{(2)}$  são dadas por:

Podem ser escritos em termos de um sistema de coordenadas cartesianas  $(x, y, z)$  de tal forma, que os elementos de matriz não diagonais se anulam:

$$V_{00}^{(2)} = \frac{1}{4} V_{zz}^{(2)}$$

$$V_{00}^{(2)}$$

onde o parâmetro de assimetria do campo elétrico  $\eta$  é introduzido como:

$$\eta = \frac{V_{20}^{(2)}}{V_{22}^{(2)}} \quad (IV.19)$$

Pode-se escolher um sistema de coordenadas cujos eixos principais sejam de tal forma  $|V_{xx}^{(2)}| < |V_{yy}^{(2)}| < |V_{zz}^{(2)}|$ . Esta escolha restringe o valor de  $\eta$  para  $0 < \eta < 1$ , uma vez que os elementos de matriz da diagonal principal devem obedecer à equação de Poisson:

$$V_{xx}^{(2)} + V_{yy}^{(2)} - 2V_{zz}^{(2)} = 0 \quad (IV.21)$$

Assim, o tensor gradiente de campo elétrico  $\nabla V^{(2)}$  é determinado pelos dois parâmetros  $\eta$  e  $V_{zz}^{(2)}$ , e se o campo elétrico é axialmente simétrico em relação ao eixo  $z$ , o parâmetro de assimetria  $\eta$  é zero e o tensor  $V^{(2)}$  é dado por  $V_{zz}^{(2)}$ . Então, a hamiltoniana fica como:

$$U_q = \frac{1}{4} V_{zz}^{(2)} \left( 3z^2 - r^2 \right) \quad (IV.22)$$

Os elementos de matriz desta hamiltoniana na representação  $m$  são dados por:



$$\langle l m | H_0 | l m' \rangle = E_m = \sum_{m''} \langle l m | V_z | l m'' \rangle \langle l m'' | H_0 | l m' \rangle \quad (IV.23)$$

A frequência quadrupolar é definida como:

Quando  $-q = 0$  os estados são duplamente degenerados, uma vez que  $-m$  e  $m$  dão mesmo valor de energia  $E_m$  e, portanto, a interação não produz qualquer rotação no plano de correlação, mas apenas uma atenuação. O fator de atenuação para interações quadrupolares estáticas é dado por:

N

de o índice  $n$  da somatória assume todos os valores inteiros e positivos. Os coeficientes são dados por:

onde a somatória inclui somente os termos  $m$  e  $m'$  que satisfazem à condição  $m^2 - m'^2 = n$  para  $n$  inteiro, e  $2|m^2 - m'^2| = n$  para  $n$  semi-inteiro. Os valores numéricos dos coeficientes  $S^n$  estão tabulados na ref. 55. Assim, a correlação angular perturbada por um gradiente de campo elétrico axialmente simétrico, para um cristal simples não cúbico, pode ser calculada pelas equações (IV.25) e (IV.26).

A influência de uma interação quadrupolar axialmente simétrica em uma amostra policristalina na correlação angular é representada pelos coeficientes de atenuação  $G_m(t)$  dados

$$G_m(t) = \sum_{m, m'} S_m^m \sum_{m''} S_m^{m''} \langle l m | V_z | l m'' \rangle \langle l m'' | H_0 | l m' \rangle \exp[-3i(m^2 - m'^2)\omega t] \quad (IV.27)$$

onde  $\omega$  é a frequência quadrupolar dada pela eq. (IV.24). A expressão (IV.27) também pode ser escrita como:

$$G_m(t) = Y S_m \cos(\omega t) \quad (IV.28)$$

mi:

$$\hat{H} = \mathcal{L}^{-1} \left( \frac{1}{\omega - m} - \frac{1}{\omega - m - m'} \right) * y \quad (IV.M)$$

Como o SPIN do estado intermediário é, por exemplo,  $l = 1$ , a interação quadrupolar separa o nível em três subníveis, cujas energias dependem do parâmetro de assimetria. As diferenças de energias de transições entre estes subníveis no caso de uma amostra policristalina, podem ser obtidas por meio da função correlação angular  $W(\theta)$ , como:

$$W(\theta, t) = \sum_k Y_l^k(\theta) G_{kk}(t) P_k(\cos\theta) \quad (IV.M)$$

Para  $l = 1$ , a equação (IV.28) pode ser reescrita de uma forma mais conveniente:

$$G_{kk}(t) = S_{k0} + S_{k1} \cos \omega t + S_{k2} \cos 2\omega t + S_{k3} \cos 3\omega t \quad (IV.1)$$

Os coeficientes  $S_{k_s}$  são valores tabelados [55] e são funções de  $r_j$ .

A partir da expressão (IV.31), é possível obter parâmetros como a frequência de transição menor energia ( $\omega_j$ ) e o parâmetro de assimetria do EG ( $r_j$ ). E, a partir destes valores, pode-se calcular a frequência angular elétrica ( $\omega_e$ ) como função de  $\omega_j$  e  $r_j$ , e então, deduzir a frequência requerida de quadrupolo  $LOQ$  pela relação:

$$\omega_e = \omega_j \quad (IV.M2)$$

Esta é válida para spin semi-inteiro. Com o auxílio da expressão (IV.25), obtém-se o valor de  $r_j$ , e, finalmente, determina-se o valor do tensor EG.

## 2.2. Interações Magnéticas Estáticas

A hamiltoniana que descreve a interação do momento de dipolo magnético nuclear  $\vec{I}$ , com o campo  $H$  aplicado na direção do eixo  $-z$  é:

$$H_s = -\gamma \vec{I} \cdot H - \gamma_p H \quad (IV.3)$$

onde  $\vec{I} = \hbar \vec{g} \vec{l}$  é o operador momento de dipolo magnético. Os elementos de matriz de  $H$  são:

$$\langle I_m | H | I_m' \rangle = -H \langle I_m | I_x | I_m' \rangle \quad (IV.M)$$

considerando que  $\psi_z = gI_z$  e que a interação de  $H$  é diagonal, tem-se:

$$E_m = \langle Im | K | Im \rangle = -B \frac{R(\theta)}{[(2I+1)(I+1)]^2} \quad (IV.36)$$

Com a definição convencional do momento de dipolo magnético:

$$\mu = -\gamma \hbar I \quad (IV.37)$$

obtem-se os autovalores de energia dados por:

$$E_m = -\mu B \quad (IV.37)$$

Usando estes valores de energia, pode-se definir a frequência de Larmor  $\omega_L$ , como:

$$\omega_L = \frac{E_m}{\hbar} = -\gamma B = -g \mu_N B \quad (IV.38)$$

onde  $g$  é o fator giromagnético do estado intermediário e  $\mu_N$  é o magneton nuclear ( $\mu_N = 5,05 \times 10^{-24}$  erg/gauss).

Assim, usando a equação (IV.38) pode-se determinar o campo magnético  $B$  ou o momento magnético  $\mu$ , se ao menos uma das duas grandezas já for conhecida.

Considerando-se uma amostra ferromagnética policristalina, sabe-se que na ausência de campo magnético externo, os seus domínios magnéticos estão orientados ao acaso, e portanto, para cada domínio a função correlação angular será dada pela eq. (IV.16):

$$W(\theta, t) = \sum_k j_k A_k G_k(t) P_k(\cos \theta)$$

onde o fator de perturbação  $G_k(t)$  é escrito de forma mais conveniente:

$$G_k(t) = \frac{1}{k} \sum_{N=0}^k (-1)^N \cos^N \theta \quad (IV.39)$$

Considerando-se o caso em que  $A_k G_k(t) \ll C A^N G^N(t)$  pode-se determinar o valor da frequência  $\omega_L$ , uma vez que o período da curva de  $A^N G^N(t)$  é  $T = \frac{2\pi}{\omega_L}$ . A curva teórica de  $A^2 G^2(t)$  é mostrada na fig. IV.3.

Uma vez determinada a frequência de Larmor  $\omega_L$ , pode-se facilmente, por intermédio da equação (IV.38), determinar o valor do CHM.

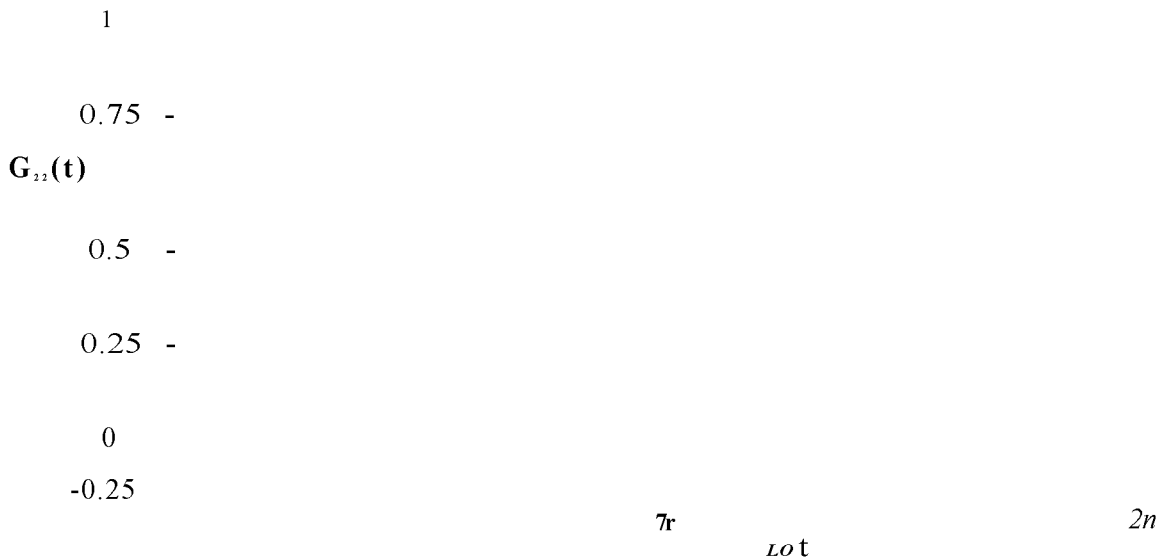


Figura IV.3: Curva teórica de  $A_{22}G_{22}(t)$

- Considerando agora a presença de um campo magnético polarizador externo à amostra, os domínios magnéticos desta se alinham na direção do campo. Se o campo magnético é aplicado na direção perpendicular ao plano dos detectores, a função correlação angular perturbada é escrita como:

$$W(\theta, t, \pm B) \approx \sum_{k=0}^{k=\text{máx}} b_k \cos [k(\theta - \text{LO}, t)] \quad (IV.40)$$

onde  $\theta$  é o ângulo formado entre os detectores e, para  $\hat{A}_x$ ,  $\theta = 2$  os coeficientes  $b_n$  são dados por:

$$b_n = \frac{1}{2} \left[ A_{22} + \sum_{i=1}^{\infty} A_{2i} \right] \quad (7V.41)$$

$$b_n = \frac{1}{2} \left[ A_{22} + \sum_{i=1}^{\infty} A_{2i} \right] \quad (7K.42)$$

Usando a equação (IV.40) pode-se definir a razão  $R(t)$  entre as funções  $W(u, t, +B)$  e  $W(\text{LO}, t, -B)$  que correspondem à observação das radiações emitidas em cascata segundo um ângulo fixo  $\theta$  quando o campo externo perpendicular é aplicado segundo uma direção ( $+\hat{x}$ ) e ( $-B$ ), respectivamente:

$$f_i(i, 0, \pm/J) = 2 \cdot \left[ \frac{W_i(0, t, +B) - W_i(0, t, -B)}{W_i(0, t, +B) + W_i(0, t, -B)} \right] \quad [IVA3]$$

No caso de  $\theta = 135^\circ$  e para  $A_z > \hbar/4$  a razão  $R(t)$  pode ser bastante simplificada:

$$R(t, 135^\circ) = -2b_s \sin(2\omega_L t) \quad (7V.44)$$

O período desta curva é  $T$  — sendo a metade do período da curva obtida nas medidas feitas sem a presença de um campo magnético externo polarizador, pois quando a precessão de todo o sistema de spins alinhados atinge  $180^\circ$  o padrão correlação angular se repete e na ausência do campo externo o sistema tem que precessionar  $360^\circ$  para atingir a situação do alinhamento inicial.

A curva teórica da função  $R(t)$  é mostrada na fig. IV.4.

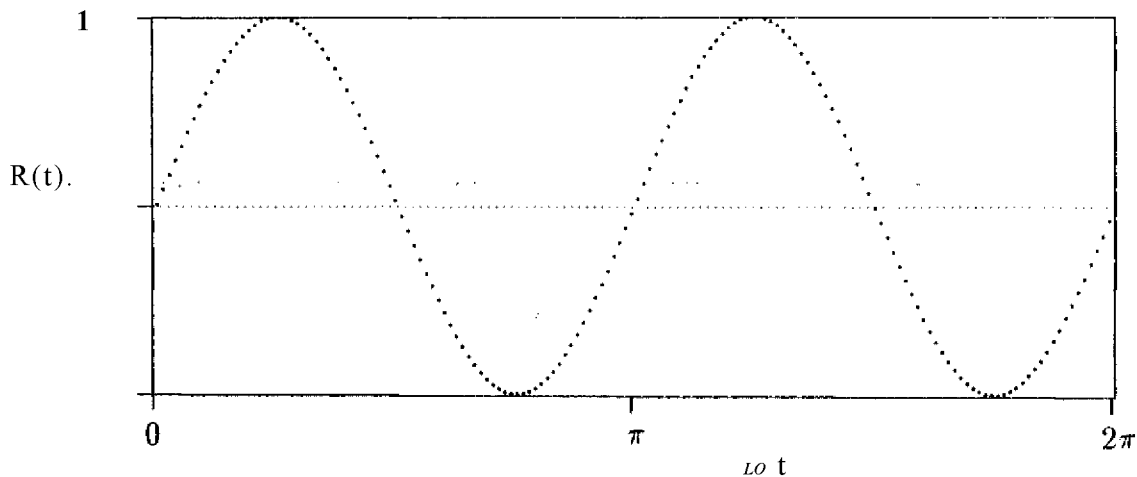


Figura IV.4: Curva teórica de  $R(t)$

A função  $R(t)$  depende de um seno e, portanto, para  $t \rightarrow 0$ , a função  $R(t)$  pode ser aproximada para:

$$R(t) \approx -2b_s \omega_L t \quad (7K45)$$

Se  $R(t)$  e  $b_s$  tiverem o mesmo sinal, a frequência de Larmor  $\omega_L$  deverá ser negativa, e se o sinal do fator-g for positivo o produto  $gB$  terá um sinal positivo. Agora, se  $R(t)$  e  $b_s$  tiverem

sinais opostos,  $LOL$  terá um sinal positivo e o produto  $g.B$  um sinal negativo. Determina-se, assim, o sinal do CHM.

### 4.3. Limitações da técnica de correlação angular perturbada e relações com outras técnicas

Em função das propriedades especiais - decaimento em cascata e vida média do estado intermediário - que o núcleo de prova deve ter para que possa ser utilizado em experimentos de correlação angular perturbada, o número de isótopos disponíveis é limitado. Na referência 47 são listadas 23 cascatas 7 — 7 adequadas para o uso em PAC, sendo que a meia vida do nível intermediário destas cascatas é maior do que 2,5 ns e menor do que 1 *fis*. Os núcleos de prova mais adequados, e que por causa disto têm sido mais utilizados em PAC, são o  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  e  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ .

Outra limitação é quanto ao tempo de resolução  $r_s$  do sistema eletrônico usado para os experimentos em PAC. Como este tempo tem um valor finito, a frequência a ser observada deve ser menor do que  $1/r_s$ .

Com relação às outras técnicas de medida do CHM em sólidos, PAC se diferencia basicamente pelo seguinte aspecto: como já foi visto, a interação hiperfina do campo magnético  $H$  com o momento magnético nuclear  $\mu_N$  do gradiente de campo elétrico EG com o momento de quadrupolo elétrico nuclear  $Q$  provoca a separação energética dos subníveis nucleares e ao mesmo tempo induz uma precessão do spin nuclear  $I$ . Esta separação energética é medida pelo processo de ressonância nas experiências de efeito Mössbauer ME ou ressonância magnética nuclear NMR, enquanto que a frequência de precessão  $LO$  é medida diretamente nas experiências de PAC. Concluindo, tem-se que a NMR baseia-se na absorção ressonante de radio-frequência, o ME baseia-se na absorção ressonante da radiação gama, onde observa-se o deslocamento magnético dos subníveis nucleares, e a PAC baseia-se na dependência angular entre a emissão de 2 raios gama em cascata.

Por intermédio da NMR pode-se determinar a frequência de Larmor com precisão bem maior do que nas outras técnicas. No entanto, a técnica só se aplica para isótopos com níveis nucleares estáveis ou isoméricos, o que limita muito a sua utilização e apresenta sérias dificuldades quando aplicada a metais devido à atenuação do sinal de radio-frequência.

As técnicas PAC e ME podem ser utilizadas tanto em metais quanto em não metais,

apresentando extrema versatilidade e possuem também a grande vantagem da sensibilidade inerente das técnicas nucleares. Na comparação direta com o ME, a PAC leva a grande vantagem de necessitar de uma quantidade bem menor de núcleos de prova implantados na amostra a ser estudada, o que em muitos casos é essencial, pois leva a uma menor distorção de sua estrutura. Além disto, a PAC permite o estudo de amostras de dimensões bem maiores em relação às outras duas técnicas.

A técnica de ME pode também apresentar problemas dependendo da faixa de energia em que é aplicável, pois a secção de choque de absorção diminui rapidamente com o aumento da energia da radiação gama incidente sobre a amostra. A técnica de ME apresenta também problemas de alargamento de linhas e de diminuição do efeito de absorção ressonante para altas temperaturas, o que não ocorre com a PAC. Por outro lado, o ME pode distinguir com facilidade as interações elétricas e magnéticas quando estas se apresentam simultaneamente, enquanto que para a PAC este problema é muito complexo e em determinados casos sem solução. Uma comparação detalhada entre as técnicas de ME e PAC é discutida por Hüfner e Matthias[61].

Sendo assim, cada técnica é melhor aplicada dependendo das condições experimentais particulares de cada caso, devendo ser encaradas como técnicas complementares e não competitivas.

# Capítulo 5

## Procedimento experimental

### 5.1. Introdução

A parte experimental deste trabalho foi realizada basicamente em 3 etapas principais: 1) a preparação das amostras, 2) a medida destas amostras no espectrómetro gama para a obtenção da função correlação angular perturbada e 3) o tratamento matemático destes dados experimentais para a extração dos parâmetros procurados.

Na primeira etapa, procurou-se preparar as amostras de modo a apresentarem as propriedades características das ligas de Heusler (estrutura, magnetismo abaixo da temperatura crítica, etc), estabelecendo um procedimento de confecção para cada liga. Em seguida, seguindo-se este procedimento, as amostras foram confeccionadas com a incorporação do núcleo de prova radioativo.

Na etapa seguinte a amostra a ser estudada, com o núcleo de prova já incorporado, foi medida no espectrómetro de correlação angular gama-gama perturbada segundo as situações experimentais (numa determinada temperatura e ou na presença de um campo externo) necessárias para a completa realização do experimento.

Na última etapa, os dados foram analisados em um microcomputador utilizando-se programas especialmente desenvolvidos que fornecem os resultados finais.

O laboratório de correlação angular do IPEN possui a infra-estrutura adequada necessária para a realização completa de experimentos em todas estas etapas. A criação do laboratório ocorreu no início da década de 70 com o objetivo de estudar parâmetros nucleares por intermédio da correlação angular direcional, aproveitando a disponibilidade do reator nuclear IEA-R1, o que tornou possível a medida de núcleos radioativos com meia-vidas curtas. Um



pouco mais tarde, com pequenas alterações no equipamento existente, foram iniciadas medidas de correlação angular perturbada para estudos de interações hiperfinas em sólidos, que passaram a ser realizados de forma intercalada com as medidas de correlação angular direcional.

A partir de 1988 foi feito um esforço para a montagem de um espectrômetro exclusivo para medidas em correlação angular perturbada com o objetivo de realizar experimentos de forma contínua no estudo de interações hiperfinas em sólidos, acompanhando uma tendência mundial. Para que este laboratório se tornasse operacional foram necessários a adaptação e aperfeiçoamento de dispositivos já existentes (mesa de correlação, eletroímã, "dedo quente" entre outros), bem como a confecção de dispositivos novos como o controlador da mesa do espectrômetro, um "dedo frio" para medidas a baixa temperatura na presença de campo externo, um forno de arco para fusão das amostras, um forno de resistência para tratamento térmico, etc.

Desde então o laboratório tem se dedicado a completar o estudo sistemático dos valores do CHM no sítio Y das ligas de Heusler baseadas no cobalto, estudo este iniciado anos atrás[62, 63], e que, nestes últimos 3 anos produziu mais três trabalhos: duas dissertações de mestrado[64, 65] e a presente tese de doutorado.

## 5.2. Preparação das amostras

A preparação das amostras para as medidas é, talvez, a etapa que apresenta maiores dificuldades num estudo de interações hiperfinas magnéticas em ligas de Heusler, no sentido em que não existe uma metodologia exata para esta preparação, sendo realizada empiricamente com base na tentativa e erro.

Esta etapa consiste na obtenção das amostras a serem estudadas (ligas de Heusler no caso deste trabalho), na estequiometria e estruturas corretas, ou o mais próximo disto possível.

- Caso a estrutura da liga de Heusler não esteja correta (no caso das ligas de Heusler a estrutura correta é a cúbica), as interações quadrupolares elétricas dos átomos da rede cristalina com o núcleo-prova podem prejudicar a determinação das interações magnéticas na liga, se por exemplo, as frequências nos dois casos forem muito próximas. Por outro lado, se a estequiometria da liga não está correta, podem surgir outras fases além da fase L2,, como por exemplo fases binárias, o que também prejudica o resultado final.

O laboratório possui os seguintes equipamentos utilizados na preparação das amostras:

- a. Forno de arco: possui um cadinho que permite a fusão de amostras com massa de até 3 g, e um porta-eletrodo com ponta de tungstênio, ambos refrigerados a água. Este conjunto está envolvido por uma câmara de vidro pyrex, com a base inferior e a tampa superior isoladas por pinos de porcelana. Na tampa superior existe uma válvula que controla a injeção de gás inerte ou a evacuação do ar por uma bomba de vácuo.
- b. Fornos de resistência: dispõem-se de dois fornos de resistência, um comercial que permite aquecimento até 1100 °C com controlador de temperatura, cuja abertura é de 2 polegadas. O outro foi desenvolvido pelo laboratório e possui uma abertura pequena, de 3/4 de polegada que permite uma região com maior extensão dentro da qual a temperatura é praticamente constante. O controle da temperatura é feito pela leitura direta de um termopar e a fonte de corrente é muito bem estabilizada.
- c. Sistemas de alto vácuo: são dois sistemas de alto vácuo cada um deles formado por um conjunto de bomba rotativa e bomba difusora, utilizados para a evacuação de tubos de sílica dentro dos quais as amostras são levadas ao tratamento térmico. Os sistemas permitem também a injeção de gás inerte após a evacuação.

Com o objetivo de determinar o procedimento mais apropriado para preparar as amostras, foram feitas várias tentativas sempre acompanhadas da análise pela difração de raios x, que indica se a liga atingiu a estrutura correta e se apresenta outras fases. Neste caso as amostras eram feitas sem a adição do núcleo de prova radioativo, a partir de elementos metálicos com purezas superiores a 99.99 %. A seguir é descrito o melhor procedimento encontrado para cada liga.

#### 1. Ligas de $\text{Co}_2\text{Ti}(\text{Si},\text{Ge})$ :

- pesagem dos componentes em pó na proporção estequiométrica.
- prensagem destes elementos previamente misturados, para a obtenção de uma pastilha.
- \* fusão da pastilha em forno de arco em atmosfera de argônio após limpeza a vácuo.
- » homogeneização a 800 °C por 24 horas, em vácuo, seguida de resfriamento rápido.
- 9 trituração da amostra.

» "annealing" a 800 °C por 48 horas em atmosfera de argônio seguido de resfriamento lento.

2. Ligas de  $\text{Co}_2(\text{V},\text{Nb})\text{Ga}$ :

- pesagem dos componentes em pedaços na proporção estequiométrica.
- fusão destes pedaços em forno de arco em atmosfera de argônio após limpeza a vácuo.
- homogeneização a 900 °C em vácuo por 24 horas seguida de resfriamento rápido.
- trituração da amostra.

3. liga de  $\text{Co}_2\text{VSn}$ :

- « todos os passos idênticos àqueles para as ligas de  $(\text{Jo}_2\text{TiZ})$ , menos o último.
- "annealing" a 900 °C por 24 h em vácuo seguido de resfriamento rápido.

4. liga de  $\text{Co}_2\text{NbSn}$ :

Esta liga foi feita segundo os três procedimentos anteriores, sempre conseguindo-se bons resultados com a análise por difração de raios x, como será mostrado a seguir. No entanto, as medidas de correlação angular, com a introdução do núcleo de prova, não deram resultados satisfatórios para nenhuma das tentativas.

5.2.1. Caracterização da estrutura das amostras pela técnica de difração de raios x

A determinação da estrutura das ligas de Heusler é feita pela técnica de difração de raios x, utilizando-se a equação (11.3), cujo quadrado é dado por:

$$\text{sen}^2\theta = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{4a^2} \quad (\text{K1})$$

Assim, uma vez que os picos do difratograma estejam identificados e indexados aos índices de Miller  $(hkl)$ , pode-se associar a cada ângulo  $\theta$  correspondente a cada pico do difratograma, um conjunto  $(hkl)$  e, usando-se a equação (V.i) determina-se o parâmetro de rede.

## Procedimento experimental

A indexação dos picos aos índices de Miller ( $hkl$ ) é facilitada pelo fato de que, como já foi visto no capítulo 2, nas ligas de Heusler nem todas as combinações de ( $hkl$ ) são possíveis devido à ocorrência de interferência destrutiva entre os raios x ditratados na rede. Somente para ( $hkl$ ) todos pares ou todos ímpares é que as reflexões são diferentes de zero. Portanto, pela ordem, devem surgir no difratograma, a partir dos ângulos menores, os picos correspondentes a (111), (200), (220), (311) etc. A figura V.I mostra o difratograma obtido para a liga de  $\text{Co}_2\text{NbSn}$  com os picos associados aos respectivos índices de Miller.

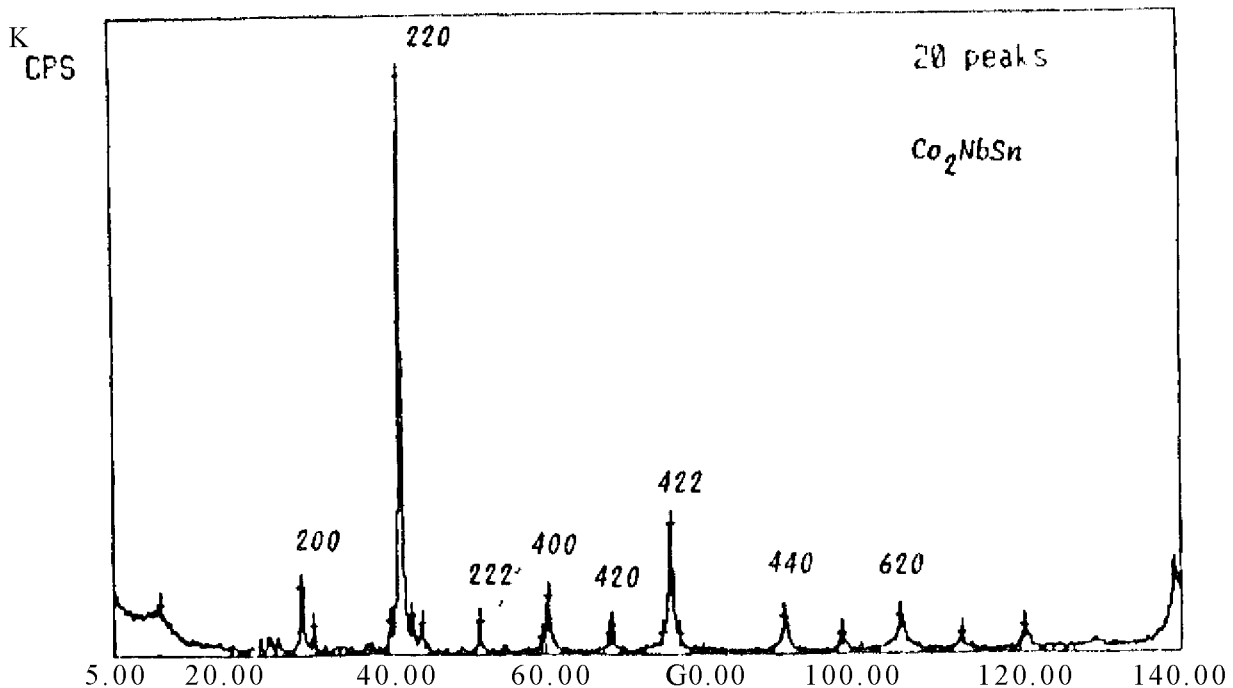


Figura V.I: Difratograma para a liga  $\text{Co}_2\text{NbSn}$

Construiu-se assim, para cada liga estudada, a curva de  $\sin^2 \theta \times (h^2 + k^2 + l^2)$ , com os dados extraídos dos difratogramas. A seguir, usando o método dos mínimos quadrados, foi ajustada uma reta aos pontos da curva, cujo coeficiente angular forneceu os valores do parâmetro de rede, uma vez que o comprimento de onda  $\lambda$  da radiação incidente é muito bem conhecido. Para as ligas de  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiGe}$  e  $\text{Co}_2\text{VSn}$  foi usado tubo de Cr para gerar a radiação incidente, enquanto que para as ligas de  $\text{Co}_2\text{NbGa}$ ,  $\text{Co}_2\text{NbSn}$  e  $\text{Co}_2\text{VGa}$  foi usado tubo de Cu.

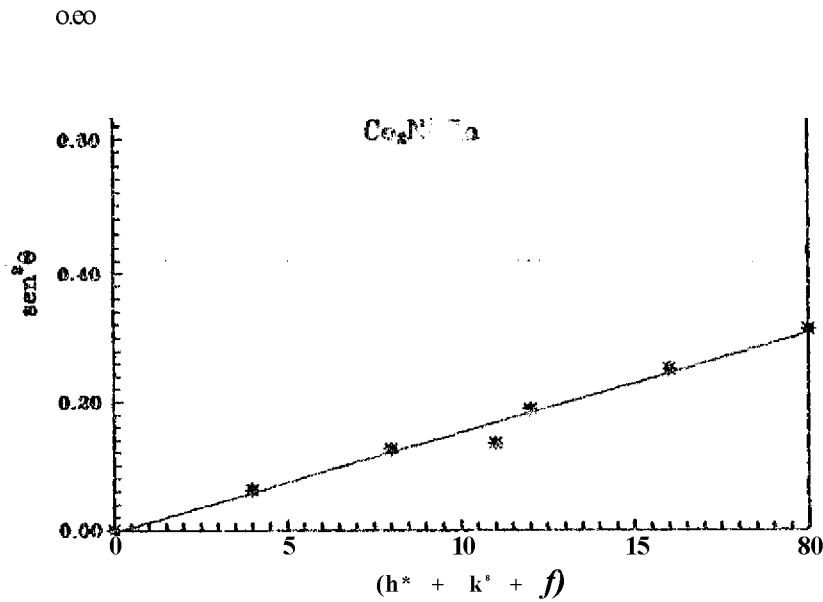


Figura V.2: Reta de indexação para a liga  $\text{Co}_2\text{NbSn}$

As figuras V.2 a V.7 mostram as curvas assim obtidas para cada liga, enquanto que a tabela V.1 mostra os resultados dos parâmetros de rede para cada liga e os compara com os valores da literatura.

Tabela V.1: Valores dos parâmetros de rede para cada liga.

Liga	Parâmetro de rede (Å)	
	este trabalho	valor da literatura*
$\text{Co}_2\text{NbSn}$	6,16	6,15
$\text{Co}_2\text{Nb}(\text{Ja})$	5,95	5,95
$\text{Co}_2\text{VSn}$	5,99	5,98
$\text{Co}_2\text{V}(\text{Ja})$	$5, < i >$	5,78
$\text{Co}_2\text{Tk}; \text{O}$	5,81	5,83
$\text{Co}_2\text{TiSi}$	5,75	5,74

as referências para os valores da literatura podem ser encontradas na tabela VI.12

Pelos resultados obtidos pode-se afirmar que as ligas confeccionadas pelos procedimentos anteriormente apresentados formaram ligas de Heusler na estrutura correta.

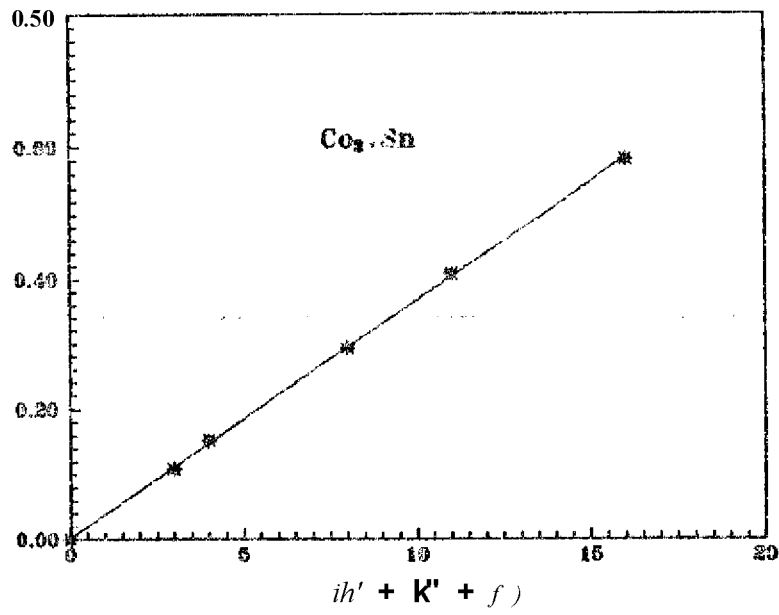


Figura V.3: Reta de indexação para a liga  $Co_2VSn$

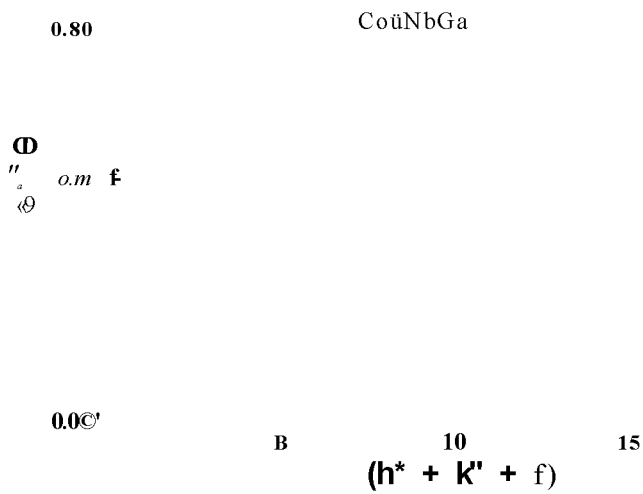


Figura V.4: Reta de indexação para a liga  $Co_2NbGa$

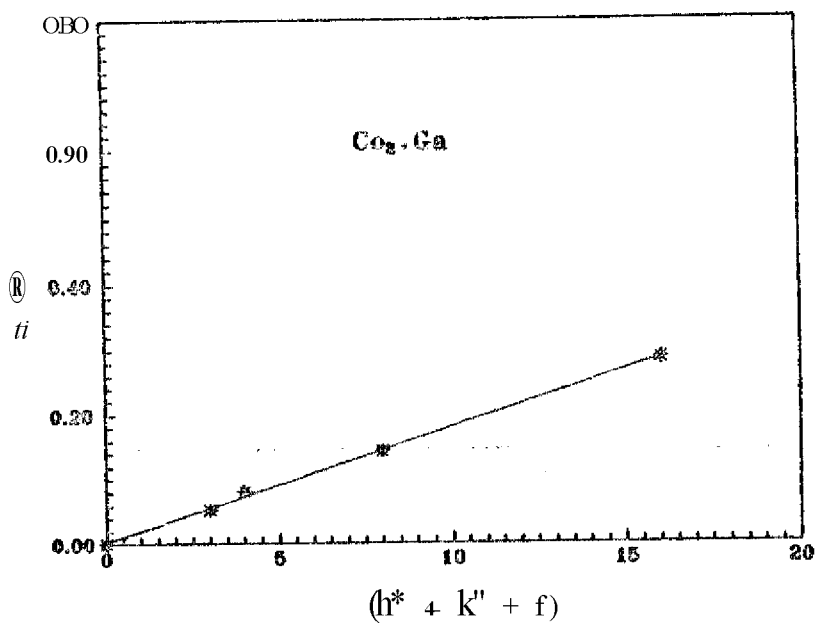


Figura V.5: Reta de indexação para a liga  $Co_2V_{Ga}$

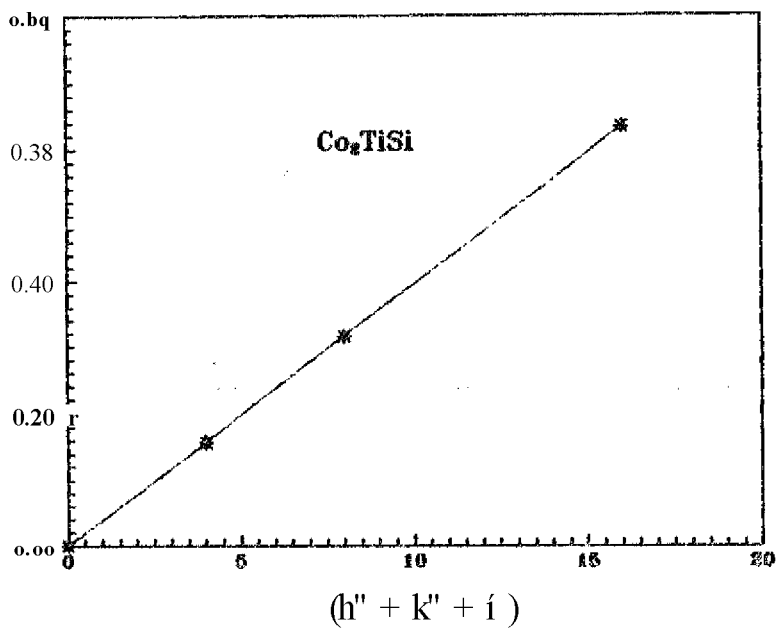


Figura V.6: Reta de indexação para a liga  $Co_2TiSi$

o.líq

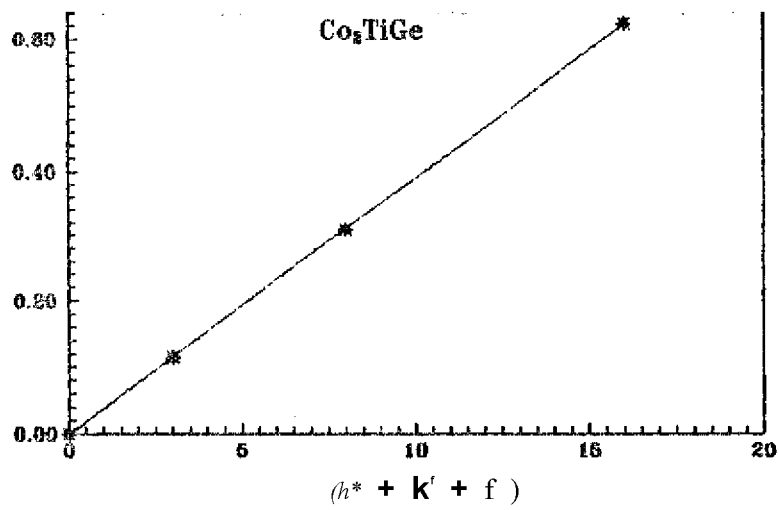


Figura V.7: Peta de indexação para a liga  $\text{Co}_5\text{TiGe}$



5.2.2. O núcleo radioativo de prova

Para que se possa usar a técnica de correlação angular perturbada para a medida do campo hiperfino magnético nas ligas de Heusler, é necessário um núcleo de prova que, além de atender as exigências inerentes à técnica, mencionadas no capítulo IV, tenha afinidade química com o elemento que ocupa o sítio no qual se quer medir este campo.

No caso deste trabalho, quer-se medir os campos hiperfinos magnéticos no sítio Y das ligas de Heusler que são elementos dos grupos IVB e VB da tabela periódica. Portanto, o núcleo de prova mais apropriado é o  $^{181}\text{Ta}$  que é formado pelo decaimento  $\beta^-$  do  $^{181}\text{Hf}$ , que também pertencem respectivamente aos grupos VB e IVB. Além disso, este nuclídeo apresenta uma cascata gama (133-482 keV) muito bem conhecida cuja vida média do nível intermediário (10,8 ns) tem um valor adequado para medidas de interações hiperfinas, e possui uma meia-vida de decaimento radioativo (42,5 dias) grande o bastante para que o tempo de confecção e medida da amostra possa se estender por várias semanas, se necessário.

• O esquema de decaimento  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$  simplificado com os principais parâmetros é mostrado na figura V.8[66]

		E(keV)	Ti	r	fator-g
42,5d	93 %				
	133 keV	615	17,8/ts	1 +	
		482	10,8 ns	5 +	1.30
	482 keV				
	$^{181}\text{Ta}$	estável		2	

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

O  $^{181}\text{Hf}$  é obtido pela irradiação do  $^{180}\text{Hf}$  com nêutrons térmicos no reator IEA-R1 do IPEN via reação nuclear  $^{180}\text{Hf}(n, \gamma)^{181}\text{Hf}$ .

Os coeficientes de correlação angular gama-gama não perturbada são muito bem conhecidos para esta cascata[67, 68]:

$$A_{22} = -0,282 \pm 0,006 \quad (\text{K2})$$

$$A_{14} = -0,065 \pm 0,003 \quad (\text{K3})$$

As amostras a serem medidas foram confeccionadas seguindo os procedimentos estabelecidos acima com a substituição de cerca de 0,5% dos átomos do elemento Y por átomos de  $^{181}\text{Hf}$  radioativo. Este valor é pequeno o bastante para que a inclusão do háfnio não provoque um desarranjo generalizado na rede cristalina da liga e, por outro lado, apresente uma atividade específica suficiente para tornar a medida viável, uma vez que há auto-absorção na amostra principalmente quando o Nb é um dos componentes.

As perdas de massa nas amostras ficaram abaixo de 1%, com exceção das amostras de (ia que tiveram perdas de 1,4% para  $\text{Co}_2\text{NbGa}$  e 1,5% para  $\text{Co}_2\text{VGa}$ . A amostra de  $\text{Co}_2\text{NbGa}$  utilizada na medida do CHM neste trabalho foi preparada no Laboratório de correlação angular do Instituto de Física da UFScar.

### 5.3, Utilização da técnica de correlação angular **gama-gama perturbada para as medidas das amostras**

As medidas tanto da intensidade quanto do sinal do CHM foram feitas por intermédio da técnica de correlação angular perturbada utilizando-se a cascata gama 133-482 keV da desexcitação do  $^{181}\text{Ta}$  formado no decaimento  $\beta^-$  do  $^{181}\text{Hf}$ . As medidas foram realizadas em um espectrômetro automático de correlação angular desenvolvido e construído no IPEN.

Como as ligas de Heusler apresentam as mais variadas temperaturas críticas  $T_c$ , como pode ser visto na tabela V.2, procurou-se medir os CHM todos numa mesma temperatura, para que a comparação dos resultados pudesse ser facilitada. Para tanto, foi escolhida a temperatura do nitrogênio líquido, 77 K, para a qual todas as ligas estudadas apresentavam a fase ferromagnética.

Para as medidas a 77 K o laboratório dispõe de um dispositivo que permite a imersão da amostra em nitrogênio líquido posicionada entre os detectores.

Uma medida também importante é aquela realizada acima da temperatura crítica  $T_c$ , pois permite verificar se as interações quadrupolares são muito fortes, significando que a estrutura da liga não apresenta uma simetria perfeitamente cúbica. Para medidas acima da temperatura ambiente, dispõe-se de um "dcdo-quente" que eleva a temperatura da amostra.

Tabela V.2: Propriedades das ligas de Hcusler deste trabalho

liga	T <sub>c</sub> (K)	a (Å)	
Co <sub>2</sub> NbSn	105	5,15	0,26
Co <sub>2</sub> NbGa	-	5,95	0,69
Co <sub>2</sub> VSn	95	5,98	0,60
Co <sub>2</sub> VGa	352	5,78	1,05
Co <sub>2</sub> TiGe	386	5,83	0,89
Co <sub>2</sub> TiSi	375	5,74	0,55

Além disto, como será descrito em detalhes logo a seguir, o laboratório conta com um ele tro ímã para medidas com campo externo aplicado.

### 5.3.1. O espectrómetro de correlação angular

O espectrómetro automático de correlação angular é formado por uma mesa de aço circular sobre a qual é fixado um dos detectores (detector 1), numa determinada posição. O outro detector (detector 2) é colocado sobre uma plataforma móvel como está esquematizado na 'figura V.9. No centro da mesa existe uma haste metálica perpendicular ao seu plano que passa por um orifício através do pino que prende a plataforma móvel à mesa. Esta haste gira a uma velocidade de 2 rpm e é usada, para sustentar um porta amostra quando a medida é realizada à temperatura ambiente .

Os detectores usados são constituídos de cristais de BaF<sub>2</sub> com dimensões 2" x 2", acoplados a fotomultiplicadoras Philips XP2020/Q protegidas por blindagens magnéticas. Os detectores são envolvidos por colimadores de chumbo cónicos com abertura de 2,5 cm de diâmetro para evitar a detecção de fótons espalhados.

O detector 2 móvel é programado para se mover entre ângulos pré-estabelecidos, cujas posições na mesa são determinadas por "stoppers" que acionam chaves de parada. Estes "stoppers" também acionam microchaves instaladas sob a plataforma móvel que têm por finalidade selecionar memórias distintas no multicanal para cada ângulo de medida.

O movimento da mesa é controlado por um sistema lógico digital que aciona o avanço do detector 2 de um ângulo para outro após um tempo de contagem previamente estabele-

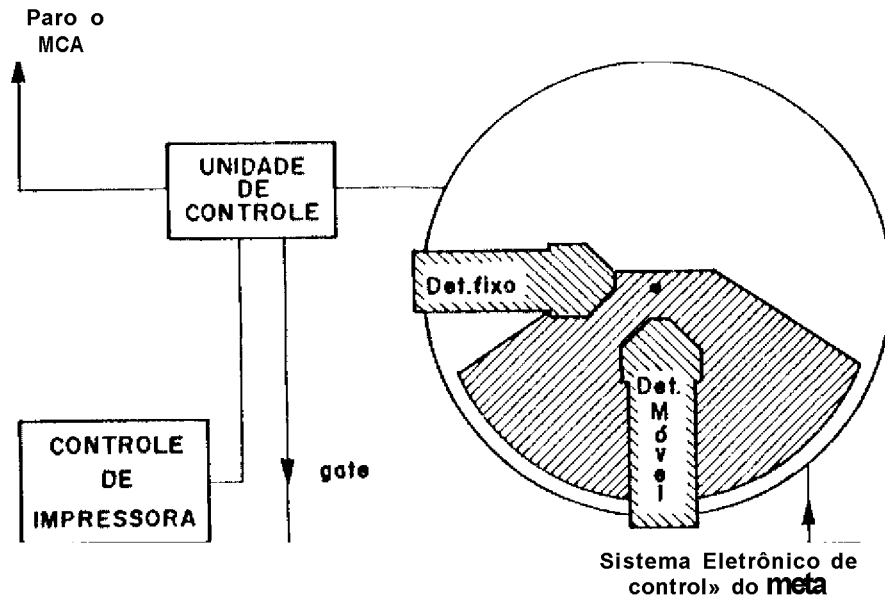


Figura V.9: Esquema da mesa automática de correlação angular

feito em um Dual Counter/Timer 994 ORTEC. Após o término deste tempo, a unidade de controle envia também um sinal ao "scaler-gate", o qual ocasiona a parada dos "scalers" que armazenam as contagens dos dois detectores. Os valores destas contagens são impressos em uma impressora, após o que os "scalers" são zerados. Este procedimento é automático e ocorre para cada ângulo de medida. O número de vezes que o sistema mede em cada ângulo também é pré-determinado e, quando a última contagem termina, o sistema encerra as contagens, parando o movimento da mesa e deixando o multicanal em "stop".

A eletrônica associada ao espectrômetro é a usual para correlação angular perturbada e está esquematizada na figura V.10

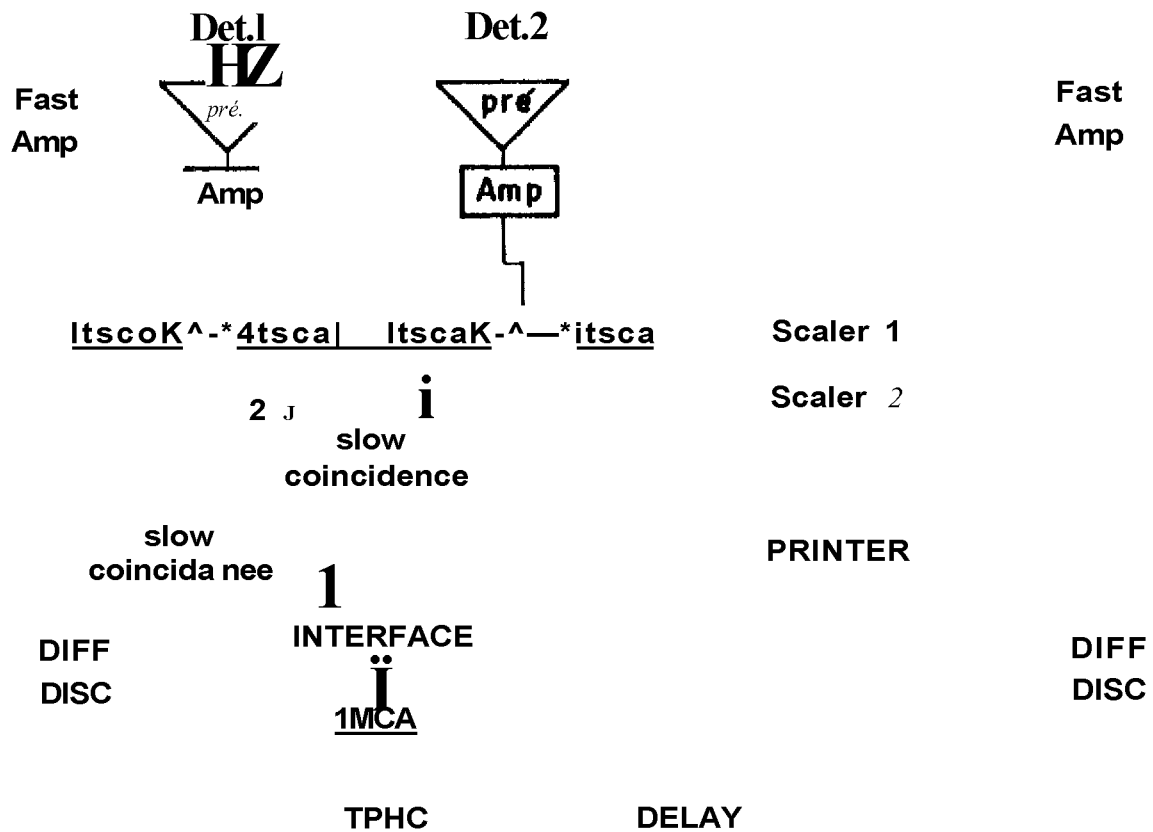


Figura V.10: Esquema do sistema eletrônico do espectrômetro

As duas bases dos tubos fotomultiplicadores foram construídas no Departamento de Eletrônica do IPEN, e em cada uma existem duas saídas:

- **ânodo (pulso rápido):** fornece um sinal negativo que traz informações relativas ao tempo de chegada dos fótons no detector (ramo do tempo).
- **dinodo (pulso linear):** fornece um pulso positivo proporcional à energia dos raios gama (ramo da energia).

Os pulsos relacionados a estes dois tipos de informação são analisados em dois ramos distintos: ramo do tempo (pulso rápido) e ramo da energia (lógica linear) para cada detector, do sistema eletrônico.

- a.) **ramo do tempo:** Os pulsos provenientes do ânodo são amplificados em um "Quad Amplifier" EGG AN201/N e analisados em um discriminador diferencial EGG TD101/N no modo "ungated LLT" ("Lower Level Timing"), que fornece um pulso lógico relacionado ao tempo. Os pulsos lógicos de "start" provenientes do detector 1 fixo (primeiro gama da cascata) e de "stop" do detector 2 móvel (segundo gama) são enviados a um "Time to Pulse Height Converter" (TPIIC) ORTEC modelo 437A. Antes porém, os pulsos de "stop" provenientes do detector 2 passam por uma "linha de atraso" (~ 110 m de cabo coaxial de 50 Ω) e sofrem um atraso convenientemente escolhido, para posicionar o tempo zero do espectro. O TPIIC produz um sinal proporcional à diferença de tempo entre a chegada dos pulsos de "start" e "stop" neste módulo, a qual é igual a diferença em tempo entre a emissão do primeiro e do segundo raio gama da cascata por um mesmo núcleo. Este sinal é enviado, então, ao analisador multicanal ORTEC modelo 6240B onde é digitalizado e armazenado no canal correspondente. Para serem admitidos no multicanal, os pulsos do TPIIC são selecionados por um "gate" para evitar que pulsos devidos a raios gama de núcleos diferentes sejam aceitos pelo multicanal. Este sinal de "gate" é aquele proveniente do dinodo, explicado a seguir.
- b.) **ramo de energia:** Os pulsos relativos à energia dos raios gama passam, para cada detector, inicialmente por um pré-amplificador ORTEC modelo 113 e por um amplificador ORTEC modelo 571. A seguir, os pulsos lineares resultantes entram em um analisador monocanal em tempo TSCA, onde é selecionada a região de interesse do espectro de energia. No caso do detector 1 esta região é o fotopico do raio gama de 133 keV e para o detector 2 é o fotopico de 482 keV. Estes dois pulsos assim selecionados são enviados para uma unidade de coincidência lenta ORTEC modelo 409 com 1 /ÉS de tempo de resolução. Os pulsos lógicos da saída da unidade de coincidências são então usados como "gate" no multicanal.

Para aumentar a estatística das medidas utilizou-se cada um dos detectores como "start" e "stop" simultaneamente, fazendo-se a seleção no ramo de energia com um TSCA extra para

cada detector. Os sinais vindos deste outro pr- de TSCA são enviados para outra unidade de coincidências lentas. Para enviar os sinais de cada par "start-stop" simultaneamente para o multicanal, foi usada uma interface especificamente construída no Departamento de Eletrônica do IPEN. As memórias do multicanal são divididas em quatro partes de 1024 canais cada, sendo que em cada período de contagem, os sinais de cada par "start-stop" são enviados para 2 destas memórias. Os resultados acumulados no multicanal são transferidos para um microcomputador PS/2 modelo 30 286 IBM através de urna placa de saída serial digital localizada no multicanal e, então, armazenados em disquetes.

A qualidade das medidas experimentais de correlação angular perturbada diferencial em tempo ("Time Diferencial Perturbed Angular Correlation" - TDPAC) dependem principalmente da resolução em tempo do equipamento. Até há pouco tempo os trabalhos experimentais nesta área eram feitos somente com cintiladores NaI(Tl). Estes detectores são conhecidos pela boa resolução em energia, alta eficiência e uma razoável resolução em tempo.

Recentemente foi introduzido o detector BaF<sub>2</sub> como uma nova opção para medidas em tempo, pois trata-se de um material cintilador muito atrativo para detecção de raios gama devido às seguintes características [69]:

- a. A componente rápida da cintilação de luz a 220 nm oferece um tempo de resolução comparável aos cintiladores plásticos rápidos.
- b. A resolução em energia de cristais pequenos é apenas cerca de 30% menor que aquela para o detector de NaI(Tl).
- c. A eficiência específica para raios gama é alta devido à alta densidade de 4,88 g/cm<sup>3</sup> do BaF<sub>2</sub> (~ 30% maior que o NaI(Tl)).

Essas características são ainda combinadas com o fato do cristal ser não higroscópico. Sendo assim, o cristal de BaF<sub>2</sub> é superior ao NaI(Tl) em todas as aplicações onde uma resposta rápida em tempo é essencial.

Algumas propriedades físicas dos detectores de BaF<sub>2</sub> estudadas por Farukhi' e Svinehart[70] são comparadas com aquelas para os detectores de NaI(Tl) na tabela V.3.

Uma comparação detalhada entre os dois detectores pode ser encontrada na referência [72], que mostra as medidas de TDPAC com os detectores NaI(Tl) e BaF<sub>2</sub>.

Tabela V.3: Propriedades físicas dos cristais de BaF<sub>2</sub> e NaI(Tl).

Propriedades	BaF <sub>2</sub>	NaI (Tl)
Constante de decaimento ns (comp. de onda nm)	0,600(220) <sup>a</sup>	
Constante de decaimento ns (comp. de onda nm)	630(325)	250(420)
índice de refração	1,495	1,850
densidade(g/c m <sup>3</sup> )	4,88	3,67
Higroscópico	não	muito

### 5.3.2. Dispositivos experimentais auxiliares

Foram desenvolvidos dispositivos específicos que permitem a medida das amostras em diversas condições experimentais:

- 1., "Dedo quente": para as medidas acima, da temperatura ambiente, o laboratório dispõe de uma espécie de forno chamado "dedo quente", esquematizado na fig. V. 11. Este dispositivo consiste de uma haste de cobre presa a um suporte numa das extremidades, na outra ponta desta haste é rosqueado um porta-amostra também de cobre dentro do qual é colocada a amostra a ser medida. A haste de cobre é envolvida por uma resistência tipo termocoax que é ligada a uma fonte de corrente variável. O conjunto porta-amostra e suporte de Cobre é envolvido por um tubo pirex onde é feito vácuo e a temperatura da amostra é medida por meio de um termopar de "chromel-alumel".
2. Garrafa térmica: Para as medidas á temperatura do nitrogênio líquido o laboratório dispõe de um dispositivo constituído de um criostato do tipo "garrafa térmica" com capacidade de armazenar aproximadamente 3 litros de nitrogênio líquido com autonomia de ~30 horas. Neste dispositivo a amostra é colocada em um porta-amostra de cobre preso em uma haste de madeira fixada na tampa da garrafa. A extremidade da haste que contém a amostra fica introduzida na parte inferior da garrafa, onde existe uma espécie de "dedo" corri diâmetro externo de 25 mm que é introduzido entre os detectores. A figura V.12 mostra um esquema deste dispositivo.
3. Eletroímã: Para a medida do sinal do campo hiperfino magnético é necessário polarizar a amostra com um campo magnético externo, como foi discutido no capítulo



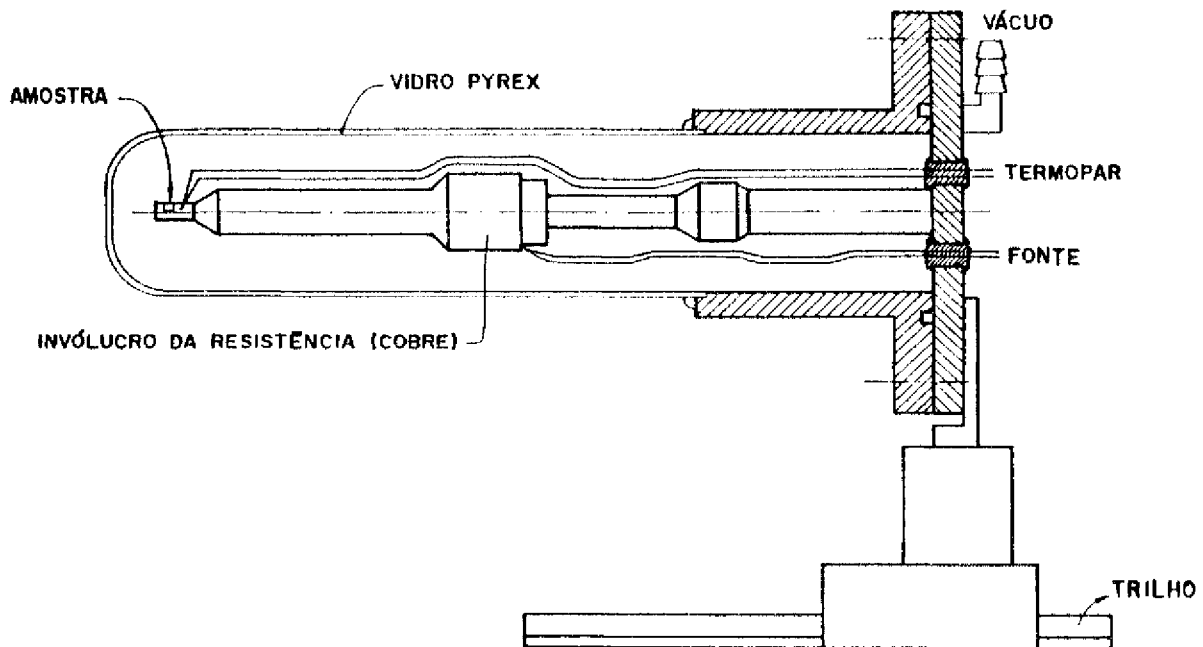


Figura V.11: Dispositivo para medidas a altas temperaturas

IV. Para gerar tal campo foi construído um eletroímã onde as suas duas bobinas são refrigeradas a óleo. A distância entre seus polos é variável, sendo que para a distância de  $\sim 10$  mm obtém-se campos com intensidades entre 4 e 5 kGauss. O controle da intensidade do campo é feito por meio de uma fonte de corrente estabilizada e a medida do campo magnético é feita por um gaussímetro. Esta fonte de corrente tem um dispositivo que permite a inversão do sentido da corrente, acionado pela unidade de controle do espectrômetro. Assim, pode-se tomar dados com o campo em um sentido e no outro alternada e automaticamente para cada par "start-stop" simultaneamente. O eletroímã é, então, fixado no centro da mesa de correlação Angular entre os detectores

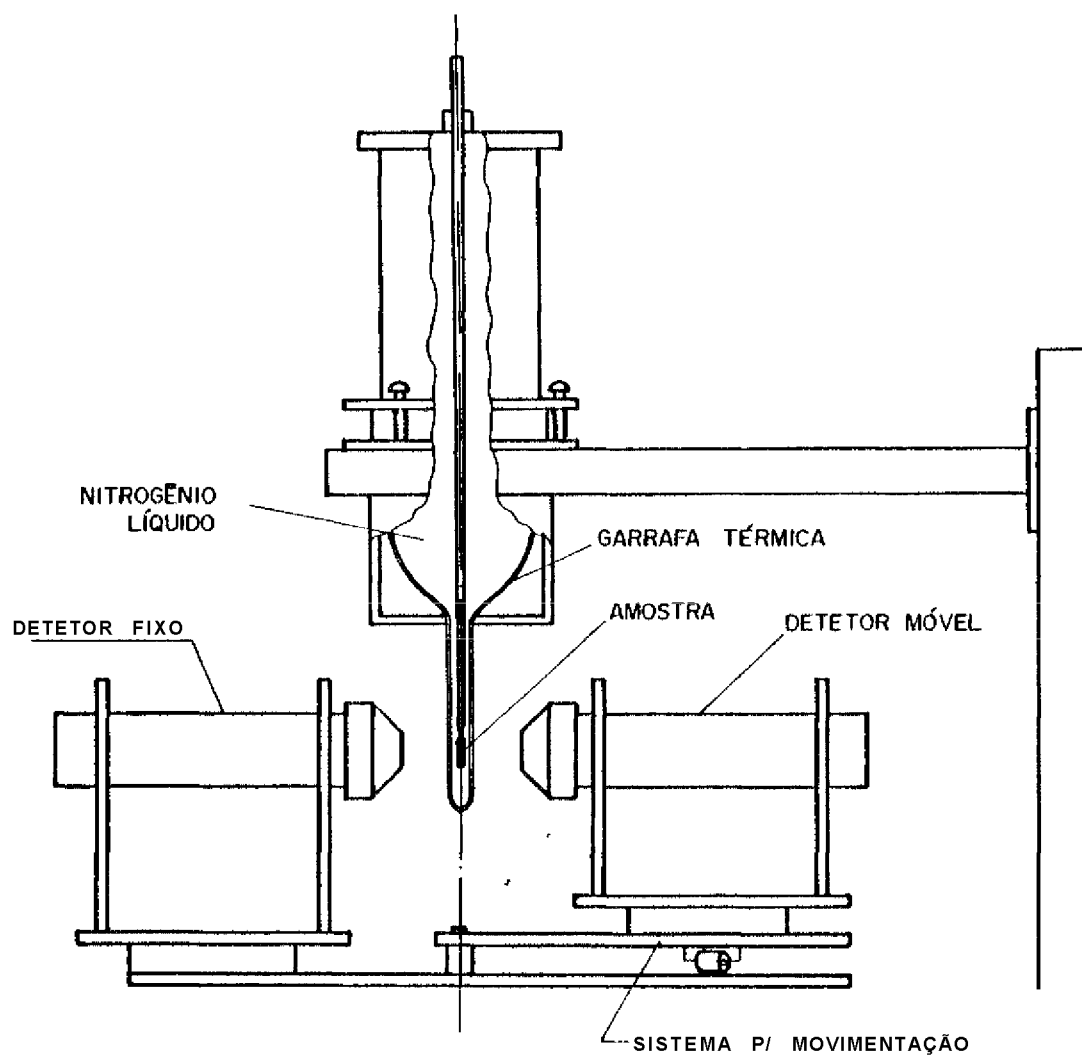


Figura V.12: Criostato usado nas medidas à 77 K

posicionados em  $135^\circ$  entre si . O esquema do eletroímã é mostrado na figura V.13.

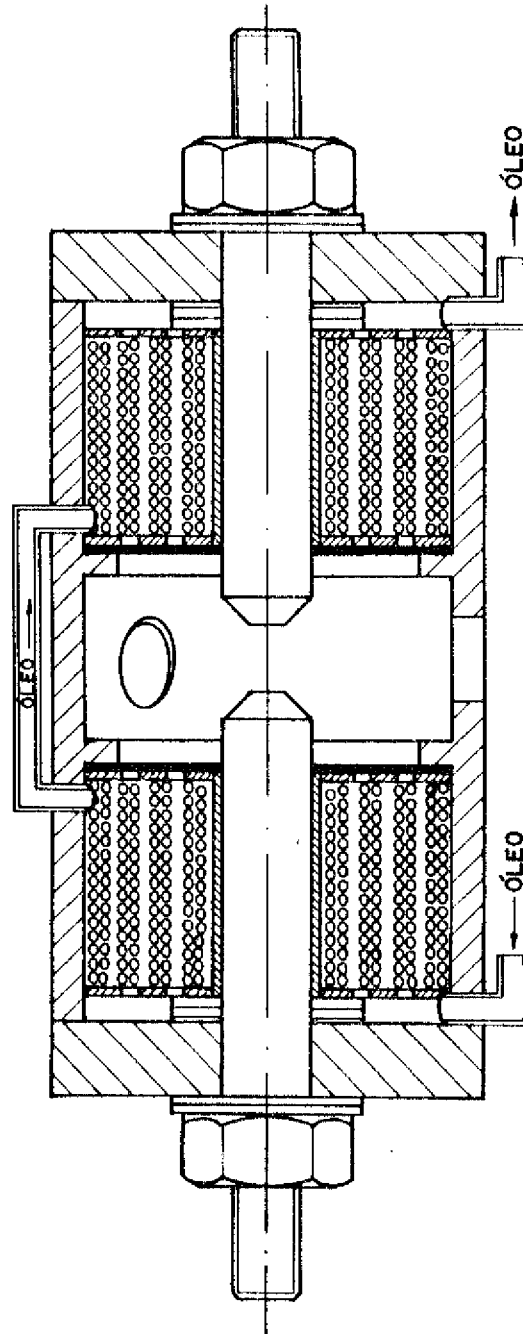


Figura V.13: Eletroímã refrigerado à óleo

Além destes dispositivos, o laboratório possui também um "dedo frio" que consiste basicamente de uma haste de alumínio em forma de "L" com uma das extremidades envolvida

por uma capa de aço que é mergulhada em nitrogênio líquido. A outra extremidade que contém o porta amostra é envolvida por uma abertura de vidro presa ao conjunto por uma flange. Faz-se vácuo em todo o conjunto antes de introduzir a extremidade de aço no criostato de nitrogênio líquido. Este conjunto consegue abaixar a temperatura da amostra até 120 K e é usado principalmente para as medidas do sinal do campo quando a liga possui temperatura de Curie abaixo da temperatura ambiente.

### 5.3.3. Condições experimentais para as medidas das ligas de Heusler

Como foi mencionado anteriormente, utilizou-se a bem conhecida cascata gama 133-482 keV da desexcitação do  $^{181}\text{Ta}$ .

Para todas as amostras, com exceção da liga C02VS11, as medidas foram realizadas nas seguintes condições:

1. acima da temperatura de Curie  $T_c$  de cada liga (fase paramagnética),
2. abaixo da temperatura de Curie  $T_c$  de cada liga (fase ferromagnética).
3. abaixo da temperatura de Curie  $T_c$  de cada liga e na presença de campo externo.

Para a liga de  $\text{Co}_2\text{VSn}$  não foi possível a medida do sinal do CHM pelo fato da temperatura de Curie da amostra ser menor do que aquela conseguida pelo "dedo-frio".

As medidas realizadas acima de  $T_c$  fornecem informações a respeito das interações quadrupolares presentes no sítio do  $^{181}\text{Ta}$ , as medidas efetuadas abaixo de  $T_c$  permitem determinar a frequência de Larmor e conseqüentemente o valor absoluto do CHM naquele sítio, enquanto que as medidas feitas abaixo da  $T_c$  com campo externo aplicado permitem determinar o sinal do CHM.

Para todas as amostras, nas medidas realizadas tanto na fase paramagnética (acima de  $T_c$ ) quanto na fase ferromagnética (abaixo de  $T_c$ ) na ausência de campo externo, o detector '2 móvel era posicionado a  $90^\circ$  e  $180^\circ$  em relação ao detector 1 fixo. A tomada de dados era realizada diariamente, portanto em períodos de aproximadamente 24 h, divididos em 4 intervalos iguais para cada posição relativa dos detectores na seguinte ordem:  $180^\circ$  -  $90^\circ$  -  $90^\circ$  -  $180^\circ$ . Para cada ângulo, os espectros de coincidências gama-gama atrasadas referentes a cada par "start-stop" eram armazenados em uma posição de 1024 canais da memória do multicanal. Ao final de cada ciclo destes, os dados referentes a estes espectros (4 posições de

memória do multicanal) eram transferidos ao microcomputador e armazenados em disquetes. Armazenava-se dados até que a estatística de contagens no "tempo zero" alcançasse um valor alto o suficiente para a extração da informação procurada. No caso dos espectros para a determinação da frequência de Larmor, procurou-se atingir sempre no mínimo 150.000 contagens, para os espectros acima de  $T_c$ , da ordem de 60.000 contagens, e para os espectros para a determinação do sinal do campo este valor dependia da intensidade de cada fonte, uma vez que a amostra era colocada dentro do eletroímã cujas paredes absorviam a radiação gama, principalmente a de 133 keV, antes de atingir os detectores, diminuindo o número de coincidências.

Na presença de campo magnético externo, as medidas eram feitas com os detectores fixos posicionados segundo um ângulo de  $135^\circ$  entre si. As contagens eram acumuladas simultaneamente em duas posições de memória de 1024 canais cada uma do multicanal, uma para cada par "start-stop" com o campo magnético externo num determinado sentido previamente escolhido e no sentido inverso. As tomadas de dados também eram feitas em períodos de aproximadamente 24 h, divididos em 4 intervalos iguais, contando-se alternadamente corria o campo em um sentido e no sentido inverso. Uma vez que a frequência nesta medida é o dobro daquela realizada sem o campo externo, procurou-se realizá-las em temperatura adequadas à resolução do nosso sistema.

Antes e depois de cada tomada de dados, media-se a posição correspondente ao tempo zero colocando-se uma fonte de  $^{22}\text{Na}$  entre os detectores posicionados num ângulo de  $180^\circ$  entre si. A fonte de  $^{22}\text{Na}$  emite dois raios-gama de aniquilação de 511 keV cada um, provenientes do decaimento  $\beta^+$  para o  $^{22}\text{Ne}$ , em direções exatamente opostas, sendo que o intervalo de tempo entre a emissão destes deve ser muito pequeno (emissão simultânea). Sendo assim, as coincidências em tempo armazenadas no multicanal para estes dois fótons de 511 keV são armazenados no canal correspondente ao tempo zero.

#### 5.4. Tratamento e análise dos dados experimentais

Após o final de cada medida, o que se obtém no multicanal é o espectro de coincidências gama-gama. atrasadas para cada ângulo ( $90^\circ$  e  $180^\circ$ ) ou para cada sentido do campo externo ( $+B$  e  $-B$ ) aplicado. Este espectro representa o número de pares de raios gama da cascata, emitidos pelo mesmo núcleo, que atingem os detectores, correspondente a cada intervalo de tempo  $St$  (definido pela calibração em tempo de 2 canais sucessivos do multicanal) entre a

emissão deste raios gama.

Além destas coincidências "verdadeiras", tem-se também as coincidências acidentais que correspondem a todos os pares de raios gama que chegam aos dois detectores em um intervalo de tempo menor que o tempo de resolução da unidade de coincidência lenta, e que tem em média o mesmo valor para todos os canais do espectro formando uma reta na base do espectro.

Estas coincidências acidentais são calculadas pela média aritmética das contagens armazenadas nos canais de uma região escolhida antes do tempo zero (posição do "prompt") e de uma região posterior ao canal  $t \sim 100$  ns, que equivale aproximadamente a 10 meia-vidas do estado intermediário da gama no  $^{181}\text{Ta}$ . Este valor obtido foi subtraído de todos os espectros para se obter somente os espectros das coincidências verdadeiras.

As medidas das coincidências atrasadas foram medidas em dois ângulos, para as amostras não polarizadas externamente. A partir destes espectros calculou-se os coeficientes de correlação angular perturbada  $A_{22}(t)$  por meio da expressão:

$$A_{22}(t) = \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + C(90^\circ, t)} \quad (V.4)$$

onde  $W(90^\circ, t)$  e  $W(180^\circ, t)$  são os número de coincidências atrasadas observadas no ângulo de  $90^\circ$  e  $180^\circ$ , respectivamente.

O primeiro passo para o tratamento dos dados experimentais é, como já foi mencionado, a subtração de um valor médio para as coincidências acidentais para cada espectro. Em seguida, para cada par de espectros  $90^\circ$ - $180^\circ$ , verificava-se as contagens do scaíler correspondente ao detector 2 móvel notando-se se a diferença relativa destas contagens para os dois ângulos era maior do que 1%, caso fosse, normalizava-se o espectro com contagem maior em relação àquele que apresentava contagem menor. Tal procedimento procurou corrigir possíveis diferenças de centralização da amostra, variações nas janelas dos fotopicos ou variações devidas ao decaimento da atividade das amostras. Na grande maioria dos casos esta correção não foi necessária.

O próximo passo no tratamento dos dados foi a soma dos espectros correspondentes à mesma medida, levando-se em conta possíveis variações nas posições do canal zero para cada um. Uma vez obtidos os espectros acumulados para  $90^\circ$  e  $180^\circ$ , usou-se a relação (V.4) para o cálculo de  $A_{22}(t)$ .

Considerando que  $A_{44}(t) < C A_{22}(t)$  e que a função está normalizada em relação a  $A_{00}$ ,

partiu-se do seguinte modelo teórico para ajustar as curvas de  $\dot{A}_{22}(t)$ :

$$A_{22}(t) = A_{22} [0,2 + 0,4 \cos (\omega_1 t) + 0,4 \cos (2\omega_2 t)] \quad (V.5)$$

Para generalizar esta equação e levar em conta os possíveis efeitos de atenuação provocados por interações quadrupolares, usou-se a equação (V.5) em uma forma mais geral:

$$F(t) = [A_0 + A_1 \cos (\omega_1 t) + A_2 \cos (2\omega_2 t)] e^{-\lambda t} \quad (V.6)$$

onde  $A$  é uma constante de atenuação que leva em consideração um amortecimento exponencial, e  $t' = t + \langle f \rangle$ , com  $\langle f \rangle$  sendo um deslocamento de fase.

Para as amostras que apresentavam duas frequências, a função utilizada para o ajuste era dada por:

$$F(t) = [PF_1(t) + (1-P)F_2(t)]e^{-\lambda t} \quad (V.7)$$

onde:

$$f_i(t) = A_i + y_1 \cos (\omega_1 t) + y_2 \cos (2\omega_2 t)$$

$$F_i(t) = B_i + B_1 \cos (\omega_1 t) + B_2 \cos (2\omega_2 t)$$

e  $P$  é o peso da contribuição de cada frequência.

Para amostras medidas com o campo externo aplicado, os valores experimentais de  $f_i(135^\circ, t, \pm B)$  foram obtidos pela equação (IV.43):

$$f_i(135^\circ, \pm B) = \frac{W(135^\circ, t, +B) - W(135^\circ, t, -B)}{W(135^\circ, t, +B) + W(135^\circ, t, -B)} \quad (V.8)$$

Para este caso, pode-se ajustar uma função teórica dada pela expressão (IV.44):

$$R(t) = -2h_{scii}(2\omega_2 t)$$

O sinal é determinado pela análise do sinal da curva experimental quando  $t = 0$ , pois nestas condições a expressão (IV.44) é aproximada pela equação (IV.45):

$$J(t) = -4b_2 \omega_L t$$

Como para o  $^{181}\text{Ta}$ , os coeficientes  $A_{12}$  e  $A_{44}$  são negativos, o coeficiente  $b_2$  dado pela equação (IV.41) é negativo. Portanto,  $R(t)$  e a frequência de Larmor  $\omega_L$  devem ter o mesmo sinal, ou seja, se  $R(t)$  é negativo, por exemplo,  $\omega_L$  também é negativa.

Como o fator-g para o estado 482 keV do decaimento do  $^{181}\text{Ta}$  é positivo ( $g = 1,3$ ) [73], pela expressão (IV.38) o sinal do CÍM acompanha o sinal de  $i c_{\beta}$ .



## Capítulo 6

### Resultados experimentais

#### 6.1. Resolução em tempo e teste do espectrómetro de correlação angular perturbada

Os espectros de coincidências gama-gama atrasadas obtidos no multicanal não produzem resultados ideais, pois cada um dos eventos de coincidências está relacionado com uma incerteza na sua determinação. A causa principal desta incerteza é a flutuação estatística das características temporais dos pulsos eletrônicos originados no conjunto detector fotomultiplicadora. Uma medida desta incerteza é dada pela resolução em tempo do espectrómetro.

Para medir a resolução em tempo do espectrómetro utilizou-se uma fonte de  $^{22}\text{Na}$  que, sendo um emissor de pósitrons, emite os dois fótons de aniquilação de 511 keV em direções opostas. Com o detector 2 móvel na posição  $180^\circ$  mediu-se o espectro de "prompt" destes fótons, com os TSCA "janelados" na mesma região do espectro do  $^{181}\text{Ta}$ : 133 e 482 keV...O espectro obtido contém somente um pico bem estreito, cujo alargamento fornece a resolução em tempo do espectrómetro, desde que o multicanal esteja calibrado em tempo.

Para efetuar a calibração do multicanal em tempo conta-se o espectro de "prompt" do  $^{22}\text{Na}$  durante um tempo  $t$ , em seguida, introduz-se um atraso em tempo conhecido na linha do "stop" por intermédio de um "delay box" EGG DB463 e conta-se novamente o espectro de "prompt" durante o mesmo tempo  $t$ .

Uma vez calibrado o multicanal, a largura à meia altura do pico do espectro de "prompt" fornece a medida da resolução do espectrómetro. No presente caso, as diversas medidas feitas durante a realização do trabalho forneceram o valor médio de  $\sim 1$  ns.

Para testar o funcionamento dos equipamentos mediu-se a intensidade e o sinal do CIIM no sítio do  $^{181}\text{Ta}$  quando é introduzida uma impureza de háfnio radioativo diluído em matriz de níquel. Este resultado é muito bem conhecido na literatura [74, 75].

A amostra  $\text{Ni}(^{181}\text{Hf})$  foi preparada incorporando-se a um cadinho de níquel (99,99% de pureza) uma massa da ordem de 1% atômico de  $^{181}\text{Hf}$  radioativo. O cadinho de níquel com  $^{181}\text{Hf}$  foi fechado com uma tampinha igualmente de níquel em vácuo e em seguida fundido em forno de arco sob atmosfera de Argônio.

A determinação do valor do CHM nesta amostra foi efetuada à temperatura ambiente ( $T_c = 631\text{ K}$  [76] para o níquel), e a curva experimental de  $A_{22}(t)$  obtida é mostrada na figura VI.1, onde as barras verticais representam os pontos experimentais com seus respectivos erros. A linha cheia contínua representa a função utilizada para o ajuste dada por (V.6). A frequência obtida neste ajuste foi:

$$\omega_L = 546,6 \pm 9,8 \quad \text{Mrad/s}$$

o valor do CHM foi determinado pela equação (IV.38) e o valor encontrado foi:

$$\tilde{U}_{ckm} = 87,8 \pm 1,6 \quad \text{kOe}$$

A figura VI.2 mostra o espectro de frequências obtido pela transformada de Fourier da curva experimental de  $A_{22}(t)$ , onde pode-se ver claramente a frequência  $\sim \omega_L/2$  e a frequência do segundo harmônico  $2\omega_L$ .

A determinação do sinal do CHM também foi realizada à temperatura ambiente, com a aplicação sobre a amostra de um campo magnético externo de  $\sim 5\text{ kGauss}$ .

A curva experimental obtida para  $R(t)$  também é mostrada na figura VI.1. O valor para o dobro da frequência, obtido pelo ajuste desta curva pela função teórica dada por (IV.44), é:

$$2\omega_L = 1053,0 \pm 19,0 \quad \text{Mrad/s}$$

e o valor do campo:

$$\omega_p = -84,6 \pm 1,6 \quad \text{kOe}$$

Desprezando-se os campos de demagnetização e o campo de Lorentz, pela equação (1.7) tem-se:

$$H_{exp} - H_{chm} \text{ d}^n B_{ext}$$

considerando:  $B_{ext} = 5$  kGauss, então, o CHM será:

$$H_{chm} = -89,6 \pm 1,6 \text{ kOe}$$

Os resultados obtidos concordam com aqueles da literatura:  $-89,7 \pm 1,6$  kOe [74] e  $-89,9 \pm 1$  kOe [75] da literatura.

## 6.2. Resultados experimentais para as amostras de ligas de Heusler

### 6.2.1. Liga $\text{Co}_2\text{NbGa}$

Como esta liga não teve o valor da temperatura de Curie determinado na literatura, sabia-se apenas que este valor deve estar por volta de 500 K, pois abaixo desta temperatura a liga apresentava magnetismo, e acima não, verificação esta feita de maneira bastante rudimentar durante a preparação de algumas amostras como teste. Portanto escolhemos realizar a medida na fase paramagnética a 600 K.

A medida na fase ferromagnética para a determinação do valor do campo hiperfino magnético foi realizada à temperatura do nitrogênio líquido 77 K. Enquanto que a medida na fase ferromagnética para a determinação do sinal do CHM foi feita à temperatura ambiente (293 K). As curvas experimentais de  $A_{22}(t)$  e  $R(t)$  obtidas nas medidas, bem como o ajuste da função teórica, representado pela curva contínua, são mostradas na figura VI.3.

A curva de  $A_{22}(t)$  para a fase paramagnética mostra que a amostra não está numa simetria perfeitamente cúbica devido à presença de interações quadrupolares, provocando uma atenuação não muito acentuada, pois em 30 ns o valor de  $A_{22}$  diminui 50%.

A curva de  $A_{22}(t)$  para a fase ferromagnética mostra claramente a presença da interação magnética, embora a amplitude desta curva sofra um amortecimento considerável. O ajuste (linha contínua) da função modelo (equação V.7) sobre os dados experimentais produziu como resultado duas frequências: uma de  $840 \pm 10$  Mrad/s, com uma contribuição de 66% e outra de  $2500 \pm 20$  Mrad/s, com contribuição de 34%. Explica-se a ocorrência desta segunda frequência pelo fato de uma parcela dos núcleos de prova ocupar uma posição diferente

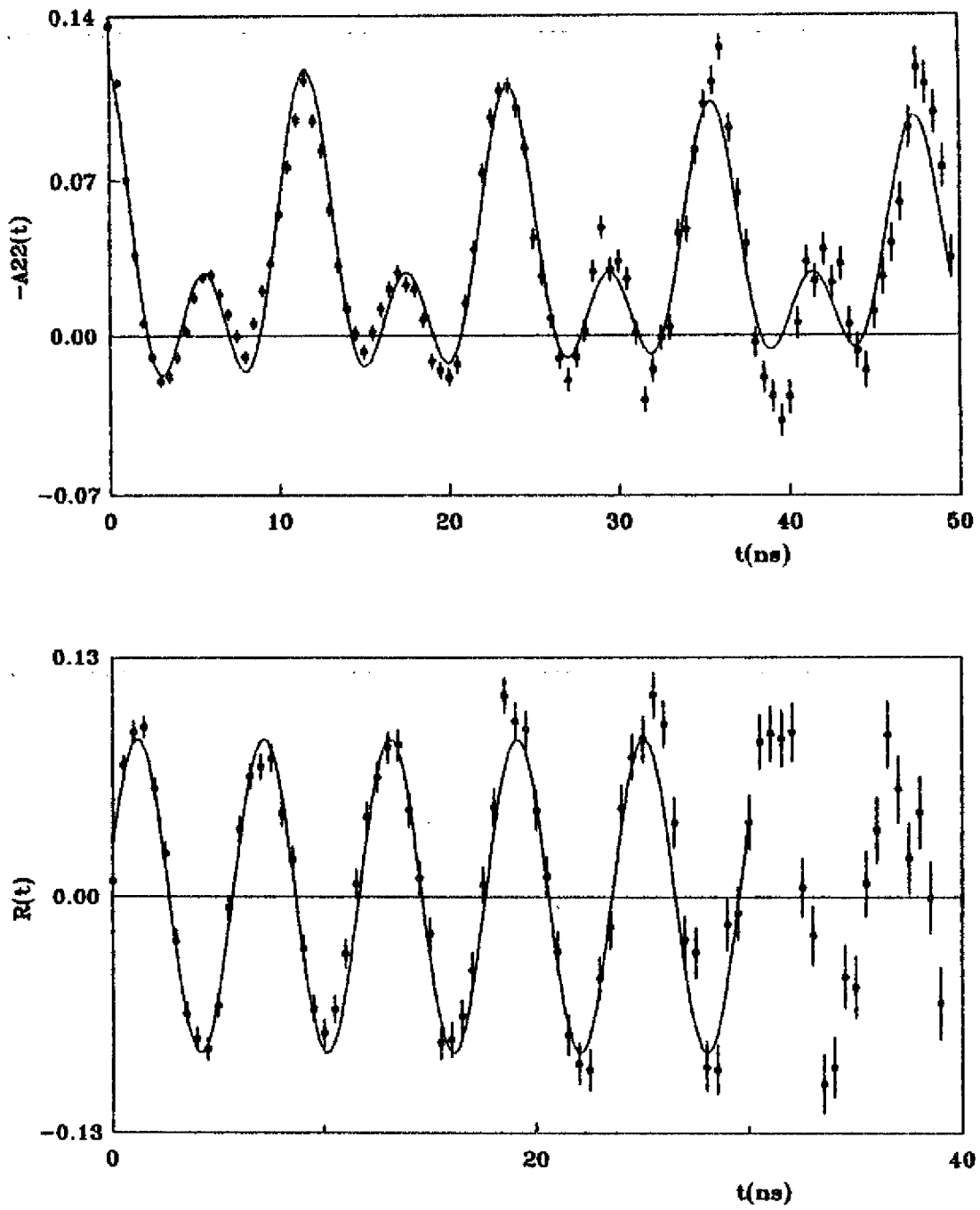


Figura VI.1: Curvas de  $A_{22}(t)$  e  $R(t)$  para a liga  $\text{Ni}^{181}\text{Hf}$

daquela ocupada pelos elementos Y nas ligas de Heusler, uma vez que os difratogramas não

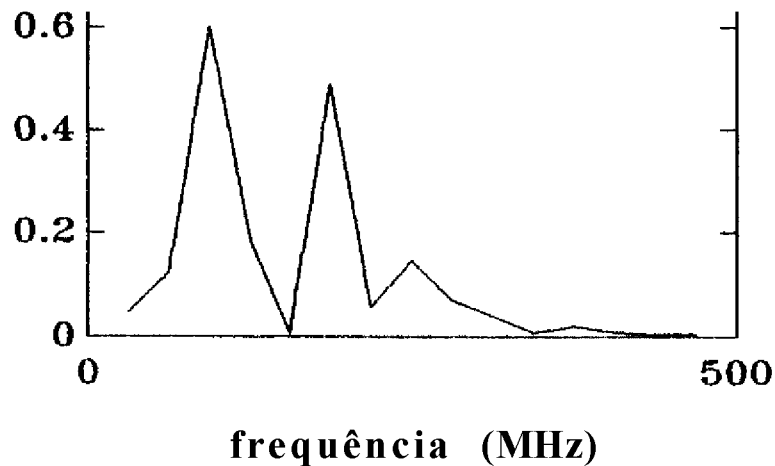
**FFT : densidade espectral**

Figura VI.2: Espectro de frequências para o Ni(<sup>181</sup>flf )

mostraram a existência de outras fases.

A curva de  $R(t)$  mostra um comportamento semelhante àquele para a amostra de Ni(<sup>18</sup>Hf ), indicando que o sinal do campo é negativo.

### 6.2.2. Liga Co,VGa

Como esta liga possui uma temperatura de Curie de 352 K, optou-se por realizar as medidas na fase paramagnética a 475 K, pouco mais do que 100 K acima de  $T_c$ .

A medida na fase ferromagnética para a determinação do valor do CIIM foi feita também a 77 K, e a medida na fase ferromagnética para verificação do sinal do CHM foi realizada à temperatura ambiente. As curvas experimentais obtidas são mostradas na figura VI.4.

A curva de  $A_{22}(t)$  para a fase paramagnética é praticamente reta e paralela ao eixo das coordenadas, mostrando que a presença de interações quadrupolares é muito pequena.

O ajuste (linha contínua) da função modelo dada pela equação V.6, aos dados experimentais da curva de  $A_{22}(t)$  na fase ferromagnética produziu como resultado a frequência de  $1360 \pm 40$  Mrad/s.

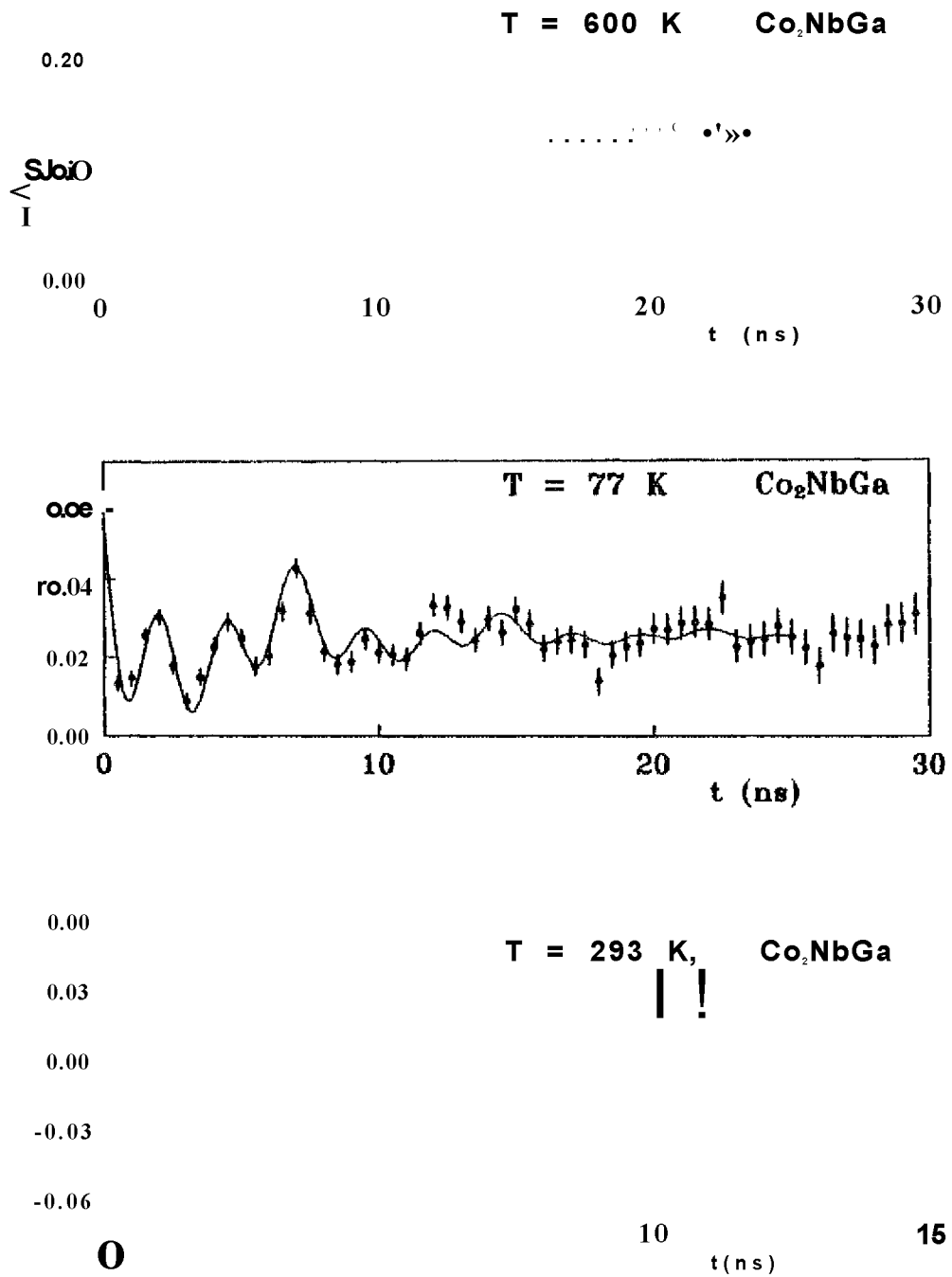


Figura VI.3: Curvas de  $A_2(t)$  e  $R(t)$  para a liga  $\text{Co}_2\text{NbGa}$

A curva de  $R(t)$ , também mostrada na figura VI.4, indica que o sinal do CHM neste caso

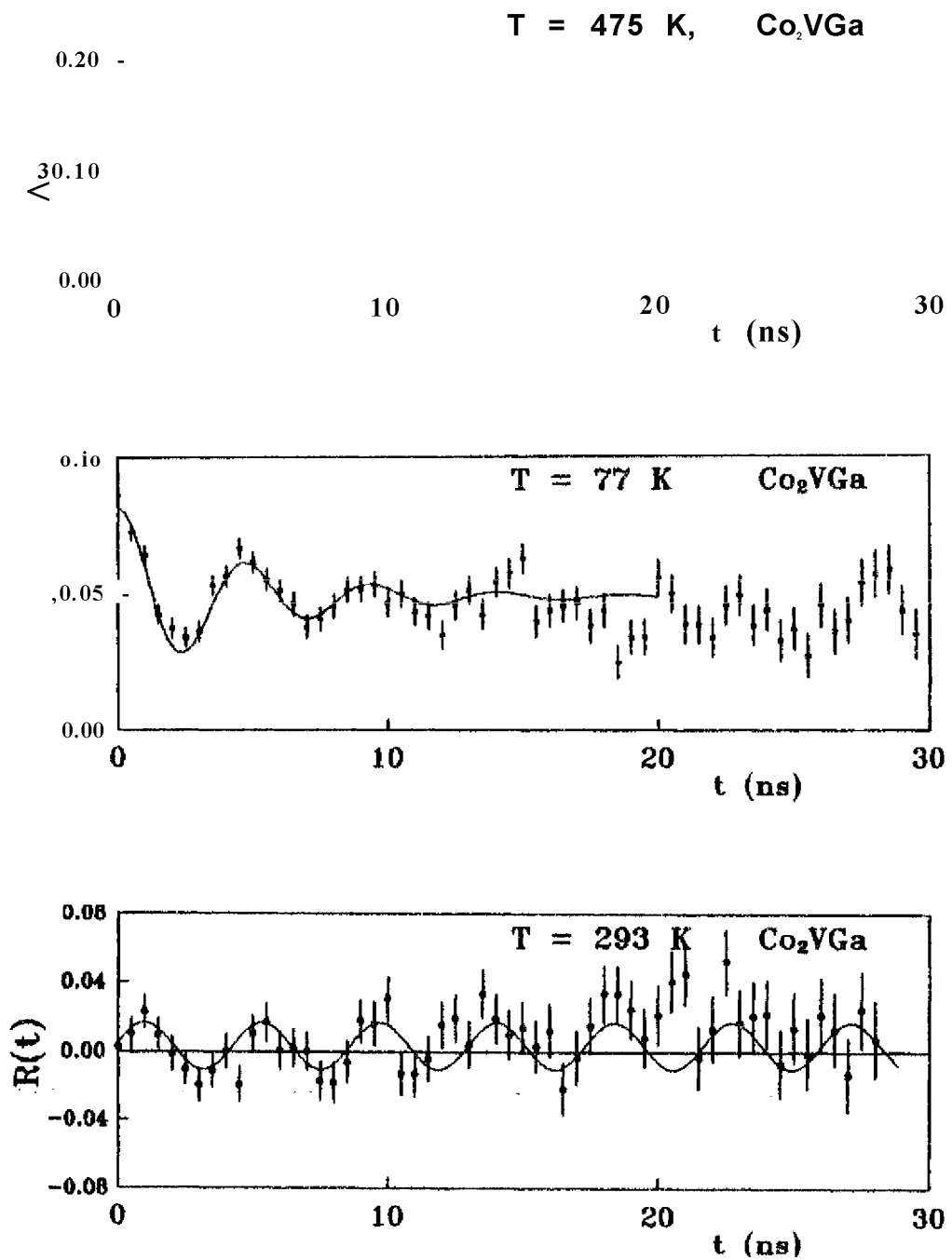


Figura VI.4: Curvas de  $A_{22}(t)$  e  $R(t)$  para a liga Co<sub>2</sub>VGa

também é negativo.

### 6.2.3. Liga $\text{Co}_2\text{TiSi}$

A fase paramagnética desta liga foi medida a 475 K, portanto 100 K acima da temperatura de Curie (375 K). A fase ferromagnética foi medida a 77 K (nitrogênio líquido) e a fase ferromagnética com campo externo aplicado foi medida à temperatura ambiente. Os resultados são mostrados na figura VI.5.

A curva de  $A_{22}(t)$  para a fase paramagnética mostra a presença de interações quadrupolares (Webster[18] relatou a existência de outras fases na liga por ele confeccionada para estudos das ordens química e magnética em ligas de Heusler do tipo  $\text{Co}_2\text{TiZ}$ ). Embora o difratograma desta liga não tenha mostrado a presença de outras fases, não se pode desconsiderar esta possibilidade quando da confecção da liga com o núcleo de prova radioativo. No entanto, a curva de  $A_{22}(t)$  para a fase ferromagnética foi pouco afetada por estas interações quadrupolares, e o resultado do ajuste (linha contínua) forneceu o valor de 1790 i 10 Mrad/s para a frequência de Larmor para esta liga. O sinal neste caso também é negativo como mostra a curva de  $R(t)$ .

### 6.2.4. Liga $\text{Co}_2\text{TiGe}$

A fase paramagnética foi medida a 570 K para esta liga, cuja temperatura de Curie é de 386 K. A medida da fase ferromagnética também foi realizada a 77 K e a medida da fase ferromagnética com campo externo aplicado foi feita a 293 K. As curvas obtidas são mostradas na figura VI.6.

A curva de  $1_{22}(t)$  para a fase paramagnética mostra, nos primeiros pontos, uma queda muito brusca e depois passa a ser praticamente uma reta paralela ao eixo do tempo. Este amortecimento pode ser tanto devido a uma interação quadrupolar quanto a problemas de "prompt" do canal correspondente ao tempo zero, ou ainda por problemas de eletrônica do sistema de detecção. A curva correspondente à fase ferromagnética a 77 K mostra claramente as oscilações decorrentes da interação magnética e o ajuste (linha contínua) da função modelo V.6 produziu o resultado de  $1940 \pm 40$  Mrad/s. O sinal também é negativo como mostra a curva de  $R(t)$ .



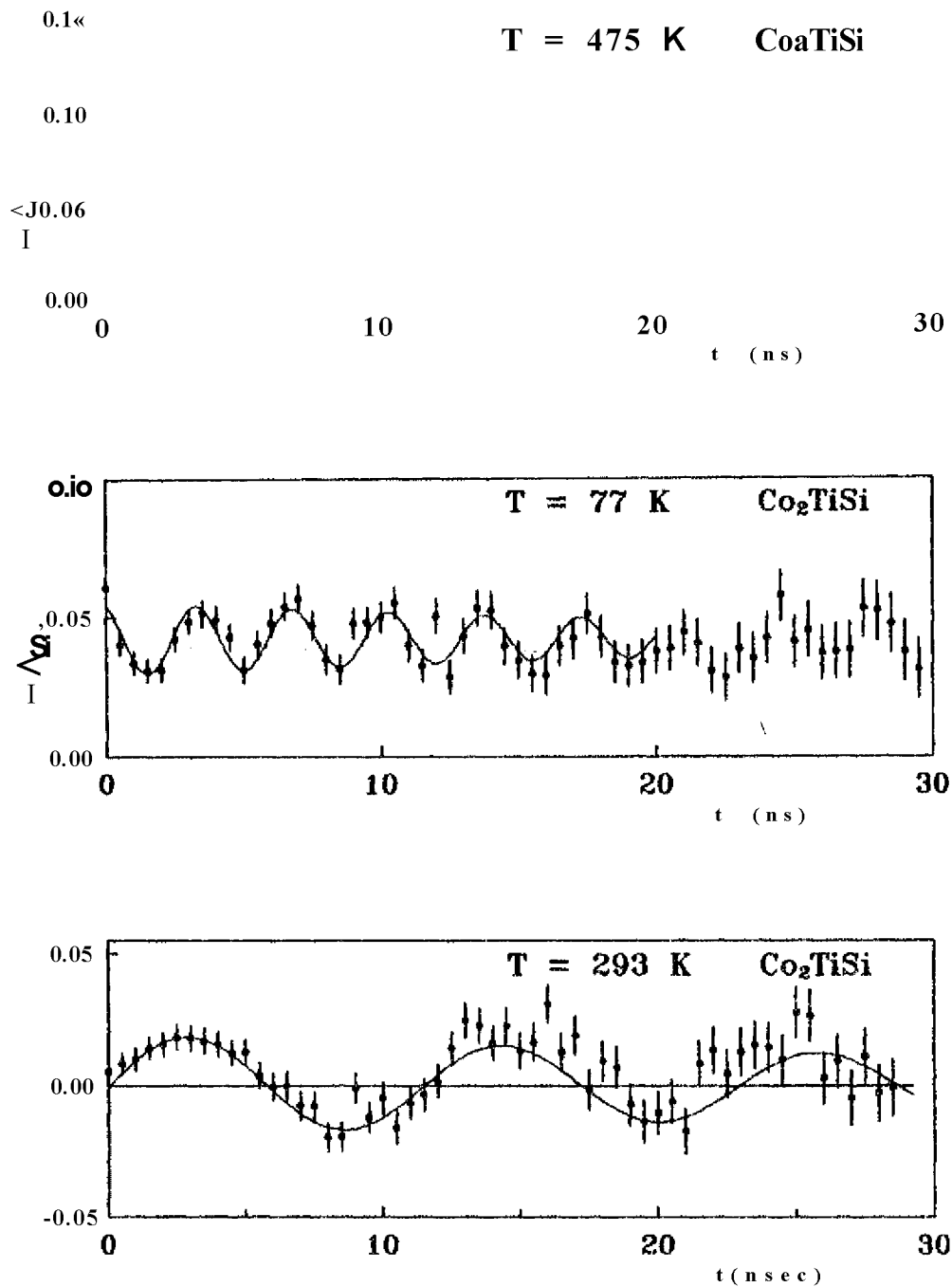


Figura VI.5: Curvas de  $A_{22}(t)$  e  $H(t)$  para a liga  $\text{Co}_2\text{TiSi}$

#### 6.2.5. Liga $\text{Co}_2\text{VSii}$

Como esta liga possui uma temperatura de Curie muito baixa (95 K), a fase paramagnética foi medida à temperatura ambiente (293 K) e a fase ferromagnética foi medida na temperatura

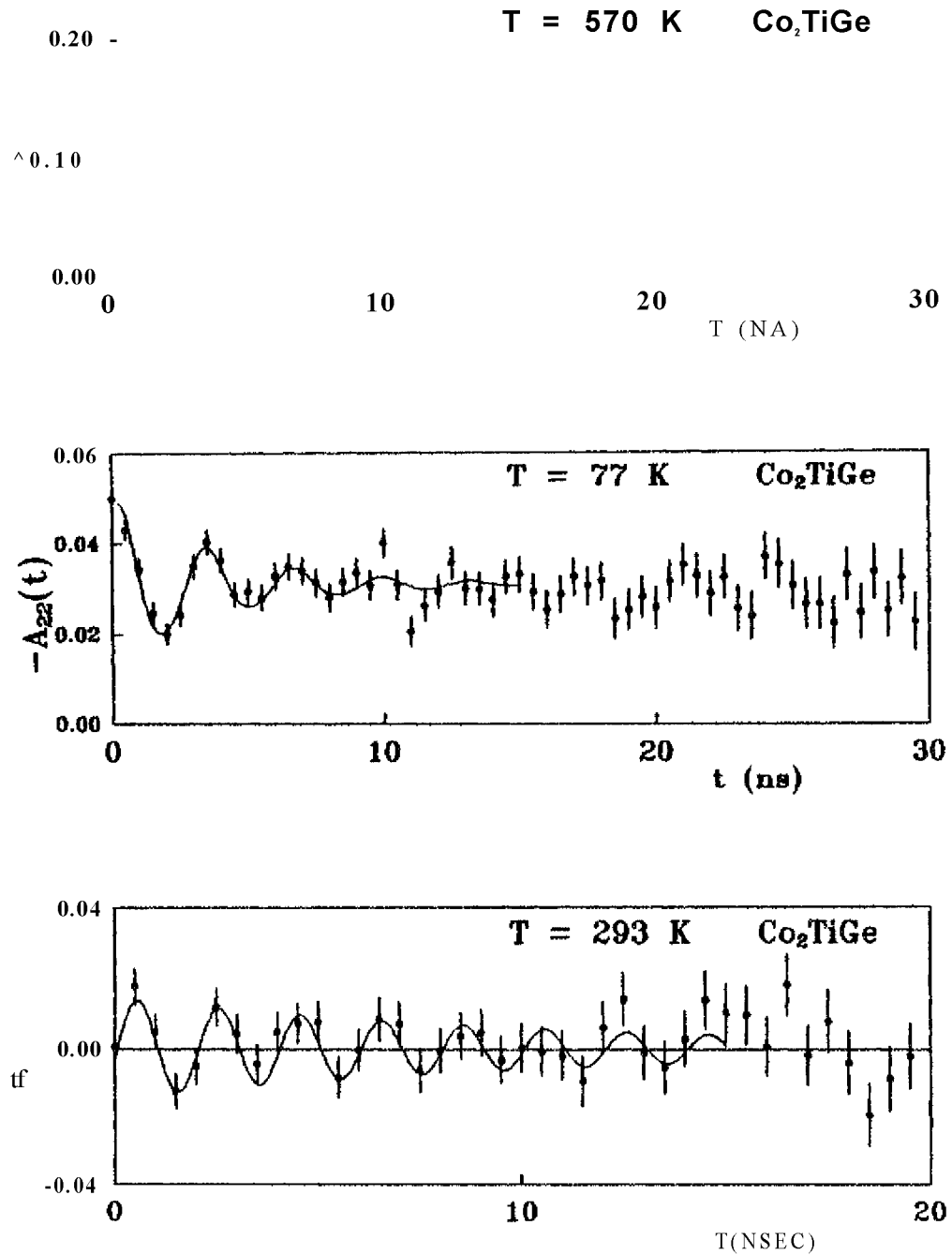


Figura VI.6: Curva de  $A_{22}(t)$  e  $R(t)$  para a liga  $Co_2TiGe$

do nitrogênio líquido (77 K). Não foi possível realizar a medida para a verificação do sinal

do campo, pois o "dedo frio" disponível no laboratório alcança apenas a temperatura de 120 K, acima portanto da temperatura de Curie para a liga. Os resultados são mostrados na figura VI.7.

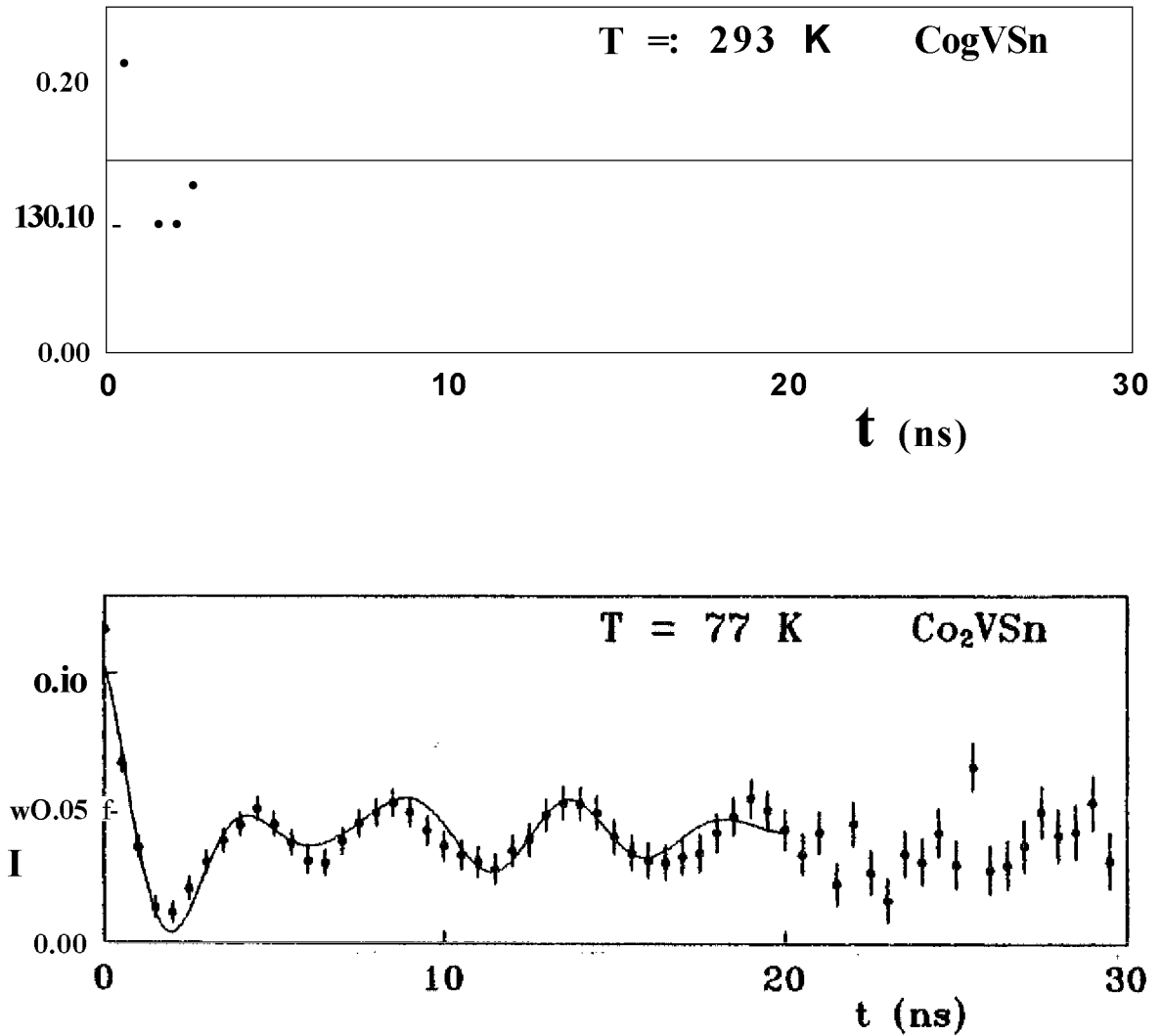


Figura VI.7: Curva de  $A_{22}(t)$  e  $R(t)$  para a liga Co<sub>2</sub>VSn

Neste caso também aparece a mesma queda brusca no início da curva de  $A_{22}(t)$  para a fase paramagnética que acredita-se ser provocada pelos mesmos motivos do caso da liga de Co<sub>2</sub>TiGe. A fase ferromagnética mostra a presença de mais de uma frequência. Na

verdade, para esta liga há uma distribuição de frequências como será mostrado no espectro de frequências obtido pela transformada de Fourier da curva de  $A_{22}(t)$ . O ajuste (linha contínua) da função modelo V.7 para duas frequências dá como resultado:  $670 \pm 10$  Mrad/s com 64% e  $880 \pm 40$  Mrad/s com 36%.

#### 6.2.6. Liga $\text{Co}_2\text{NbSn}$

Esta liga também possui uma temperatura de Curie baixa (105 K), sendo portanto, paramagnética à temperatura ambiente. Foram feitas 12 tentativas para obter a liga na estrutura correta com o núcleo de prova incorporado, porém em todas elas a medida na fase paramagnética apresentava sempre o mesmo padrão mostrado na curva de  $A_{22}(t)$  da figura VI.8. Como os difratogramas para esta liga, realizados sem a presença do núcleo de prova, não mostravam a presença de outras fases e a indexação dos picos mostrou sempre que a estrutura das amostras estavam corretas, supõe-se que os núcleos de prova não conseguem ocupar o sítio Y. Na verdade há a evidência de que os átomos de Hf radioativos ficam concentrados num mesmo ponto, não conseguindo se ligar aos outros componentes da liga. Isto foi constatado em uma das amostra que, depois de 4 fusões, teve uma pequena parte de sua superfície "lascada" do resto da liga e constatou-se que toda a radioatividade estava concentrada neste pequeno pedaço da liga.

#### 6.2.7. Valores dos CIIM obtidos para as ligas medidas

Os espectros de frequência obtidos pela transformada de Fourier das curvas de  $A_{22}(t)$  para a fase ferromagnética a 77 K de cada liga, são mostrados nas figuras VI.9 a VI.13. Estes espectros, embora não tenham uma precisão boa para a determinação dos valores das frequências, confirmam os resultados obtidos. Nestes espectros as frequências são dadas em MHz, devendo-se, portanto, multiplicá-las por  $27r$  para se obter as frequências em Mrad/s correspondentes.

Com a finalidade de concluir a apresentação dos resultados, estes foram agrupados na tabela VI.1, que mostra os valores de frequência de Larmor e dos respectivos CIIM, obtidos a partir da equação (IV.38), para cada liga estudada neste trabalho.

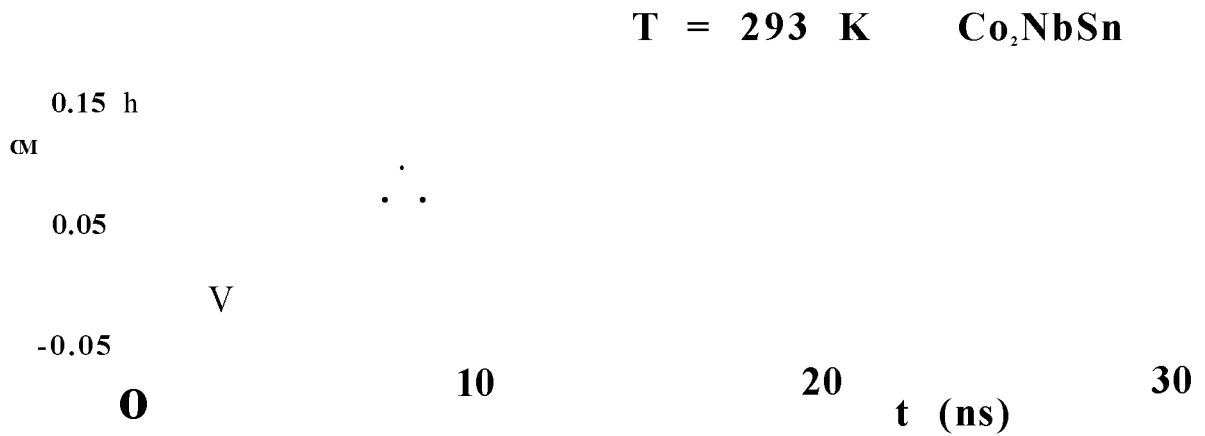


Figura VI.8: Curva de  $A_2(t)$  a 293 K para a liga Co<sub>2</sub>NbSn

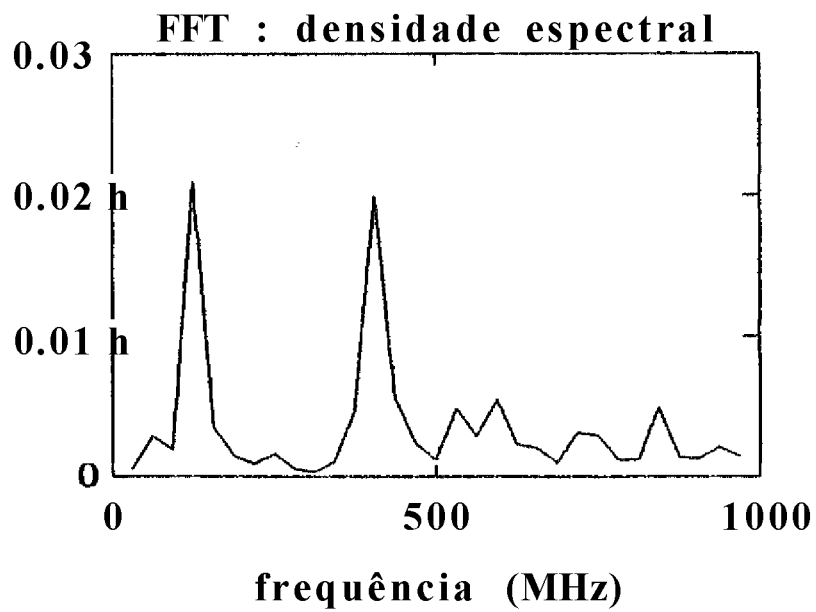


Figura VI.9: Espectro de frequências para a liga Co<sub>2</sub>NbGa

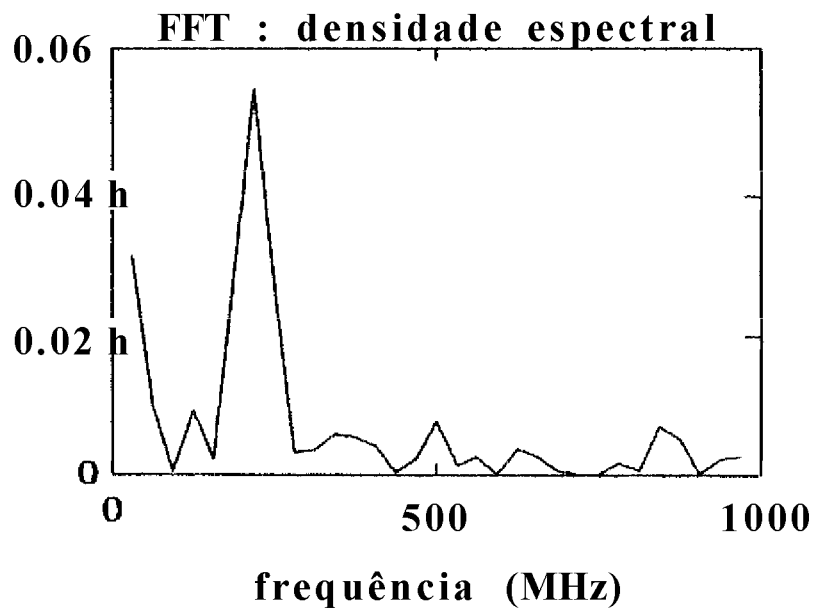


Figura VI. 10: Espectro de frequências para a liga  $\text{Co}_2\text{Vga}$

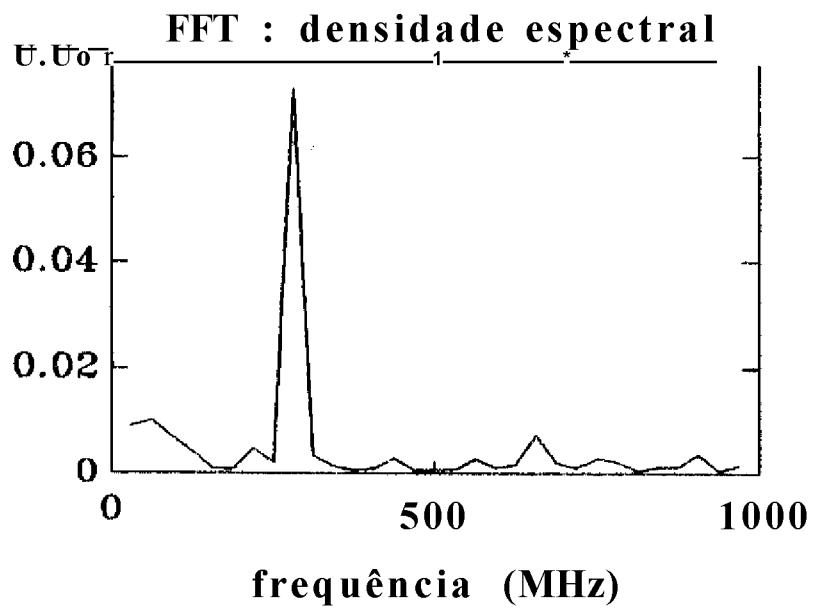


Figura VI. 11: Espectro de frequências para a liga  $\text{Co}_2\text{TiSi}$

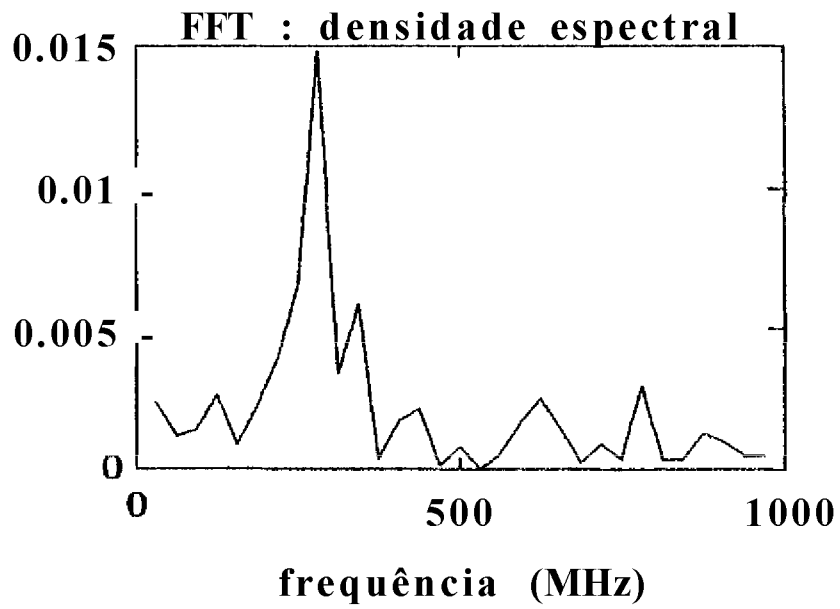


Figura VI.12: Espectro de frequências para a liga  $\text{Co}_2\text{TiGe}$

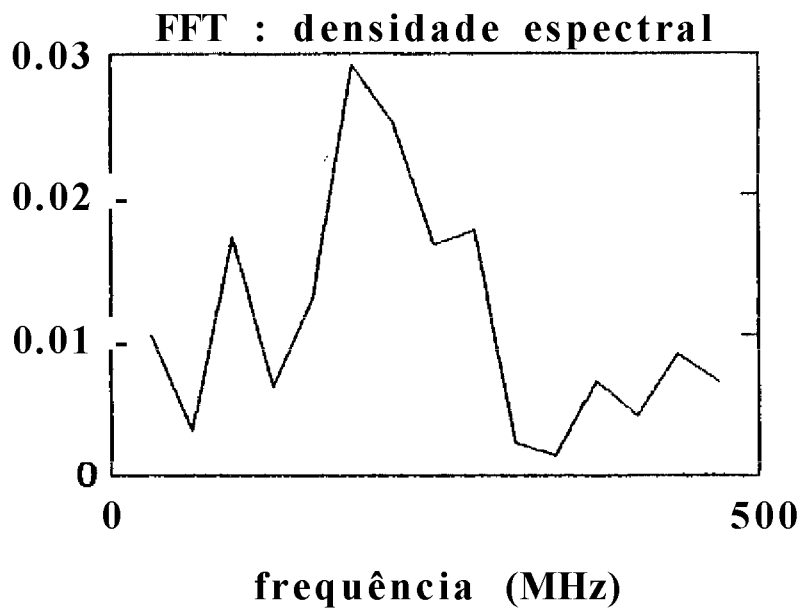


Figura VI.13: Espectro de frequências para a liga  $\text{Co}_2\text{VSn}$

Tabela VI.1: Valores da frequência de Larmor  $\omega_L$  e respectivos  $\chi_{iM}$  obtidos neste trabalho.

liga	$\omega_L$ (Mrad/s)	$H_{T_0}$ (kOe) (77 K)
Co <sub>2</sub> NbGa	840 ± 10	-135 ± 2 (66%)
	2500 ± 20	402 ± 3 (34%)
Co <sub>2</sub> VGa	1360 ± 40	-218 ± 6
Co <sub>2</sub> VSn	670 ± 10	(-)108 ± 2 (64%)
	880 ± 40	141 ± 6 (36%)
Co <sub>2</sub> TiSi	1790 ± 10	-287 ± 2
Co <sub>2</sub> TiGe	1940 ± 40	-312 ± 6



# Capítulo 7

## Discussão e análise dos resultados

Os resultados para os CHM obtidos neste trabalho podem ser melhor discutidos se forem escritos na forma reduzida  $Hr/HCo$ ,  $P^{31}$  assim eliminam-se os efeitos dos valores diferentes dos momentos magnéticos localizados nos átomos de Co para cada liga. A tabela VII.1 mostra então os resultados dos CHM reduzidos para as ligas estudadas neste trabalho, e mostra também os valores da razão entre o CHM e a temperatura de Curie para cada liga. Os valores para os  $f_{ic}$  e para as  $T_c$  das ligas são aqueles da literatura cujas referências são dadas na tabela VII.2.

Tabela VII. 1: Valores do CHM reduzido para as ligas de Heusler estudadas neste trabalho.

liga	$V-Co$ (VB)	$T_c$ (K)	Hra (kOe)	$\bar{U}Ta^{181}$ (kOe/ $\mu_B$ )	$H_{T_c}/T_c$ (kOe/K)
Co <sub>2</sub> NbGa	0,70	-	-135 ± 2	-193 ± 28	-
Co <sub>2</sub> VGa	1,05	352	-218 ± 6	-208 ± 20	-0,62
Co <sub>2</sub> VSn	0,60	95	108 ± 2	180 ± 30	1,14
Co <sub>2</sub> TiSi	0,55	278	-287 ± 2	-522 ± 95	-1,03
Co <sub>2</sub> TiGe	0,89	386	-312 ± 6	-351 ± 39	-0,80

Os resultados mostram a mesma tendência verificada em trabalhos anteriores que também determinaram o CHM sobre o núcleo do  $^{181}\text{Ta}$  no sítio Y das ligas de Heusler Co<sub>2</sub>YZ[62, 63, 64, 65]:

1. Os campos são todos negativos (para aqueles em que foi feita a medida do sinal).

2. Os valores do CHM reduzido não variam de maneira apreciável quando o elemento **Y** pertence ao mesmo grupo da tabela periódica.
3. No caso do elemento **Y** pertencer ao grupo IVB (Ti) da tabela periódica, os CHM têm valores absolutos maiores do que aqueles encontrados quando o elemento **Y** pertence ao grupo VB (V e Nb).

Deve-se, portanto, discutir os resultados deste trabalho dentro do contexto mais amplo dos valores do CHM no núcleo de  $^{181}\text{Ta}$  no sítio **Y** para as outras ligas de Heusler baseadas no Co, determinados em experimentos semelhantes, todos feitos também por este laboratório. Para tanto, foram compilados todos estes resultados na tabela VII.2.

Os valores dos erros dos campos hiperfinos reduzidos mostrados na tabela são grandes porque os erros dos valores experimentais dos momentos magnéticos localizados nos átomos de Cobalto são grandes. Estes erros experimentais são  $\sim 0,1 \text{ / } \mu\text{B}$  para todas as ligas onde foram medidos. Sendo assim, para as ligas cujos valores dos erros experimentais dos momentos magnéticos não eram conhecidos também adotamos o valor  $0,1 \text{ fis}$  -

A observação dos resultados apresentados na tabela VII.2 revela que os sinais dos CHM são todos negativos para as ligas onde foram medidos. Nota-se que os valores dos CHM aumentam com o aumento da valência do elemento *sp* (sítio **Z**) quando o elemento de transição do sítio **Y** é o mesmo. Para o caso das ligas onde o elemento de transição é o vanádio, o CHM na liga de  $\text{Co}_2\text{VSn}$  é menor do que para a liga de  $\text{Co}_2\text{VGa}$  porque a temperatura de Curie para esta liga é muito baixa ( $T_c = 95 \text{ K}$ ), o que faz com que a magnetização a  $77 \text{ K}$  tenha um valor baixo.

Nota-se que os valores para o momento magnético localizado no átomo do Co *pco* nas ligas de Heusler baseadas no Co variam muito, o que não ocorre nas ligas de Heusler baseadas no Mn. Tal fato sugere que os momentos localizados nos sítios do Co nas ligas do tipo  $\text{Co}_2\text{YZ}$  são mais itinerantes do que nas ligas do tipo  $\text{X}_2\text{MnZ}$ .

A sensibilidade de  $\mu_{co}$  em relação aos átomos não magnéticos está, portanto, visível na grande variação de seu valor para as diferentes ligas de Heusler baseadas no Co. Sugere-se [35, 80] que tal variação é devida ao fato de que os estados *d* do Co sejam mais estreitos em energia porque os átomos de Co não são primeiros vizinhos nas ligas de Heusler.

A figura VII.1 mostra os valores do momento localizado no sítio do Co nas ligas de Heusler  $\text{Co}_2\text{YZ}$  em função da distância do sítio **Y** primeiro vizinho  $r_{1,m}$ . Nota-se claramente uma diferença no comportamento dos valores de  $\mu_{co}$  quando o elemento de transição passa

Tabela VII.2: Sistemática dos CIIM e outras propriedades para as ligas de Heusler do tipo  $Co_2YZ$ .

liga	Parâmetro de rede a (Å)	$T_c$ (K)		$H_{c2}(77^\circ I)$ (kOe)	$(kOe//I_c)$	$IWT C$ (kOe/K)
$Co_2TiAl$	5,85 <sup>(a)</sup>	138(2) <sup>(b)</sup>	0,35(0,1)W	-143 <sup>(d)</sup>	-409(117)	-1,04
$Co_2TiGa$	5,85 <sup>(a)</sup>	130(2) <sup>(b)</sup>	0,40(0,1) <sup>(c)</sup>	(-159) <sup>(d)</sup>	(-398(99))	(-1,22)
$Co_2TiSi$		375(4) <sup>(b)</sup>	0,55(0,1) <sup>(a)</sup>	-287(2) <sup>(d)</sup>	-522(95)	-1,03
$Co_2TiGe$	5,83 <sup>(a)</sup>	386(4) <sup>(b)</sup>	0,89 <sup>(a)</sup>	-312(6) <sup>(d)</sup>	-351(39)	-0,80
$Co_2TiSn$	6,07 <sup>(b)</sup>	371W	1,03 <sup>(c)</sup>	(-48)W	(-466(45))	(-1,30)
$Co_2ZrAl$	6,08 <sup>(a)</sup>	178 <sup>(b)</sup>	0,30(0,1) <sup>(c)</sup>	-184 <sup>(d)</sup>	-613(204)	-1,03
$Co_2ZrSn$	6,25 <sup>(a)</sup>		0,80(0,1) <sup>(a)</sup>	(-380) <sup>(d)</sup>	(-475(58))	(-0,85)
$Co_2HfAl$	6,05 <sup>(b)</sup>	193(4) <sup>(b)</sup>	0,40(0,1) <sup>(a)</sup>	-189(4) <sup>(d)</sup>	-473(118)	-0,98
$Co_2HfGa$	6,03 <sup>(b)</sup>	186(3) <sup>(b)</sup>	0,30(0,1) <sup>(a)</sup>	-213 <sup>(d)</sup>	-710(237)	-1,14
$Co_2HfSn$	6,22 <sup>(a)</sup>	394(4) <sup>(b)</sup>	0,77(0,1) <sup>(c)</sup>	-421(12)W	-547(71)	-1,07
$Co_2NbAl$	5,94 <sup>(b)</sup>	383 <sup>(b)</sup>	0,67 <sup>(c)</sup>	(-138(4)) <sup>(d)</sup>	(-206(31))	(-0,36)
$Co_2NbGa$	5,95 <sup>(b)</sup>	-	0,70 <sup>(c)</sup>	-135(2)W	-193(28)	-
$Co_2VAl$		310(4)W	0,92 <sup>(c)</sup>	-116(4)W	-126(14)	-0,37
$Co_2VGa$	5,78 <sup>(b)</sup>	352 <sup>(b)</sup>	1,05(0,1) <sup>(c)</sup>	(-218(6)) <sup>(d)</sup>	-208(20)	-0,62
$Co_2VSn$	5,98 <sup>(a)</sup>	95 <sup>(b)</sup>	0,60 <sup>(a)</sup>	(-108(2)) <sup>(d)</sup>	(-180(30))	(-1,14)
$Co_2ScGa$	6,17 <sup>(b)</sup>	-	0,25 <sup>(c)</sup>	(-90(2)) <sup>(d)</sup>	(-360(169))	-
$Co_2ScSn$	6,19 <sup>(b)</sup>	268 <sup>(b)</sup>	0,55 <sup>(c)</sup>	-188(3) <sup>(d)</sup>	-342(62)	-0,70

(a) Ref. [18] (b) Ref. [20] (c) Ref. [77] (d) Ref. [78] (e) Ref. [79]

(f) Ref. [65] (g) Ref. [62] (h) Ref. [63] (i) Ref. [64]

\* Este trabalho.

dos grupos IIIB ou IVB para o grupo VB. Neste último caso os valores dos momentos magnéticos diminuem com o aumento da distância  $r_{Co-Y}$ , enquanto que no primeiro caso este comportamento é invertido.

P, G. van Engen et al.[78] em um estudo das propriedades das ligas de Heusler baseadas no Co notaram que os valores dos momentos do Co para ligas  $Co_2Y(Al,Ga)$  diminuem

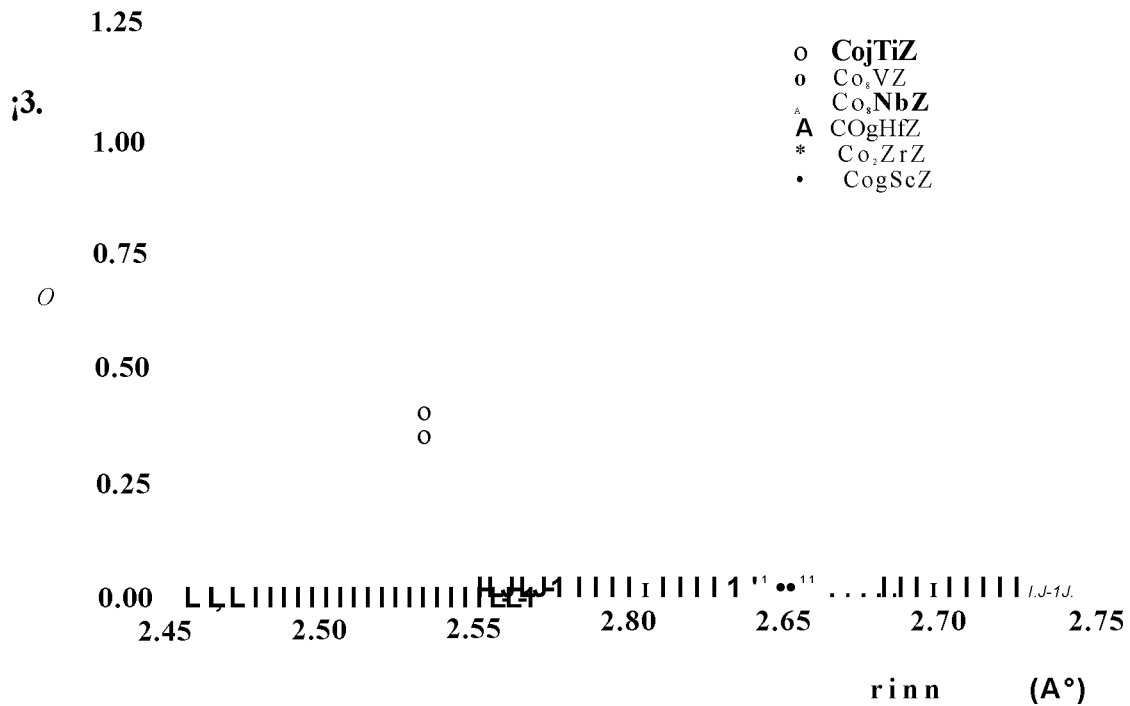


Figura VII.1: Valores de  $\mu_B$  em função da distância do sítio magnético para diferentes elementos no sítio Y

linearmente com a diferença de eletronegatividade entre o Co e o elemento Y, enquanto que no caso das ligas  $\text{Co}_2\text{YSn}$  os valores dos momentos do Co também diminuem com a diferença da eletronegatividade, porém em retas de inclinações diferentes quando Y é do grupo IVB e do grupo VB. Os autores sugerem a presença de outros mecanismos além daquele de transferência de carga e hibridização dos elétrons *sd* com os elétrons *s,p* do elemento Y na formação do momento localizado do Co.

Por outro lado, se as diferenças para os momentos magnéticos localizados forem eliminadas, tomando-se os valores dos CUM reduzidos, observa-se o seguinte comportamento: os valores de CIIM reduzidos aumentam, em magnitude, quando passam das ligas que contêm elementos IIIB ( $\sim -350 \text{ kOe}/\mu_B$ ) para ligas que contêm elementos IVB ( $\sim -500 \text{ kOe}/\mu_B$ );

e diminuem para as ligas que contêm elementos VB ( $\sim (-) 200 \text{ kOe} // i_B$ ) no sítio Y.

Este comportamento é análogo àquele encontrado em estudos feitos por espectroscopia Mössbauer no sítio do Sn das ligas de Heusler do tipo  $\text{Co}_2\text{YSn}$  e no sítio Z de algumas ligas  $\text{Co}_2\text{YZ}$ . Estes dados são mostrados na tabela VI.1.3.

Pela observação dos dados apresentados na tabela VII.3, nota-se o seguinte comportamento para os valores do CHM reduzido: a liga  $\text{Co}_2\text{ScSn}$  apresenta um valor intermediário ( $\sim 73 \text{ kOe} // i_B$ ) aos valores das ligas  $\text{Co}_2(\text{Ti, Zr, Hf})\text{Sn}$  ( $\sim 100 \text{ kOe} // i_B$ ) e  $\text{Co}_2(\text{V, Nb})\text{Sn}$  ( $\sim 30 \text{ kOe} // i_B$ ), enquanto que as ligas  $\text{Co}_2\text{V}(\text{Al, Ga})$  têm valor ( $\sim - 9,5 \text{ kOe} // i_B$ ) menor do que para as ligas  $\text{Co}_2\text{Ti}(\text{Al, Ga})$  ( $\sim - 73 \text{ kOe} // i_B$ ).

Tabela VII.3: Valores de CIIM no sítio do Sn em ligas de Heusler do tipo  $\text{Co}_2\text{YZ}$ .

liga	Parâmetro de rede a (Å)	$T_c$ (K)	$0'fl$	$H_{5,2}(4,2A')$ (kOe)	$11,9 \ll i'Co$ (kOe// $i_B$ )	$H_{5,1}/T_c$ (kOe/K)
$\text{Co}_2\text{ScSn}$	6,19<math>\langle \rangle</math>	268 <sup>(a)</sup>	0,55<math>\langle \rangle</math>	+40 W	+73(13)	+0,15
$\text{Co}_2\text{TiSn}$	6,07 <sup>(b)</sup>	371 <sup>(c)</sup>	1,03(0,1)W	+83(1)<math>\langle \rangle</math>	+ 81(8)	+0,22
$\text{Co}_2\text{ZrSn}$	6,25<math>\langle \rangle</math>	448 <sup>(d)</sup>	0,80(0,1)<math>\langle \rangle</math>	+ 88 ^	+ 110(14)	+0,22
$\text{Co}_2\text{HfSn}$	6,22<math>\langle \rangle</math>	394 <sup>(e)</sup>	0,77(0,1) <math>\langle \rangle</math>	+ 10G(2)W	+ 138(18)	+0,27
$\text{Co}_2\text{VSn}$	5,98 <sup>(f)</sup>	95M	0,60 <sup>(g)</sup>	+7(1)W	+ 12(3)	+0,09
$\text{Co}_2\text{NbSn}$	6,15 <sup>(h)</sup>	105M	0,26(0,1)<math>\langle \rangle</math>	+ 15(1)^	+58(15)	+0,13
$\text{Co}_2\text{VAI}$	5,77<math>\langle \rangle</math>	310<math>\langle \rangle</math>	0,92(0,1)<math>\langle \rangle</math>	.7(2)0')	-7,6(1)	-0,02
$\text{Co}_2\text{VGa}$	5,78<math>\langle \rangle</math>	352<math>\langle \rangle</math>	1,05(0,1)<math>\langle \rangle</math>	-12(2)W	-11,4(1)	-0,03
$\text{Co}_2\text{TiAl}$	5,85<math>\langle \rangle</math>	138<math>\langle \rangle</math>	0,35 ^	(- )29(2)W	(- )83(24)	(- )0,2
$\text{Co}_2\text{TiGa}$	5,85 ^	130<math>\langle \rangle</math>	0,40 ^	(- )25(2)(')	(- )63(16)	-0,3

(a) Ref. [79] (b) Ref. [18] (c) Ref. [20] (d) Ref. [78] (e) Ref. [77]  
 (f) Ref. [81] (g) Ref. [82] (h) Ref. [35] (i) Ref. [83]

Este comportamento sugere que o CHM reduzido no elemento  $s-p$  (sítio Z) depende da natureza do elemento de transição no sítio Y, porém o valor do CHM reduzido no átomo de transição (sítio Y) é praticamente insensível à natureza do elemento  $s-p$ . Os valores do CHM reduzido no sítio Y dependem apenas da sua natureza química, ou seja, da família química

do próprio elemento Y.

Este comportamento é melhor visualizado na figura VI.12 onde é feito um diagrama dos CHM reduzidos em função do elemento de transição localizado no sítio Y das ligas de Iéusler do tipo  $\text{Co}_2\text{YZ}$ .

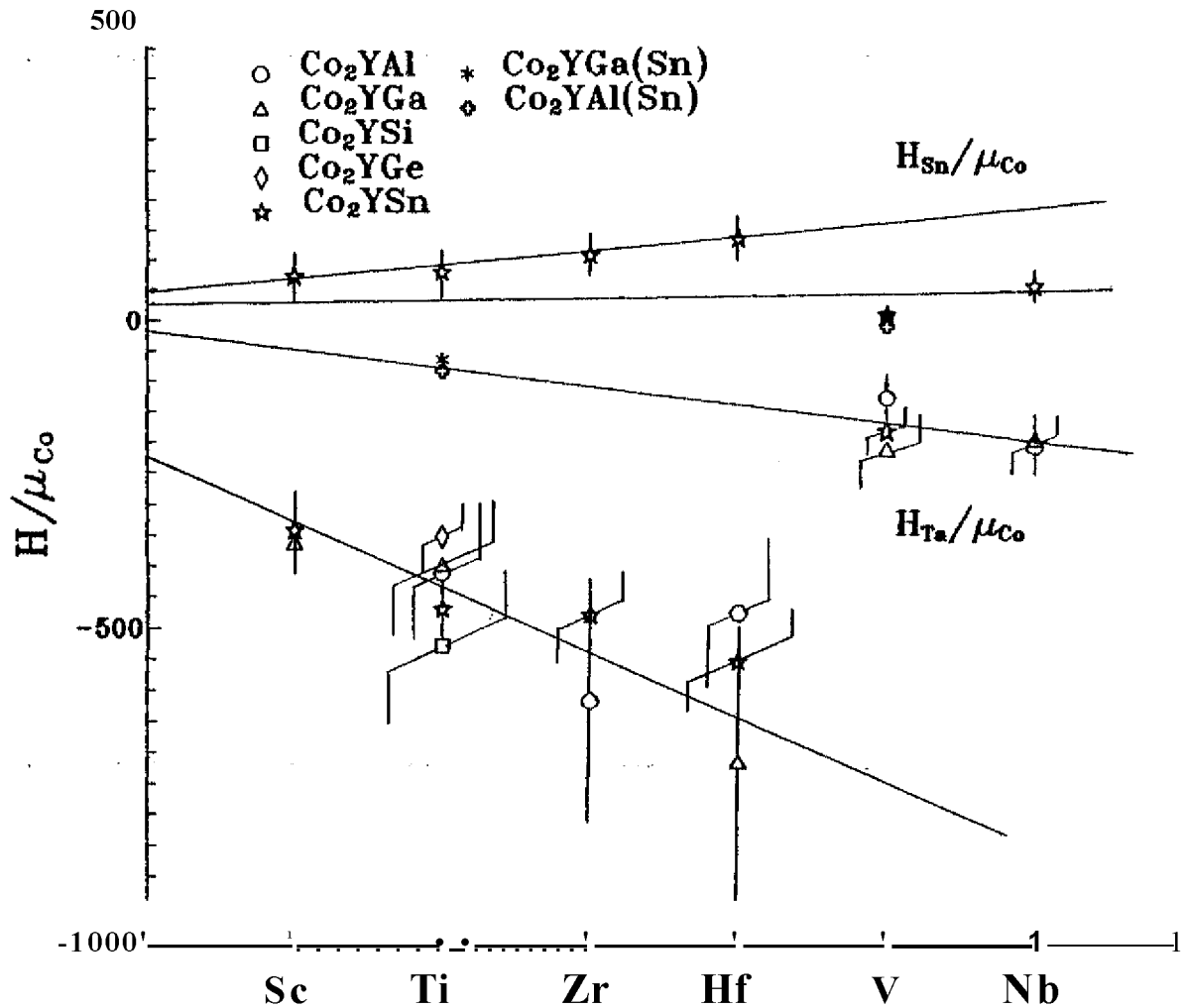


Figura VII.2: Curva *Uffco* x elemento de transição Y

Por fim, outro comportamento digno de nota é observado quando são calculados os valores médios para os campos hiperfinais magnéticos reduzidos no Sn e no Ta para as ligas contendo

no sítio Y elementos dos grupos 11IB (Se), IVB (Ti, Zr, Hf) e VB (V,Nb) separadamente. As razões entre estes valores produzem aproximadamente o mesmo resultado:

$$\frac{H_{s/nc0,Y}}{H_{sJuc0,Y}} = \frac{11IB}{IVB} \sim \frac{HTJHCO,Y}{HTJUCO,Y} = \frac{VB}{IVB} \sim \frac{H_{s/nc0,Y=VB}}{H_{sJuc0,Y=VB}}$$

Tal proporcionalidade é **unia** indicação de **que** os campos liiperfiiios magnéticos medidos nos sítios Y e Z podem apresentar sistemáticas similares.

### 7.1. Aplicação de modelos teóricos para as ligas de Heusler baseadas no cobalto.

Como já foi descrito no capítulo III, os modelos teóricos que melhor descrevem o comportamento do CHM nos sítios não magnéticos em ligas de Heusler são aqueles formulados por 1) Jena e Geldart (J-G) e 2) Blandin e Campbell (B-C). Estes dois modelos foram elaborados para explicar os valores de CHM em ligas de Heusler baseadas no Mn (X<sub>2</sub>MnZ) e representam o átomo da impureza Z por um poço de potencial quadrado e usam o formalismo da teoria de espalhamento para obter a polarização dos elétrons de condução s (sCEP). Eles supõem basicamente que a sCEP da matriz é perturbada fortemente pelo excesso de elétrons sp da impureza.

O modelo J-G supõe que o CHM no sítio Z é proporcional à polarização de spin P(o) no núcleo da impureza através da equação (III.11). O cálculo desta polarização é feito assumindo que os elétrons de condução formam uma banda uniforme de elétrons livres que é dividida pelos momentos magnéticos dos átomos, o que produz uma densidade de elétrons de condução no sítio do núcleo de prova diferente de zero. Esta teoria prevê que o CHM no sítio Z deve aumentar com o aumento da densidade de elétrons de condução.

Quando este modelo é aplicado para ligas onde o átomo que carrega momento magnético é o cobalto no sítio X, leva a previsões incorretas, como foi observado por Dunlap e Stroink[35]. Calculando-se a densidade de elétrons de condução para as ligas de Heusler baseadas no cobalto pela equação (III.16), que para o caso das ligas nas quais o CHM foi medido no sítio Z com <sup>119</sup>Sn fica:

$$n = \sim [2\{L_{co} - 2N [ca + l'CO) + N_r + (1 - x)N_z + xN_{sd}] \tag{VIIAa}$$

e no caso das ligas onde o CIIM foi medido no sítio Y com o  $^{181}\text{Ta}$  como núcleo de prova:

$$n = -Mico - 2/N (c_{co} + nco) + \ddot{u} - x)N_r + xN_{zr} + Nz] \quad (VIIAb)$$

Os valores de  $N$  [co, Nsn, NY (P<sup>111</sup>Y <° grupo IVB e VH) são arpieles dados pela referência 35. O valor de  $x$  é assumido ser 1%.

Com os valores da densidade de elétrons de condução  $n$  calculados, pode-se observar o comportamento do CHIM em função de  $n$ , o que é feito na figura VII.3 para o (aso dos campos medidos no sítio do Sn e na figura VI 1.1 no sítio do Ta.

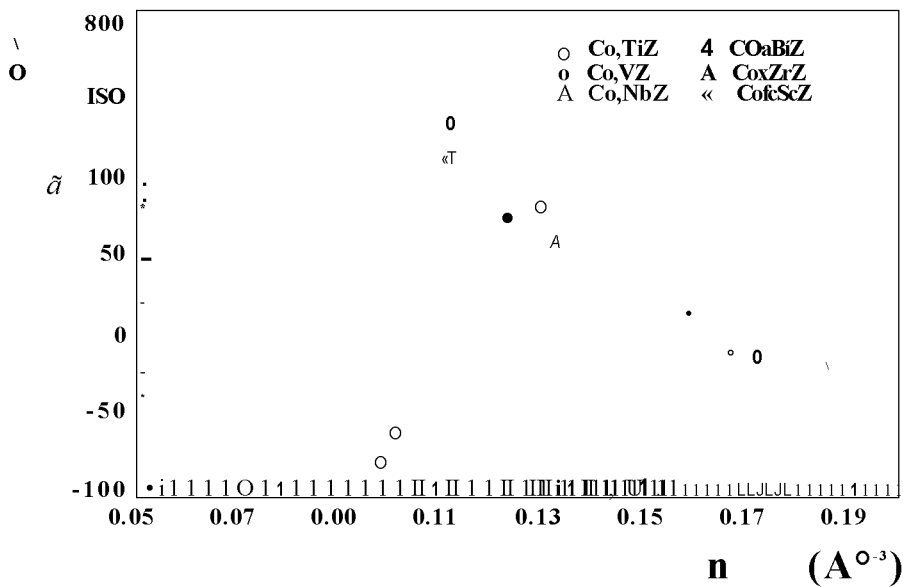


Figura VII.3: CIIM em função de  $n$  para o sítio do Sn

Nota-se, principalmente no caso do Sn, (pie o valor do CIIM tende a aumentar em valor absoluto para valores menores de  $n$ , mas logo em seguida decresce acentuadamente com o aumento da densidade de elétrons de condução. Tal fato descarta a aplicação do modelo J-G para as ligas de Heusler baseadas no Co.

O modelo B-C supõe que as ligas de Heusler são constituídas por uma matriz não magnética com impurezas magnéticas e não magnéticas. Os spins dos elétrons da banda de condução da matriz interagem com o spin  $S$  do íon magnético pela interação de troca proporcional a  $s.S$ . Tal interação induz uma oscilação na densidade de elétrons de condução,



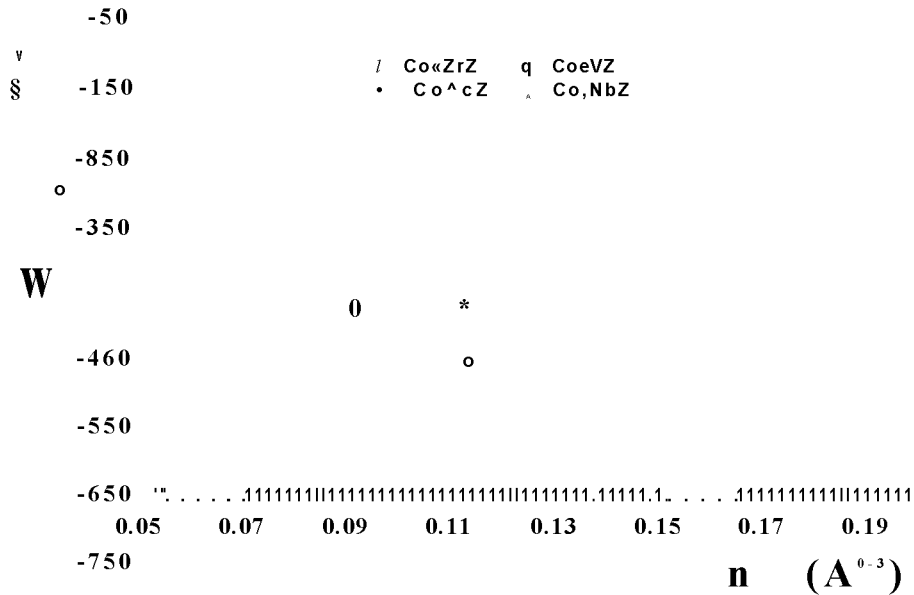


Figura VII.4: CIIM em função de n para o sítio do Ta

que por sua vez é espalhada pelo potencial da impureza não magnética provocando uma densidade de spins no núcleo do sítio não magnético.

O modelo de B-C usa uma extensão da interação RKKY para calcular a polarização da banda de condução no núcleo de prova cujo sítio está a uma distância  $r$  do sítio magnético[39]:

$$p\{n\} = -\cos[2k_r r + 2S_0 + \langle \sigma \rangle] \tag{VII.1.2}$$

onde a relação com a densidade de elétrons de condução está contida no vetor de onda de Fermi  $k_F$  dado pela equação (III.13):

$$k_F = \frac{1}{a} (487 r^2 n_0)^{1/3}$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede e  $n_0$  é o número médio de elétrons de condução por átomo, calculado pelas equações (VII.1a) usando a relação (III.15). o termo  $2h_0$  leva em conta a perturbação na densidade de elétrons de condução causada pela presença da carga  $Z_v$  (valência) da impureza:

$$2S_0 = j(Z_v - n_0) \tag{VII.1.3}$$

e o fator pré-assintótico possui uma dependência radial dada por[39]:

$$\chi(r) \sim \frac{1}{r} \quad (V/M) \quad -$$

O valor de  $\chi$  para os segundos vizinhos é considerado ser igual a  $7r/2$ [84] nas ligas de Heusler baseadas no Mn, quando se quer calcular a interação no sítio Z.

Portanto o CHM sobre o núcleo de prova num sítio não magnético é a soma das contribuições de polarização de cada sítio magnético situado ao seu redor[39]:

$$\chi = \sum_j A(Z) \chi_j(r_j) \quad (V//5)$$

onde  $A(Z)$  é o parâmetro de acoplamento hiperfino[85],  $\chi_j(r_j)$  é o momento magnético do átomo vizinho e a soma é feita sobre todos os vizinhos.

Este modelo foi desenvolvido para descrever o CHM no sítio Z para as ligas de Heusler baseadas no Mn. No caso das ligas de Heusler baseadas no Co, deve-se levar em conta as diferenças devidas ao fato de 1) o momento magnético está localizado no primeiro vizinho do sítio Z e 2) os valores deste momento variam muito de uma liga para outra. Yehia et al.[86] usaram com sucesso este modelo, com uma modificação para a correção pré-assintótica  $\chi = 7R$  para os segundos vizinhos, para descrever o comportamento do CHM sobre o Sn no sítio Z nas ligas de Heusler baseadas no Co (todas aquelas descritas na tabela VII.3 mais as ligas de  $Co_2Cr(Al,Ga)$ ).

Para as ligas de Heusler baseadas no Co onde o núcleo de prova está no elemento de transição (sítio Y), como é o caso deste trabalho, os átomos de Co também são primeiros vizinhos. Assim, foi usada a modificação descrita na referência [86] para calcular a polarização de spin nos sítios do Ta nas ligas de Heusler listadas na tabela VII.2, considerando as contribuições dos primeiros e segundos vizinhos somente, uma vez que a contribuição para os terceiros vizinhos é muito pequena devido à dependência em  $1/r^3$  da polarização. O resultado é mostrado de forma esquemática na figura VI 1.5 para ser comparado com os resultados experimentais mostrados na figura VI 1.2. Pode-se afirmar que a aplicação do modelo reproduz a mesma sistemática obtida experimentalmente: um aumento no valor absoluto da polarização quando o elemento de transição vai do Sc para o Ti, Zr e Hf e a diminuição em valor absoluto, quando o elemento de transição passa para o grupo VB, mas mantendo a tendência de aumento dentro deste grupo, quando Y vai de V para Nb.

Como a distância do primeiro vizinho (neste caso o átomo magnético de Co) é um

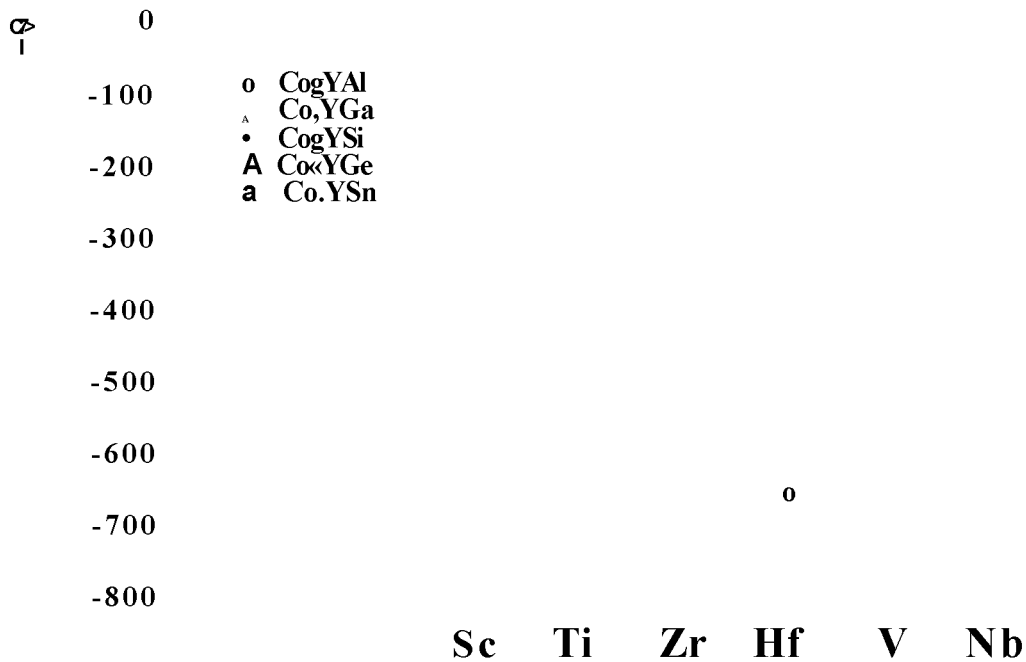


Figura VII.5: Polarização x elemento de transição Y

parâmetro importante no cálculo da polarização, mostra-se na figura VI 1.6 a variação da polarização em função da distância do primeiro vizinho  $r_{h1n}$ .

A figura VII.7 mostra os valores experimentais do CHM reduzido no Ta para as ligas listadas na tabela VI 1.2 em função da distância do primeiro vizinho. A variação neste caso também é semelhante àquela observada para os valores experimentais do CHM reduzido no Sn para as ligas da tabela VII.3, mostrada na figura VII.8, apenas com diferença no sinal e na amplitude do campo. Pela comparação das figuras VII.6 e VII.7, pode-se dizer que os cálculos teóricos conseguem reproduzir razoavelmente bem o comportamento experimental, indicando que a distância do núcleo de prova com relação ao primeiro vizinho magnético é um parâmetro importante para determinar o valor do CHM neste sítio.

O modelo de Blandin e Campbell consegue, portanto, explicar qualitativamente as tendências observadas para os valores do CHM no Ta nas ligas do tipo  $Co_2YZ$ . O cálculo

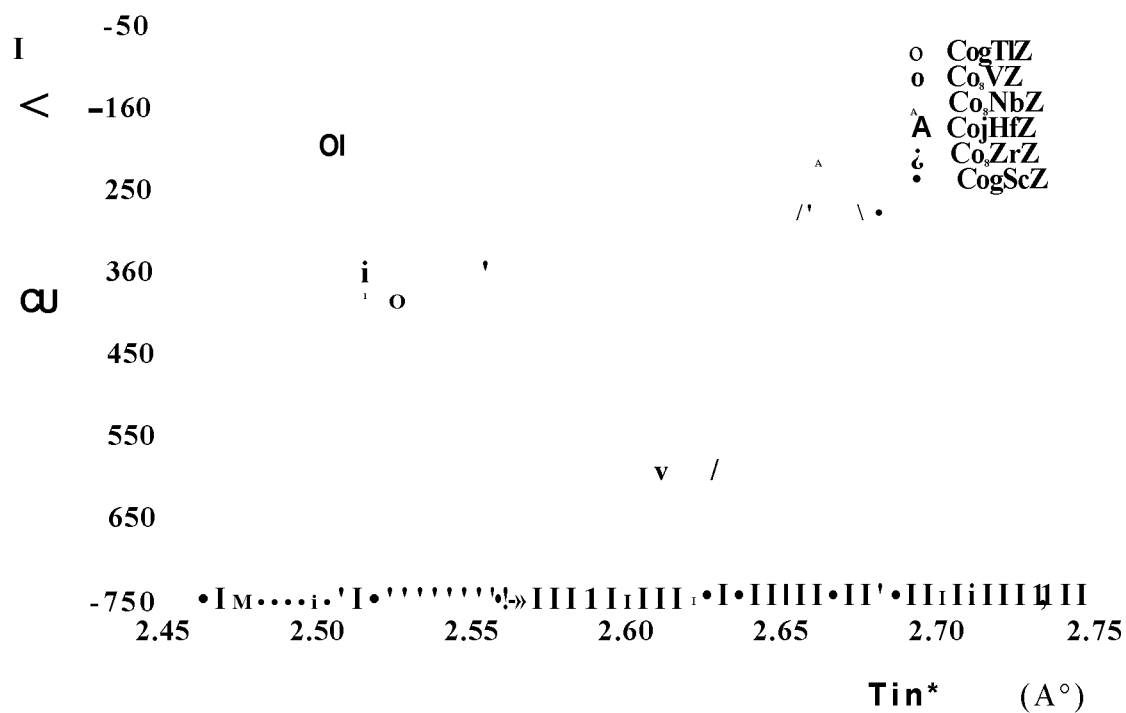


Figura VII.6: Polarização em função da distância do primeiro vizinho

quantitativo é dificultado pela existência de muitos parâmetros "livres", para os quais existem muitas possibilidades de escolha.

Como o modelo trata os átomos não magnéticos como impurezas que interagem com a densidade de elétrons de condução, ele é adequado para descrever sistemas nos quais os efeitos de "ambiente" são importantes, como, por exemplo, a natureza química e o tamanho dos elementos não magnéticos, principalmente do elemento de transição, no caso das ligas estudadas neste trabalho.

Discussão o analiso dos resultados

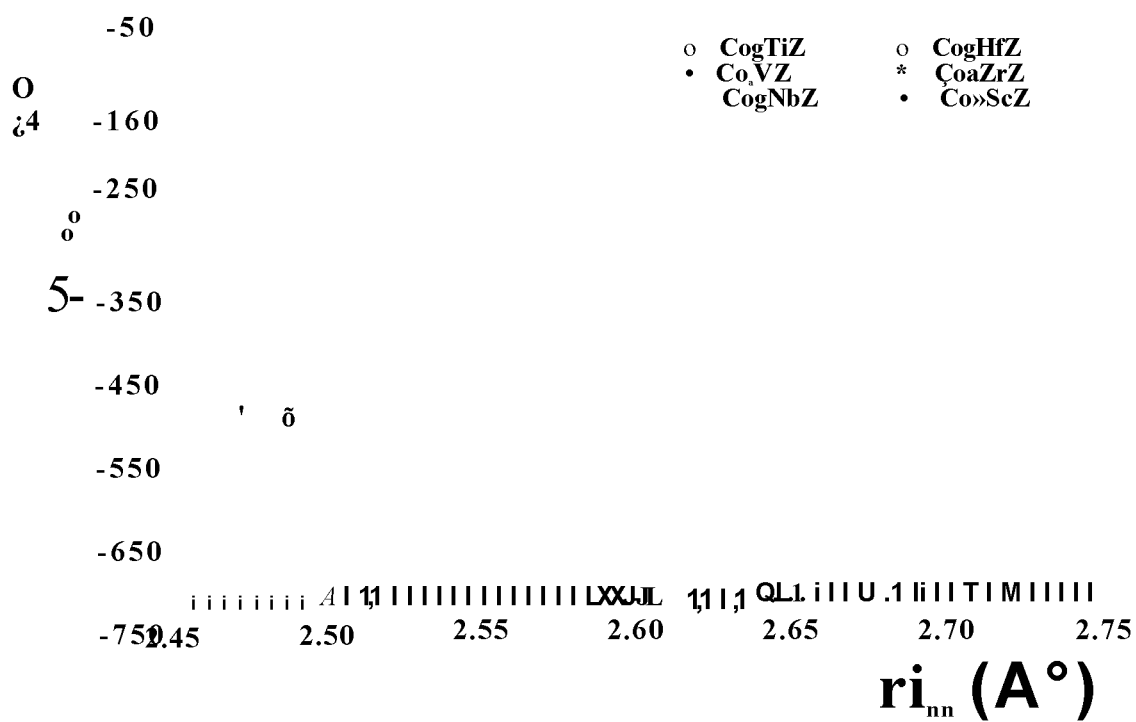


Figura Vil.7:  $II/i_{<~}(Ta)$  x distância do primeiro vizinho  $r_{1mn}$



# Capítulo 8

## Conclusões

As ligas de Heusler  $\text{Co}_2\text{YZ}$  constituem um sistema ferromagnético muito adequado para o estudo das interações hiperfinas magnéticas em sítios ocupados por diferentes tipos de elementos químicos (elementos de transição ou da série  $sp$  com as mais variadas valências). Como exemplo, pode-se investigar os efeitos dos elétrons de condução  $s$  ou  $d$ , separadamente, sobre o CHM. Isto é feito pela observação do comportamento da sistemática dos valores do CHM quando os elementos  $Y$  e  $Z$  variam. Quando o elemento de transição  $Y$  varia entre Sc, Ti, Zr, Hf, V e Nb, pode-se supor que o número de elétrons de condução do tipo  $s$ ,  $n_s$ , permanece essencialmente constante, enquanto que a variação do número de elétrons de condução do tipo  $d$ ,  $n^d$  deve ser consideravelmente maior.

Por outro lado, quando é o elemento  $Z$  (elementos que contêm somente elétrons  $sp$  de valência) que varia, não há contribuição de elétrons  $d$  para a banda de condução, havendo apenas contribuição de elétrons  $s$ .

Assim, a observação experimental dos valores do CHM em uma série de ligas é fundamental para o entendimento dos vários possíveis mecanismos que contribuem para a formação destes campos.

A primeira conclusão a que se pode chegar da observação dos resultados experimentais obtidos neste trabalho é a mesma que foi constatada, nos trabalhos similares anteriores [62, 63, 64, 65]: como os campos nos sítios dos elementos de transição são todos negativos (naqueles em que esta medida foi possível), do mesmo modo que os campos em impurezas de transição em matrizes ferromagnéticas, supõe-se que os mecanismos que produzem ambos os campos devam ser similares.

Da observação e análise dos resultados experimentais deste trabalho juntamente com os resultados de trabalhos anteriores, discutidos no capítulo precedente, pode-se concluir que os valores dos CHM no  $^{181}\text{Ta}$  no sítio Y das ligas de Heusler  $\text{Co}_2\text{YZ}$  apresentam o seguinte comportamento:

1. O CHM reduzido depende da natureza química do elemento Y.
2. Quanto à natureza química do elemento *sp* no sítio Z, os resultados não indicam uma variação apreciável, pelo menos dentro dos erros experimentais.
3. A razão  $(H_{\text{Ta}}/p_{\text{Co}}) / (H_{\text{Sn}}/p_{\text{Co}})$  é aproximadamente 5 para cada par de ligas que contêm o mesmo elemento de transição Y, e esta razão é independente do grupo químico ao qual o elemento de transição pertence.
4. Tanto o  $H_{\text{Ta}}/p_{\text{Co}}$  quanto o  $H_{\text{Sn}}/p_{\text{Co}}$  seguem a mesma tendência observada de aumentar o valor do campo com o aumento da valência do elemento Y quando este vai do Sc (grupo IIIB) para o Ti, Zr e Hf (grupo IVB), aumentando o número de elétrons *d*. O comportamento para o V e Nb não segue esta tendência pois os valores do campo diminuem drasticamente quando o elemento de transição do grupo IVB é substituído por outro do grupo VB, com um número maior de elétrons *d*.
5. Os valores do CHM reduzido tanto no Ta quanto no Sn aumentam levemente dentro de cada grupo, quando a configuração dos elétrons mais externos do elemento Y muda de  $3d$  para  $4d$  e para  $5d$ .
6. A variação dos valores do CHM reduzido tanto no Ta quanto no Sn com a distância  $R_{\text{nn}}$  do primeiro vizinho (átomo de Co) parece mostrar uma estrutura oscilando entre valores absolutos maiores e menores para o campo com o aumento de  $r_{\text{nn}}$ .

O item 1 indica que a contribuição de elétrons *d* para a densidade de elétrons de condução é mais significativa do que a contribuição de elétrons *s*, uma vez que a quantidade destes é a mesma para os elementos de transição, para os quais somente a quantidade de elétrons *d* muda. Enquanto que o item 4 parece indicar que a localização destes elétrons *d* nas camadas também pode influir na densidade de elétrons de condução.

Por outro lado, o item 2 indica que a contribuição de elétrons *s* dos elementos *sp* do sítio Z para a banda de condução não varia de modo apreciável com a troca destes elementos



nas ligas de Heusler. Este fato também foi notado por M. B. Stearns[40] que propõe que somente cerca de um elétron de valência tipo *s* dos elementos *sp* deve contribuir para a banda de condução e que os outros elétrons permanecem dentro da célula unitária do átomo **Z** blindando a carga nuclear. Este ponto de vista é sustentado pelo fato de que os valores do CHM[84, 28] nos sítios **X** e **Z** nas ligas  $X_2MnZ$  são praticamente os mesmos quando o momento magnético só existe no átomo do Mn. Tal comportamento indica que a polarização dos elétrons de condução *s* é essencialmente a mesma e, portanto, independente de **X** ou **Z**.

Das observações descritas no item 3, pode-se concluir que os mecanismos que produzem os campos no Ta e no Sn devem ser similares, apesar da diferença nos sinais dos campos. A tendência para campos positivos ou negativos nos elementos *sp* verificada tanto em matrizes de Fe, Co e Ni quanto em ligas de Heusler é explicada por Blandin e Campbell[30] em termos dos efeitos da blindagem de carga no sítio do elemento *sp* sobre a polarização neste sítio.

A teoria de Blandin e Campbell para descrever qualitativamente a tendência dos valores dos campos parece que se aplica também no caso das ligas de Heusler baseadas no Co, tanto no caso do Ta quanto no caso do Sn. Sendo assim, a distância do sítio do núcleo de prova para o sítio do átomo magnético deve ter um papel importante no mecanismo de indução do CHM, uma vez que a teoria prevê que tanto a intensidade quanto o sinal da densidade de spin a uma certa distância do átomo magnético depende justamente desta distância.

Outra evidência de que os CHM reduzidos dependem do parâmetro de rede das ligas está contida na observação descrita no item 4, que pode ser entendida em termos de um efeito do tamanho do átomo: à medida que o raio atômico aumenta, a densidade de elétrons de condução aumenta ligeiramente em cada grupo do elemento de transição. Este efeito faria os elétrons das camadas mais externas serem menos localizados no sítio dos átomos e mais localizados na banda de condução.

No entanto, para que as conclusões deste trabalho sejam confirmadas é necessário um número maior de evidências experimentais que são sugeridas a seguir:

- medidas mais precisas dos momentos magnéticos do Co *pc* nas ligas de Heusler do tipo  $Co_2YZ$ , para que os valores do CHM reduzido sejam mais precisos.
- medidas de CHM em outras ligas com elemento **Y** pertencente ao grupo VB tais como o Ta.
- medidas de CHM em ligas do tipo  $Co_2Y(Si,Ge)$  para aumentar a sistemática de valores

para cada elemento de transição. Até o momento somente as ligas com  $Y = \text{Ti}$  foram medidas.

- seria interessante medir o CHM sobre o Ta nas ligas  $\text{Co}_2\text{NbSn}$  e  $\text{Co}_2\text{VSi}$ , a primeira por ter o parâmetro de rede com maior valor entre as ligas com  $Y = \text{grupo VB}$ , a segunda por ter o menor parâmetro de rede entre as ligas de Heusler do tipo  $\text{Co}_2\text{YZ}$  conhecidas ( $a = 5,67 \text{ \AA}$ ).
- medidas do CHM no sítio **Z** usando o  $^{111}\text{Cd}$  como núcleo de prova para verificar como seria a sistemática neste caso.

## Bibliografia

- [1] WEISS, P. Hypothesis of the molecular field and ferromagnetic properties. **J. Phys.**, 6:661-90, 1907.
- [2] HEISENBERG, W. Zur theorie des ferromagnetismus. **Z. Phys.**, 49:619-36, 1928 >
- [3] DIRAC, P.A.M. Quantum mechanics of many electrons systems. **Proc. R. Soc. London, ser. A**, 123:714-33, 1929.
- [4] EDMUND, C. and STONER, F.R.S. Ferromagnetism **Rep. Progr. Phys.**, 11:43-61, 1947.
- [5] SLATER, J.C. The theory of ferromagnetism: lowest energy levels **Phys. Rev.**, 52:198-201, 1937.
- [6] MOSSBAUER, R.L. and CLAUSER, M.J. Recoilless absorption of gamma rays studies of nuclear hyperfine interactions in solids In: FREEMAN, A.J. and FRANKEL, R.B., eds. **Hyperfine Interaction**. New York, Academic Press, 1967. Cap. 11, p.497-593.
- [7] HANNA, S.S.; HIEBERIE, .J.; PERLOW, G.J.; PRESTON, R.S.; VINCENT, D.H. Direction of the effective magnetic field at the nucleus in ferromagnetic iron. **Phys. Rev. Letts.**, 4:513-6, 1960.
- ' [8] RUDERMAN, M.A. and KITTTEL, C. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electron. **Phys. Rev.**, 96:99-103, 1954.
- [9] YOSIDA, K. Magnetic properties of Cu-Mn alloy. **Phys. Rev.**, 106:893-7, 1957.
- [10] RAO, G.N. Dilute impurity hyperfine fields in Fe, Co, Ni and Gd. **At. Data Nucl. Data Tables**, 15:553-76, 1975.
- [11] RAO, G.N. Table os hyperfine fields for impurities in Fe, Co, Ni and Gd. **Hyperfine Interact.**, 7:141-99, 1979.

- [12] HEUSLER, F. Magnetic Mn alloys. **Ber. Dtsch. Phys. Ges.**, **5**:219, 1903.
- [13] FELCHER, G.P.; CABLE, J.W.; WILKINSON, M.K. The magnetic moment distribution in  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ . **J. Phys. Chem. Solids**, **24**:1663-5, 1963.
- [14] BRADLEY, A.J. and RODGERS, J.W. The Crystal Structure of the Heusler Alloys. **Proc. R. Soc. London, Ser. A**, **144**:340-59, 1934.
- [15] BACON, G.E. **Neutron diffraction**. 3<sup>rd</sup> edition. London, Clarendon Press, 1975.
- [16] WEBSTER, P.J. Heusler alloys. **Contemp. Phys.**, **10**:559-577, 1969.
- [17] DUNLAP, R.A. and RITCEY, S.P. Sn hyperfine field trends in the Heusler alloys  $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al}, \text{Si})$ . **Hyperfine Interact.**, **14**:195-203, 1983.
- [18] WEBSTER, P.J. and ZIEBECK, K.R.A. Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and titanium. **J. Phys. Chem. Solids**, **34**:1647-54, 1973.
- [19] TERADA, M.; FUJITA, Y.; ENDO, K. Magnetic properties of the Heusler alloys  $\text{M}_2\text{XSn}$  ( $\text{M} = \text{Co}$  or  $\text{Ni}$ ,  $\text{X} = \text{Zr}$ ,  $\text{Nb}$  or  $\text{Hf}$ ) **J. Phys. Soc. Japan**, **36**:620, 1974.
- [20] ZIEBECK, K.R.A. and 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.
- [21] WEBSTER, P.J. Magnetic and chemical order in Heusler alloy containing cobalt and manganese. **J. Phys. Chem., Solids.**, **32**:1221-31, 1971.
- [22] ENDO, K.; TABUSUI, K.; KIMURA, R. Anomalies due to s-d interaction in a Heusler type dilute alloy  $\text{Cu}_2\text{NiSn-Mn}$ . **J. Phys. Soc. Japan.**, **32**:285, 1972.
- [23] FUJITA, Y.; ENDO, K.; TERADA, M.; KIMURA, R. Magnetic properties of Heusler type alloys  $\text{M}_2\text{XSn}$  ( $\text{M} = \text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  or  $\text{Ni}$ ,  $\text{X} = \text{Ti}$  or  $\text{V}$ ). **J. Phys. Chem. Solids.**, **33**:1443-6, 1972.
- [24] DANIEL, E. and FRIEDEL, J. Sur la polarisation de spin des electrons de conductibilité dans les métaux ferromagnétiques. **J. Phys. Chem. Solids**, **24**:1601-1607, 1963.
- [25] FRIEDEL, J. **Advanc. Phys.**, **3**:446, 1954.
- [26] FRIEDEL, J. **Nuovo Cim., suppl.** **7**:287, 1958.
- [27] STEARNS, M.B. On the origin of ferromagnetic and the hyperfine fields in Fe, Co and Ni. **Phys. Rev. B**, **8**:4383-08, 1973.

- [28] STEARNS, M.B. Hyperfine field and magnetic behavior of Heusler alloys. **J. Appl. Phys.**, **50**:2060-5, 1979.
- [29] CAROLI, B. and BLANDIN, A. Champs hyperfines dans les alliages D'Heusler. **J. Phys. Chem. Solids**, **27**:503-508, 1966.
- [30] BLANDIN, A. and CAMPBELL, J.A. Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida spin polarization in a strongly perturbed medium and applications to hyperfine fields. **Phys. Rev. Lett.**, **31**(1):51-4, 1973.
- [31] JENA, P. and GELDART, D.J.W. Interpretation of hyperfine fields in concentrated ferromagnetic alloys. **Solid State Commun.**, **15**:139-142, 1974.
- [32] CAMPBELL, C.C.M. Hyperfine field systematics in Heusler alloys. **J. Phys. F: Metal Phys.**, **5**:1931-45, 1975.
- [33] CAMPBELL, C.C.M. and CAMERON, J. A. Negative hyperfine field at Cd impurity sites in the Heusler alloy  $\text{Pd}_2\text{MnSb}$ . **J. Phys. F: Metal Phys.**, **6**:L221-3, 1976.
- [34] DUNLAP, R.A. and JONES, D.F. Mossbauer-effect study of Sn-impurity-site hyperfine fields in the Heusler alloys  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga, Si, Ge, Sn}$ ). **Phys. Rev. B**, **26**:6013-8, 1982.
- [35] DUNLAP, R.A. and Stroink, G. Conduction electron contributions to the Sn hyperfine field in the Heusler alloy  $\text{Co}_2\text{VSn}$ . **J. Appl. Phys.**, **53**:8210-2, 1982.
- [36] TENHOVER, M.; BOOLCHAND, P.; WANG, J. Magnetic hyperfine interactions and compositional short range order in the Heusler alloys  $\text{Cu}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ . **J. Magn. Magn. Mat.**, **20**:158-64, 1980.
- [37] CAMPBELL, J.A. and BLANDIN, A. Hyperfine fields at non-magnetic sites in metals. **J. Magn. Magn. Mat.**, **1**:1-10, 1975.
- [38] GORLICH, E.A.; KMIEC, R.; LAIKA, K.; MATLAK, T.; RUEBENBAUER, K.; SZYTULA, A.; TOMALA, K. Transferred hyperfine fields at the tin site in the Heusler type alloys  $\text{Co}_2\text{YSn}$  ( $Y = \text{Ti, Zr, Hf, V}$ ). **Phys. Stat. Solidi A**, **30**:765-70, 1975.
- [39] JIA, S.; SEYOUM, H.M.; de MARCO, M.; JULIAN, G.M.; SHENOY, G.K.; DUNLAP, R.A. Hyperfine-magnetic-field measurements in the Heusler alloy  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . **Phys. Rev. B**, **32**:6104-7, 1985.

- [40] STEARNS, M.B. Origin of magnetic alignment in heusler alloys. **J. Magn. Magn. Mat.**, **15-18**:301-2, 1980.
- [41] BRADY, E.L. and DEUTSCH, M. Angular correlation of successive gamma ray quanta. **Phys. Rev.**, **72**(9):870-1, 1947.
- [42] FRAUENFELDER, H. **Phys. Rev.**, **82**:549, 1951.
- [43] AEPPLI, H.; BISHOP, A.S.; FRAUENFELDER, H.; WALTER, M.; ZUNTI, W. Influence of the atomic shell on nuclear angular correlation in  $^{111}\text{Cd}$ . **Phys. Rev.** **82**:550, 1951.
- [44] FRAUENFELDER, H. and STEFFEN, R.M. Angular distribution of nuclear radiation: an angular correlation. In: SIEGBAHN, K. ed. **Alpha, Beta and Gamma ray spectroscopy**. Amsterdam, North-Holland, 1965. V.2, p.997-1198.
- [45] STEFFEN, R.M. and FRAUENFELDER, H. The influence of extranuclear fields on angular correlations. In: KARLSSON, E.; MATTHIAS, E.; SIEGBAHN, K. eds. **Perturbed angular correlations**. Amsterdam, North-Holland, 1964. Cap.I, p.3-89.
- [46] MATTHIAS, E. Recent applications of perturbed angular correlations. In: FREEMAN, A.J. and FRANK EL, R.B. eds. **Hyperfine interaction**. New York, Academic Press, 1967 Cap. 13, p.595-625.
- [47] RINNEBERG, H. Application of perturbed angular correlations to chemistry and related areas of solid state physics. **Atomic Energy Rev.**, **17**:477-595, 1979.
- [48] FORKER, M. Rare earth hyperfine interactions studied by perturbed angular correlations. **Hyperfine Interact.**, **24-26**:907-40, 1985.
- [49] MAHNKE, H.E. Introduction to PAC/PAD. **Hyperfine Interact.** **49**:77-102, 1989.
- [50] WICHERT, T. Feasibilities of nuclear techniques for the study of molecular defects in metals and semiconductors. **Hyperfine Interact.** **45**:143-60, 1989.
- [51] COLLINS, G.S.; SHROPSHIRE, S.L.; FAN, J. Perturbed  $\gamma$ - $\gamma$  angular correlations: a spectroscopy for point defects in metals and alloys. **Hyperfine Interact.** **62**:1-34. 1990.
- [52] HAMILTON, D.R. On directional correlation of successive quanta **Phys. Rev.** **58**:122-31, 1940.

- [53] GOERTZEL, G. Angular Correlation of Gamma-Rays. **Phys. Rev.**, 70:897-909, 1946.
- [54] ALDER, K. **Beitrage Zur Theorie der Richtungs-korrelation.** **Helv. Phys. Acta**, 25:235, 1952
- [55] ALDER, K.; ALBERS-SCHÖNBERG, IL; HEER, E.; NOVEY, T.B. The measurement of nuclear moments of excited states by angular correlation methods I. **Helv. Phys. Acta**, 26:761-84, 1953.
- [56] ABRAGAM, A. and POUND, R.V. Influence of electric and magnetic fields on angular correlations. **Phys. Rev.**, 92:913-61, 1953.
- [57] FERENTZ, M.E. and ROSENZWEIG, N. Table of angular correlation coefficients. In: SIEGBAHN, K., ed. **Alpha, Beta and Gamma Ray Spectroscopy.** Amsterdam, North-Holland, 1965. V. 2, p. 1687-90.
- [58] BIEDENHARN, L. C. and ROSE, M.E. Theory of Angular Correlation of Nuclear Radiations. **Rev. Mod. Phys.**, 25:729, 1953
- [59] DEVONS, S.E. and GOLDFARB, L.J.B. In: FLÜGGE, S., ed. **Encyclopedia of Physics.** Berlin, Springer, 1957. Vol. 42, p. 362. apud STEFFEN, R.M. and FRAUENFELDER, H. The influence of extra-nuclear fields on angular correlations. In: KARLSSON, E.; MATTHIAS, E.; SIEGBAHN, K. **Perturbed angular correlations.** Amsterdam, North-Holland, 1964. Cap. 1
- [60] MATHIAS, E.; SCIINEIDER, W.; STEFFEN, R.M. Nuclear Level Splitting Caused by a Combined Electric Quadrupole and Magnetic Dipole Interaction. **Phys. Rev.**, 125:261, 1962
- [61] HU FN ER, S. and MATTHIAS, E. **Mössbauer spectroscopy and its applications.** (Proc. panel Vienna, 1971), Vienna, IAEA, 1972. p.349.
- [62] da SILVA, R.; 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.
- [63] de SOUZA, S.D.; 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.

- [64] PENDL JR., W. **Estudo do campo hiperfino magnético no  $^{181}\text{Ta}$  nos sítios de Nb e V nas ligas de Heusler  $\text{Co}_2\text{YAl}$  ( $\text{Y} = \text{Nb}, \text{V}$ ).** São Paulo, 1990, (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- [65] ATTILI, R.N. **Estudo do campo hiperfino magnético no sítio do  $^{181}\text{Ta}$  na ligas de Heusler  $\text{Co}_2\text{ScSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{ScGa}$  e  $\text{Co}_2\text{HfSn}$ .** São Paulo, 1992, (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- [66] LEDERER, CM. and SHIRLEY, U.S., eds. **Table of isotopes**, V ed. New York, Wiley, 1978. p.1135.
- [67] GRABOWKI, Z.; PETTERSSON, B.G.; GERHOLM, T.R.; THUM, J.E. Penetration matrix elements and nuclear structure effects in  $^{181}\text{Ta}$ . **Nucl. Phys.**, **24**:251-68, 1961.
- [68] MACGOWAN, F.K. Angular correlations of gamma rays in  $^{181}\text{Ta}$ . **Phys. Rev.**, **93**:471-7, 1954.
- [69] WISSHAK, K. and KAPPELER, F. Large barium fluoride detectors. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.**, **227**:91-96, 1984.
- [70] FARUKHI, M.R. and SWINEHART, C.F. Barium Fluoride as a Gamma Ray and Charged Particle Detector. **IEEE Trans. Nucl. Sei.**, **NS-18**-200, 1971.
- [71] LAVAL, M.; MOSZYNSKI, M.; ALLEMAND, R.; CORMORECHE, E.; GUINET, P.; ODRU, R.; VACHER, J. Barium fluoride - inorganic scintillator for subnanosecond timing. **Nucl. Instrum. Methods**, **206**: 169-176, 1983.
- [72] HEINDINGER, R.; THIES, W.G.; APPEL, IL; THEN, G.M. High Resolution  $^{181}\text{Hf}$  TD-PAC Spectroscopy using fast BaF<sub>2</sub> Detectors. **Hyperfine Interact.**, **35**:1007-1010, 1987.
- [73] FIRESTONE, R.B. **Nuclear Data Sheets**, **43(3)**:329, 1984.
- [74] LIVI, R.P.; LIVI, F.P.; RODGERS, 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
- [75] CAMERON, J.A.; GARDNER, RR.; 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.



- [76] WEAST, E.G. **Handbook of Chemistry and Physics**. 51. ed. Cleveland, OH, Chemical Rubber, 1970.
- [77] BUSCHOW, K.H.J, and VAN ENGEN, P.G. Magnetic and magneto-optical properties of Heusler alloys based on aluminium and gallium. **J. Magn. Magn. Mat.**, **25**:90-96, 1981.
- [78] van ENGE, P.G.; BUSCHOW, K.H.J.; ERMAN, M. Magnetic properties and magneto-optical spectroscopy of Heusler alloys based on transition metals and Sn. **J. Magn. Magn. Mat.**, **30**:374-82, 1983.
- [79] MALIK, S.K.; PAULOSE, P.L.; NAGARAJAN, R.; DWIGHT, A.E.; VAISHNAVA, P.P.; KIMBALL, C.W. Magnetic and Sn Mossbauer studies on a new Heusler alloy  $\text{Co}_2\text{ScSn}$ . **Hyperfine Interact.**, **34**:427-30, 1987.
- [80] KHOI, L.D.; VEILLET, P.; CAMPBELL, LA. Hyperfine fields and magnetic interactions in Heusler alloys. **J. Phys. F: Metal Phys.**, **8**:1811-25, 1978.
- [81] BAGGIO-SAITOVITCH, E.; BUTZ, T.; VASQUEZ, A.; VINCZE, J.; WAGNER, F.E.; ENDO, K. Hyperfine fields in Co-based Heusler alloys. **J. Phys. (Les Ulis), Colloq.**, **37 (12 suppl. c6)**: 417-20, 1976.
- [82] ENDO, K.; SHINOBUKI A. and VINCZE I. Hyperfine field 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. Jpn**, **40**:674, 1976.
- [83] RITCEY, S.P. and DUNLAP, R.A. Tin hyperfine fields in some cobalt-based Heusler alloys. **J. Appl. Phys.**, **55**:2051-2, 1984.
- [84] CAMPBELL, LA. and BLANDIN, A. Hyperfine fields at non-magnetic sites in metals. **J. Magn. Magn. Mat.**, **1**:1-10, 1975.
- [85] CAMPBELL, LA. Hyperfine fields on impurities in ferromagnetic metals. **J. Phys. C**, **2**:1338-51, 1969.
- [86] YEHIA, S.; MITROS, C.; KUMAR, S.; JHA, S.; JULIAN, G.M.; DUNLAP, R.A. Hyperfine magnetic fields at sp-sites in  $\text{Co}_2\text{YZ}$  Heusler alloys. **Hyperfine Interact.**, **34**:415-8, 1987.

**Cidade Universitária • "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"  
Travessa R nº 400 - Cabra Postal 11049 • Pinheiros  
Telefona (PABX) 211-9011 • End. Telegráfico IPENUCLEAR  
Telex (11) 83S92 • IPEN • BR  
SÃO PAULO - Braal**