

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**MEDIDAS DE CAMPOS HIPERFINOS MAGNÉTICOS EM LIGAS DE
HEUSLER DO TIPO $Co_2 YZ$ (Y = Ti, Zr ; Z = Al, Ga, Sn)**

Sylvio Dionysio de Souza

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

Orientador: Dr. Fernando Claudio Zawisak

São Paulo
1986

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

MEDIDAS DE CAMPOS HIPERFINOS MAGNÉTICOS
EM LIGAS DE HEUSLER DO TIPO $Co_2Y Z$ ($Y=Ti, Zr$; $Z=Al, Ga, Sn$)

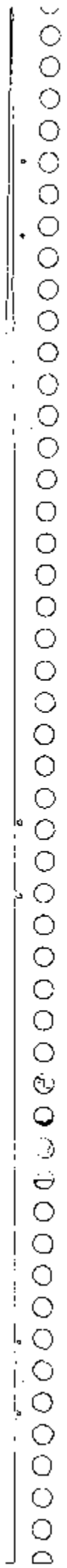


Sylvio Dionysio de Souza

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

Orientador: Dr. Fernando Claudio Zawislak

SÃO PAULO
1986



A
Maristela, minha esposa
e aos meus filhos
Renata e Danilo

AGRADECIMENTO

Este trabalho não teria chegado a bom termo, não fosse a visão científica do professor F.C. Zawislak, que sugeriu o tema deste trabalho. Além da orientação científica recebida, quero ressaltar o ambiente de entendimento e amizade que transcorreu durante o trabalho.

Este trabalho também teve o contínuo apoio do Dr. R. N. Saxena, a quem agradeço pelas profícuas discussões.

Na realidade este trabalho é um resultado também da orientação paciente e competente do prof. Ross A. Douglas, com quem iniciei minha formação científica.

Agradeço também às valiosas discussões e colaboração do Dr. Wido Schreiner, do IF-UFRGS e Dr. Antônio M. Figueiredo Neto, do IF-USP, que muito facilitaram o desenvolvimento do trabalho nas áreas de magnetometria e raios-X, respectivamente.

A todos, pessoal técnico e científico, que no IF-UFRGS, contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, o meu sincero agradecimento. Meus agradecimentos também ao IPEN-USP, onde este trabalho foi iniciado e ao Departamento de Física da UFSCar que me deu condições para concluir o presente trabalho.

MEDIDAS DE CAMPOS HIPERFINOS MAGNÉTICOS EM LIGAS DE
HEUSLER DO TIPO $Co_2 YZ$ ($Y = Ti, Zr$; $Z = Al, Ga, Sn$)

Sylvio Dionysio de Souza

RESUMO

Foram medidos os campos hiperfinos magnéticos atuando sobre o núcleo de ^{181}Ta , no sítio Ti e Zr em ligas de Heusler Co_2TiAl (Ga,Sn) e Co_2ZrAl (Sn), usando a técnica de correlação angular perturbada diferencial (CAPD). As ligas foram preparadas por fusão de seus elementos constituintes sendo que ~ 1% de átomos de Ti(Zr) foram substituídos por ^{181}Hf radioativo. A análise de raio-X e as medidas de CAPD acima da temperatura de Curie indicaram que a estrutura das ligas são essencialmente cúbicas. Foram também medidas as temperaturas de Curie (T_c) para as cinco ligas, usando um magnetômetro de Foner. A intensidade do campo hiperfino magnético foi medida para as cinco ligas e no caso de Co_2TiAl e Co_2ZrAl , medimos também o sinal do campo hiperfino, realizando as medidas de CAPD com um campo externo polarizador. Os resultados do presente trabalho foram comparados com medidas efetuadas por outros autores em ligas similares como também com cálculos baseados nos modelos de Jena-Geldart e Blandin-Campbell. Conclui-se que as aproximações teóricas existentes não conseguem descrever a sistemática de campos hiperfinos magnéticos nos sítios Y e Z em ligas de Heusler do tipo Co_2YZ .

HYPERFINE MAGNETIC FIELDS MEASUREMENTS IN
 $\text{Co}_2 \text{YZ}$ ($Y = \text{Ti, Zr}$; $Z = \text{Al, Ga, Sn}$) HEUSLER ALLOYS

Sylvio Dionysio de Souza

ABSTRACT

The hyperfine magnetic fields acting on ^{181}Ta nuclei at the Ti and Zr sites have been measured in Heusler alloys Co_2TiAl (Ga,Sn) and Co_2ZrAl (Sn) by the time differential perturbed angular correlation (TDPAC) technique. The alloys were prepared by melting the constituent elements with - 1% of the Ti(Zr) atoms being substituted by the radioactive ^{181}Hf . The X-ray analysis as well as the TDPAC measurements carried out above Curie temperatures indicated essentially a cubic structure for the alloys. Curie temperatures (T_c) of all the five alloys have also been remeasured using a Foner vibrating sample magnetometer. Whereas the magnitude of the hyperfine magnetic field at ^{181}Ta was measured for all the alloys, the sign of the field was also determined in the case of Co_2TiAl and Co_2ZrAl alloys by performing the TDPAC measurements in an external polarizing magnetic field. The present results are compared with the previous measurements of other workers on similar alloys as well as with the calculations based on Jena-Geldart and Blandin-Campbell models. It appears that the presently available theoretical approaches are unable to properly describe the systematics of the hyperfine fields at the Y and Z site in $\text{Co}_2 \text{YZ}$ Heusler alloys.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - LIGAS DE HEUSLER	7
II.1 - Introdução	7
II.2 - Estrutura e ordem química nas ligas de Heusler .	8
II.3 - Vantagens das ligas de Heusler sobre as ligas binárias para o estudo do magnetismo	11
CAPÍTULO III - CAMPO HIPERFINO MAGNÉTICO: ORIGEM E MODELOS TEÓRICOS - BREVE RESUMO DA LITERATURA	14
III.1 - Introdução	14
III.2 - A origem do campo hiperfino magnético	15
III.2.1 - A interação de troca	15
III.2.2 - O campo hiperfino magnético	17
III.3 - Principais modelos teóricos	20
III.3.1 - O modelo de Daniel-Friedel	22
III.3.2 - O modelo de V-F revisado por I.A. Campbell	26
III.3.3 - O modelo de V-F, adaptado para ligas de Heusler por Jena-Geldart	27
III.3.4 - O modelo de Caroli-Blandin	31
III.3.5 - O modelo de Blandin-Campbell	35
CAPÍTULO IV - TÉCNICAS UTILIZADAS NO PRESENTE TRABALHO ..	41
IV.1 - Introdução	41
IV.2 - Difração de raio-X: identificação de ligas de Heusler	42
IV.2.1 - Cálculo da intensidade integrada	43

IV.2.2 - Cálculo do parâmetro de rede	44
IV.3 - Magnetometria: medidas da temperatura crítica de magnetização (T_c)	45
IV.3.1 - O magnetômetro	46
IV.3.2 - Técnica de medida de T_c	46
IV.4 - Correlação Angular	47
IV.4.1 - Introdução	47
IV.4.2 - Correlação angular γ - γ não perturbada ..	48
IV.4.3 - Correlação angular perturbada (CAP) ...	52
IV.4.3.1 - Interações quadrupolares	53
IV.4.3.2 - Interações magnéticas	56
IV.4.3.2.1 - Sem aplicação de campo magnético ex terno sobre a amostra ferromagnética	57
IV.4.3.2.2 - Com aplicação de campo magnético ex terno sobre a amostra ferromagnética ...	58
IV.4.4 - Ajuste de $A_{22}(t)$ e obtenção do campo hí perfino magnético	61
IV.5 - Vantagens e limitações das técnicas de medida do campo hiperfino magnético	64
CAPÍTULO V - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	67
V.1 - Introdução	67
V.2 - Preparação de amostras	67
V.3 - Raio-X: determinação do parâmetro de rede para Co_2TiAl	71
V.3.1 - Medidas e resultados obtidos	71
V.4 - Descrição do núcleo radioativo de prova	75
V.5 - Determinação da temperatura crítica magnética (T_c)	77
V.6 - Determinação do campo hiperfino magnético	79

V.6.1 - Arranjos experimentais	81
V.6.2 - Medidas e resultados obtidos	88
CAPÍTULO VI - ANÁLISE, DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES	96
VI.1 - Análise dos resultados	96
VI.1.1 - Medidas de T_c	96
VI.1.2 - Medidas do campo hiperfino magnético ..	99
VI.2 - Discussão dos resultados	103
VI.3 - Conclusões	114
BIBLIOGRAFIA	120

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O magnetismo é um fenômeno conhecido desde a antiguidade¹, antes mesmo da era cristã, tendo-se notícia de que os chineses por volta de 2.500 aC, já conheciam a bússola. A construção e o uso da bússola foi o único interesse em magnetismo até que no século XVI W. GILBERT² descobriu que um ímã perde seu magnetismo quando aquecido a altas temperaturas. Maiores detalhes históricos podem ser encontrados na referência³.

Chamamos substâncias magnéticas aquelas que podem ser magnetizadas, em maior ou menor intensidade, por um campo magnético externo. Os vários tipos de magnetismo existentes são devidos à estrutura magnética das substâncias, ou seja, ao seu ordenamento magnético. Genericamente, podemos dizer que esta magnetização se origina do movimento orbital e do spin eletrônicos. Existem vários ordenamentos magnéticos, entre os quais se destacam o ferromagnetismo, o ferrimagnetismo e anti-ferromagnetismo, sendo que no ferromagnetismo, de especial interesse para este trabalho, os spins atômicos encontram-se alinhados, resultando em uma magnetização espontânea.

Inicialmente, o ferromagnetismo foi explicado pela teoria do campo molecular de WEISS⁴, um campo magnético interno. Embora esta teoria consiga explicar a variação da magnetização com a temperatura de um ferromagneto, ela não oferece uma origem física para o campo molecular. Somente com o advento da me

cânica quântica, HEISENBERG⁵ teve condições de sugerir a interação de troca como a origem do ferromagnetismo. Assim, o entendimento das propriedades magnéticas dos átomos livres tornou-se mais completo. Contudo, principalmente no caso dos metais, apesar dos mesmos princípios serem válidos, as interações magnéticas presentes no sistema de átomos magnéticos envolvem muitos corpos, sendo portanto um problema bastante complexo e pouco entendido.

O núcleo atômico é um sistema que possui características eletromagnéticas devido às distribuições de carga e de corrente elétrica nele existentes. O potencial nuclear eletromagnético fora do núcleo obedece à equação de Laplace, cuja solução pode ser colocada na forma de uma expansão em multipolos eletromagnéticos. Estes multipolos irão interagir com campos eletromagnéticos de fontes extranucleares, originando a interação hiperfina. Ao campo magnético gerado pelos elétrons, dá-se o nome de campo hiperfino magnético (CHM), o qual interage com o momento de dipolo magnético nuclear. A determinação do CHM se constitui em um dos objetivos deste trabalho.

As técnicas usualmente utilizadas no estudo do CHM são a ressonância nuclear magnética (RNM), que se baseia na absorção ressonante de rádio-frequência; o efeito Mössbauer, baseado na absorção ressonante de radiação gama e a correlação angular perturbada gama-gama (CAP), utilizada no presente trabalho e que se baseia na dependência angular de dois raios gama emitidos em cascata. Resumidamente, podemos dizer que se um núcleo é radioativo e decai emitindo radiações gama em cascata, a correlação angular gama-gama existente entre essas radiações fi

ca perturbada, devido à interação do CHM, quando existente, com o momento de dipolo magnético do núcleo radioativo. Assim, quando esse núcleo está inserido, por exemplo, em uma liga, a perturbação sentida pelo mesmo pode fornecer informações sobre sua vizinhança, ou seja, sobre a liga. Com o conhecimento dessa perturbação, podemos determinar a intensidade e o sinal do CHM. O CHM em determinado sítio está ligado à polarização de spin eletrônico nesse sítio, polarização esta, que por outro lado, contribui para o melhor conhecimento da origem das ordens magnéticas em sólidos. Portanto, as interações hiperfinas se constituem em uma ferramenta ideal na realização deste estudo, pois através das mesmas estudam-se a distribuição de momentos magnéticos ou cargas elétricas, de um ponto de vista microscópico.

Várias tem sido as tentativas de entender o comportamento do CHM em sólidos, e com esta intensão foram realizadas medidas do CHM em núcleos de diversas impurezas em matrizes de Fe, Co, Ni e Gd ⁵ e o comportamento sistemático do CHM é aproximadamente o mesmo para uma série de elementos, em matrizes totalmente diferentes, quanto à forma da curva do CHM versus o número atômico da impureza.

As ligas de Heusler são um importante meio para o estudo do CHM em sólidos. São compostos intermetálicos com estrutura cúbica bem determinada, onde as posições dos átomos são bem conhecidas. Geralmente são ferromagnéticas e apresentam ordenamento magnético, mesmo à temperatura ambiente, e mesmo quando os elementos que a constituem não são ordenados magneticamente. Estas ligas são compostos ternários do tipo X_2YZ , onde X é um metal nobre ou de transição (3d, 4d ou 5d) com a camada externa

quase cheia; Y é um metal de transição com a camada d externa menos completa do que para o átomo X e Z é um metal de transição da série sp.

Várias também tem sido as tentativas teóricas para interpretar o comportamento do CHM em sólidos. Em 1963 DANIEL e FRIEDEL⁷ fizeram um modelo, não específico para ligas de Heusler, o qual procura dar uma explicação teórica para os valores do CHM medidos em matrizes de Fe, Co, Ni e Gd. Este modelo, revisado por I.A. CAMPBELL⁸, concorda bem com os dados experimentais do CHM, obtidos para os núcleos Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I e Xe, diluídos em matriz de Fe.

As ligas de Heusler mais estudadas e para as quais existe uma razoável sistemática de medidas do CHM, não as do tipo X_2MnZ , sendo portanto destinados a esse tipo de liga, a maioria dos modelos teóricos existentes. Basicamente são três os modelos teóricos que tentam descrever o comportamento dos campos hiperfinos magnéticos no sítio da impureza não magnética, em ligas de Heusler: Modelo de Jena-Geldart, de Caroli-Blandin e o modelo de Blandin-Campbell.

O modelo de JENA-GELDART⁹ considera a liga como um meio magnético onde é inserida uma impureza não magnética e considera também uma polarização efetiva e homogênea dos elétrons de condução, a qual induz um campo hiperfino no sítio da impureza, e que se produz pela interação de troca s-d dos elétrons d ligados a átomos magnéticos da matriz com os elétrons de condução supostos de caráter s. Este modelo prevê um aumento do CHM com a densidade de elétrons de condução, n_0 .

O modelo de CAROLI-BLANDIN¹⁰ prevê campos hiperfinos magnéticos proporcionais à densidade de spin local, induzida pelos átomos de manganês próximos, tratados como impurezas diluídas (isoladas) em matriz com banda de condução tipo sp. Este modelo não prevê a contribuição do átomo não magnético para o CHM.

O modelo de BLANDIN-CAMPBELL¹¹ prevê campos hiperfinos magnéticos proporcionais à densidade de spin perturbado localmente pela blindagem do átomo não magnético, explicitando portanto, a contribuição do átomo de prova. Este modelo não define uma relação direta entre os CHM no sítio da impureza e a densidade de elétrons de condução, n_0 , embora valores calculados para campos típicos, mostrem a mesma tendência prevista por JENA-GELDART¹².

Atualmente os modelos teóricos mais aceitos¹³ para a descrição de campos hiperfinos magnéticos em sítios não magnéticos em ligas de Heusler ferromagnéticas, são o modelo de Jena-Geldart e o modelo de Blandin-Campbell, que supõem que as propriedades magnéticas dessas ligas são devidas primariamente às interações dos elétrons de condução tipo s com os elétrons d localizados.

No presente trabalho estudamos as ligas do tipo Co_2YZ ($Y = Ti, Zr; Z = Al, Ga, Sn$), para as quais não existe ainda uma boa sistemática de medidas e os modelos existentes parecem não ser adequados para descrever o CHM nesse tipo de composto. Na realidade os modelos existentes são feitos para as ligas do tipo X_2MnZ , porém as distâncias interatômicas entre os átomos magnéticos nestas ligas é da ordem de 4 \AA e nas ligas do tipo Co_2YZ é da ordem de $2,5 \text{ \AA}$, sugerindo nessas últimas, uma inte

ração direta entre os átomos magnéticos, e não através da banda de condução, como acontece nas ligas X_2MnZ .

As principais dificuldades na execução deste trabalho foram a obtenção das ligas, a diversidade encontrada na literatura para valores da temperatura crítica magnética (T_c) para uma mesma liga, fato este que nos levou à determinação de T_c das ligas por nós preparadas, e ainda a limitação do sistema de medidas de CAP. Esses itens são analisados com mais detalhes nos capítulos seguintes e acreditamos serem essas algumas das razões da lacuna até agora existente em medidas do CHM em ligas do tipo Co_2YZ .

CAPÍTULO II

LIGAS DE HEUSLER

II.1 - Introdução

A maioria dos minerais magnéticos que ocorrem na natureza apresentam o ferro como um dos seus constituintes e até o início do século, todos os materiais magnéticos sintéticos continham pelo menos um dos metais de transição ferromagnéticos, ferro, cobalto ou níquel.

Em 1903 F. HEUSLER¹⁴ concluiu ser possível preparar ligas que apresentavam ferromagnetismo acima da temperatura ambiente, mesmo constituídas de elementos não ferromagnéticos. A confecção das primeiras ligas, Cu_2MnAl e Cu_2MnSn despertou grande interesse devido à sua relação com as teorias gerais do magnetismo. Depois dessas, várias outras ligas de Heusler foram descobertas. Estudos posteriores das primeiras ligas demonstraram que as propriedades magnéticas das mesmas estavam relacionadas com a sua estrutura química¹⁵ e a ordem magnética dos átomos de manganês dentro de uma sub-rede cúbica¹⁶.

As ligas de Heusler são compostos intermetálicos que constituem um dos melhores exemplos de sistemas magnéticos relativamente diluídos. Essas ligas têm motivado inúmeros trabalhos teóricos e experimentais, buscando explicar o mecanismo que dá origem ao seu magnetismo e com isso propiciar um conhecimento mais geral dos fenômenos magnéticos.

Assim, o interesse em ligas de Heusler persiste, devi

do ao fato de que elas são compostos ternários, de estrutura bem definida, cujas propriedades magnéticas podem ser alteradas pela mudança do grau ou tipo de ordem química.

11.2 - Estrutura e ordem química nas ligas de Heusler

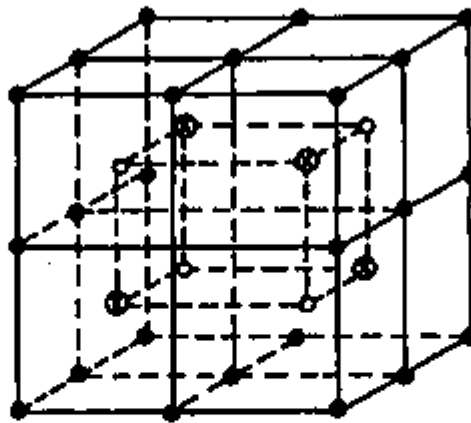
Desde a descoberta da primeira liga de Heusler várias tentativas foram feitas, mas sem muito sucesso, para a determinação da sua estrutura, por difração de raio-X. O trabalho definitivo para a determinação de sua estrutura foi realizado por BRADLEY e RODGERS¹⁵ em 1934. Estes autores estudaram a liga Cu_2MnAl , pela técnica de difração de raio-X e encontraram grandes dificuldades pelo fato de a diferença entre o fator de espalhamento do Cu ($Z = 29$) e Mn ($Z = 25$), ser muito pequena. Para contornarem essa dificuldade usaram fontes de raio-X com diversos tubos, como ferro, cobre e zinco, que tem comprimentos de onda diferentes, possibilitando dessa maneira a localização do Cu e do Mn. Concluíram que a estrutura da liga é melhor descrita em termos de quatro sub-redes fcc, (Fig. 1), interpenetrantes A, B, C e D, cujas coordenadas são:

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

Assim para a liga Cu_2MnAl tem-se o seguinte arranjo:

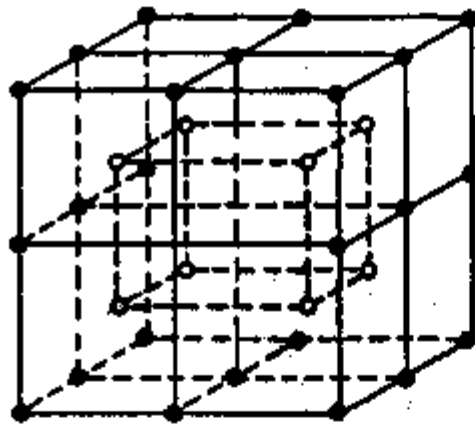
sítios A e C - átomos de Cu

sítio B - átomos de Mn



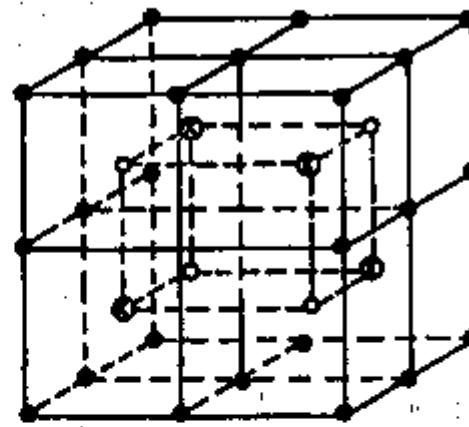
L2₁
X₂YZ

● X
⊙ Y
○ Z



B2
X₂YZ

● X
○ Y, Z



C1_b
XYZ

● X
⊙ Y
○ Z

FIGURA 1 - Arranjos típicos das ligas de Heusler.

sítio D - átomos de Al.

Inicialmente somente o raio-X foi empregado na determinação da estrutura dessas ligas, mas com a construção de reatores nucleares de alto fluxo, foi possível também o uso de difração de neutrons.

A utilidade do uso simultâneo das duas técnicas complementares, fica evidenciada ao se observar a liga Cu_2MnAl : pela técnica de difração de raio-X é difícil distinguir-se a posição do Cu ($Z = 29$) e Mn ($Z = 25$) pois como já foi dito, a diferença entre o fator de espalhamento desses átomos é muito pequena. Na difração de neutrons o espalhamento se dá no núcleo e o fator de espalhamento nuclear (análogo ao fator de espalhamento atômico no raio-X), para difração de neutrons¹⁷ é $b_{\text{Cu}} = 0,76$ e $b_{\text{Mn}} = -0,39$ que, como se vê, são bem diferentes.

A técnica de difração de neutrons pode ser usada para a determinação da estrutura magnética de uma liga e também do momento magnético localizado no átomo magnético na liga¹⁷, pois o neutron possui spin $1/2$ e momento magnético $1,9 \mu_N$. A interação desse momento com o momento magnético de um átomo produz um espalhamento magnético adicional ao espalhamento nuclear do neutron, que pode ser bem distinguido, usando-se procedimentos adequados.

Completando, as ligas de Heusler são definidas como compostos intermetálicos, cuja composição estequiométrica é X_2YZ , denominada pelo título L2₁ do Strukturbericht. Quando a estrutura da liga apresenta desordem aleatória envolvendo os átomos Y e Z, ela é conhecida cristalograficamente como do tipo

B2 (estequiometria X_2YZ). Se a liga é ordenada e um dos sítios A ou C ocupados pelos átomos X, estiver vazio, ela é do tipo $C1_b$ (estequiometria XYZ). A Figura 1 mostra os três arranjos típicos das ligas de Heusler.

Em geral tem-se a seguinte caracterização para os átomos constituintes das ligas de Heusler: X, metal nobre ou de transição (3d, 4d ou 5d), (Cu, Ni, Pd, Au, Co, etc); Y, metal de transição com a camada d externa menos completa do que para o átomo X, (Mn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, etc) e Z, metal do tipo s-p (In, Sn, Sb, Al, etc).

II.3 - Vantagens das ligas de Heusler sobre as ligas binárias, para o estudo do magnetismo

Como vimos, as ligas de Heusler têm uma estrutura cúbica bem definida. Quanto à ordem magnética, na sua maioria, elas são ferromagnéticas. Existem porém, algumas anti-ferromagnéticas como Pd_2MnIn e Ni_2MnAl e paramagnéticos como o $CoTiSb$. As ligas de Heusler apresentam diversas vantagens no estudo do CHM em relação às ligas binárias diluídas. Uma delas é que como as ligas de Heusler possuem três átomos diferentes em sua fórmula química, é possível estudarem-se as relações existentes entre as ordens química e magnética. Podem ainda ser realizadas diversas combinações, mesmo não estequiométricas, e estudar-se o efeito de diferentes átomos vizinhos no valor do CHM, em um determinado sítio.

Outra vantagem é saber-se exatamente a posição da ponta de prova em relação aos seus vizinhos. Ainda outra vantagem,

é poder obterem-se ligas de Heusler quaternárias¹³, nas quais o quarto elemento entra substitucionalmente em um dos sítios (sítio Z, por exemplo), de modo que a estequiometria da liga não seja rompida. Como exemplo tem-se a liga $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)$, $0 \leq x \leq 1$. O número de elétrons que são doados para a banda de condução pelo Al (grupo III-A da Tabela Periódica) e o Si (grupo IV-A), são 3 e 4 respectivamente¹³. Assim quando se varia o valor de x, a densidade de elétrons de condução (n_0) varia também e este é um parâmetro importante na descrição do CHM.

Inúmeros tem sido os trabalhos, teóricos e experimentais, que buscam obter a mais completa caracterização do comportamento magnético nestas ligas.

Do ponto de vista teórico podem-se observar basicamente três linhas: estudo de estrutura das ligas¹⁸; estudo da estimativa dos valores do CHM no sítio do átomo de prova^{9,10,11,19}; cálculo de estrutura eletrônica²⁰.

Do ponto de vista experimental existem trabalhos como: a) experiências com espalhamento de neutrons e difração de raio-X, realizadas por WEBSTER^{21,22,23}, que faz um estudo bastante completo de estrutura e caracterização magnética dessas ligas; b) medidas tradicionais de estado sólido, como efeito Hall, calor específico, condutividade térmica e resistividade elétrica e para estas últimas citamos os trabalhos das referências^{24,25,26}; c) estudo do comportamento dos campos hiperfinos, os quais tem sido realizados pelas técnicas de NMR, Mössbauer e CAP^{55,67,77,78}.

Para as ligas do tipo X_2MnZ tem-se vasta quantidade

de dados experimentais, incluindo medidas do CHM. Já para as ligas do tipo Co_2YZ não existe uma sistemática de medidas do CHM, existindo atualmente uma grande tendência de estudar-se este tipo de liga, pois isto virá contribuir positivamente para um melhor entendimento da origem do magnetismo em sólidos, pois como pode-se observar na Figura 1, a posição do Mn é bem diferente da posição do Co, nas ligas de Heusler. Os primeiros vizinhos do Mn são os elementos que ocupam o sítio X, e para as ligas baseadas em Co, os primeiros vizinhos do Co, são os elementos que ocupam os sítios Y e Z, da liga de Heusler.

CAPÍTULO III

CAMPO HIPERFINO MAGNÉTICO: ORIGEM E MODELOS TEÓRICOS
- BREVE RESUMO DA LITERATURA

III.1 - Introdução

Alguns núcleos atômicos, em seu estado fundamental e também em estados excitados, possuem momentos magnéticos que na presença de campo magnético, interagem com este e precessionam na direção do mesmo, com a precessão de Larmor. O campo magnético efetivo que o núcleo de um átomo sente, incorporado a um metal ou liga metálica magnéticos, é resultado da soma do campo local e do campo hiperfino magnético.

O estudo de campos hiperfinos magnéticos tem contribuído muito para o entendimento das interações magnéticas em sólidos. Vários trabalhos experimentais vem sendo realizados sistematicamente e várias teorias têm sido propostas e analisadas na tentativa de elucidar os mecanismos de origem dos campos hiperfinos magnéticos, induzidos por átomos magnéticos da rede, no sítio de um átomo não magnético.

Isto tem levado a diferentes aproximações sobre a origem destes campos, mas o que se observa é que várias dessas aproximações podem ser relacionadas. De acordo com estas, a origem dos campos hiperfinos magnéticos é explicada em termos da densidade de polarização dos elétrons de condução, sendo que a diferença nas abordagens se encontra na forma de explicar o mecanismo de polarização.

III.2 - A origem do campo hiperfino magnético

III.2.1 - A interação de troca

Como já foi visto, existem vários ordenamentos magnéticos, como o ferromagnetismo, o qual foi inicialmente explicado pelo campo molecular de WEISS⁴. Esta teoria, porém, não oferece uma origem física para o campo molecular.

Com o advento da mecânica quântica, HEISENBERG⁵ teve condições de sugerir as interações de troca como a origem do ferromagnetismo. Qualquer interação de troca tem um princípio puramente quântico e surge porque a função de onda de um número de partículas idênticas, tal como os elétrons, que obedecem à estatística de Fermi-Dirac, precisam ser antissimétricas com relação à troca de qualquer das duas partículas. O uso de funções de onda antissimétricas faz surgir no valor esperado da Hamiltoniana do sistema, um termo adicional chamado energia de troca ou integral de troca.

Calcular a integral de troca para um átomo simples é fácil, porém calculá-la para um sólido é bem mais complicado, porque envolve um número muito grande de elétrons. Assim para simplificar o cálculo da integral de troca em sólidos, foram levados em consideração somente alguns elétrons mais relevantes do composto. Então, na prática, podemos considerar apenas quatro interações de troca:

1) No grupo do ferro, por exemplo, o ferromagnetismo foi atribuído ao comportamento dos elétrons 3d. Verificou-se depois que a interação de troca direta entre os elétrons 3d não era de

magnitude suficiente para explicar a existência do ferromagnetismo.

2) Considerando outros elementos diferentes do Fe, vários autores então indicaram que a origem das propriedades magnéticas dos metais ferromagnéticos estava na interação de troca entre os elétrons localizados 3d ou 4f em diferentes ions. Esta idéia de interação de troca não pôde ser confirmada pelos cálculos de estrutura de bandas e medidas de superfície de Fermi, as quais indicam que os elétrons 3d estão nos metais de transição em bandas largas e podem ser considerados como elétrons itinerantes, e não localizados.

3) Considera-se ainda interação de super-troca, usada para descrever o acoplamento entre átomos magnéticos separados por átomos não magnéticos, sendo que a ligação entre os átomos magnéticos e não magnéticos são ligações não metálicas.

4) Finalmente considera-se a interação de troca itinerante, a qual é usada para descrever o acoplamento entre elétrons itinerantes, ou elétrons de valência.

Na realidade, a distinção entre elétron localizado e elétron itinerante não é bem definida em um sólido, e assim não são bem distintos os quatro tipos de interação de troca, podendo levar a erros pensar neles como quatro mecanismos independentes.

Foi mostrado por DIRAC²⁷, que em certas condições a interação de troca pode ser descrita adicionando um termo extra, H_{exch} , à energia do sistema. Este termo pode ser escrito da seguinte forma:

$$H_{\text{exch}} = -2 \sum_{i \neq j} J \cdot \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

onde J é a integral de troca, e \vec{S}_i e \vec{S}_j são operadores de spin dos átomos i e j ; os spins são considerados como localizados. No entanto, em metais, a consideração de spins localizados não pode ser feita e a descrição da origem das propriedades magnéticas torna-se mais difícil, sendo feita baseada no modelo de elétron coletivo ou itinerante, ou seja, elétrons que pertencem coletivamente a todos os átomos do cristal, tais como os elétrons de condução.

Contudo, o alinhamento dos spins devido às interações de troca é perturbado pela agitação térmica, sendo que acima da temperatura ou ponto de Curie (T_c), estas interações desaparecem de forma a não existir mais o ferromagnetismo, e a substância torna-se então paramagnética.

Para estudar as características magnéticas de uma substância, podemos fazer uso das interações hiperfinas, existentes entre o núcleo atômico e o meio no qual ele está inserido.

III.2.2 - O campo hiperfino magnético

Como o núcleo atômico é um sistema que possui características eletromagnéticas, devido à distribuição de carga e de corrente, os multipolos gerados, interagem com campos eletromagnéticos de fontes extranucleares, originando a interação hiperfina. No caso da interação hiperfina magnética, pode-se fazer um tratamento teórico considerando o campo magnético gerado pelos elétrons,

o qual é chamado de campo hiperfino magnético, interagindo com o momento de dipolo magnético nuclear (μ_I).

O campo hiperfino magnético (CHM) tem duas origens principais²⁸: o movimento orbital dos elétrons de camadas atômicas não completas e o spin eletrônico.

a) O movimento orbital dos elétrons de camadas atômicas não completas, é responsável por uma densidade de corrente eletrônica que gera um campo magnético clássico sobre o núcleo, chamado de campo magnético orbital (H_L). No caso de núcleos dos elementos do grupo do ferro, a ordem de grandeza desta contribuição é de 10 kGauss (o momento angular eletrônico orbital é atenuado em parte pelo campo cristalino), e nos núcleos de terras raras a contribuição chega a 10^3 kGauss (momento orbital não atenuado);

b) A contribuição do spin eletrônico está intimamente ligada às interações de troca existentes nas estruturas magnéticas e leva a uma energia de interação hiperfina que pode ser expressa na forma: $W = -\mu_I \cdot \vec{H}_S$, onde \vec{H}_S é um campo magnético aparente associado ao spin eletrônico. Podemos fazer duas subdivisões para classificar \vec{H}_S :

i) contribuição para H_S devido à polarização de spin dos elétrons quando estes estão fora do núcleo e que chamamos H_{DIP} . Parte desta contribuição deve-se aos elétrons 3d de íons vizinhos que geram um campo da ordem de 10 kGauss, mas que se anula em um sistema de simetria cúbica.

ii) contribuição para H_S causada pela interação de contato de Fermi, existente entre μ_I e a densidade de magnetização de spin eletrônico dentro do núcleo atômico, e que chamamos

H_{CF} . Um elétron s somente consegue interagir magneticamente com um núcleo através deste tipo de interação, gerando um campo de aproximadamente 10^2 kGauss. A interação de contato de Fermi (H_{CF}) pode ser subdividida em três tipos, a saber:

- dos elétrons s do caroço atômico (no grupo do ferro; elétrons $1s, 2s, 3s$)
- dos elétrons de valência tipo s da banda de condução (no grupo do ferro, elétrons $4s$)
- dos elétrons de valência pertencentes à camada magnética, mas que possuem características devido à hibridização $s-d$ na banda de condução de metais de transição (no grupo do ferro, elétrons $3d$).

Não é possível separar experimentalmente a contribuição devida à interação de contato de Fermi daquela devida à interação dipolar.

Como vimos acima, pode-se escrever que o campo hiperfino magnético é a soma das seguintes contribuições:

$$(\vec{CHM}) = \vec{H}_L + \vec{H}_{DIP} + \vec{H}_{CF}$$

Se for aplicado um campo magnético externo sobre a amostra magnética, o CHM terá uma terceira componente, que é o campo magnético local (H_{LOC}), da ordem de alguns kGauss. O campo magnético local é devido aos campos externo, de demagnetização, e de Lorentz

$$\vec{H}_{LOC} = \vec{H}_{EXT} + \vec{H}_{DEM} + \vec{H}_{LOR}$$

onde: H_{EXT} = campo externo aplicado

$$\vec{H}_{DEM} = -D \cdot \vec{M}$$

$$\vec{H}_{LOR} = 4\pi/3 \vec{M}'$$

O fator de demagnetização (D) depende apenas da forma geométrica da amostra e \vec{M} é a magnetização da amostra. No campo de Lorentz H_{LOR} , \vec{M}' é a magnetização em cada domínio. Se houver um só domínio, tem-se $\vec{M}' = \vec{M}$.

Assim, o campo magnético efetivo (H_{EF}) que o núcleo de um átomo sente, quando inserido em uma liga ou composto, é a soma das contribuições

$$\vec{H}_{EF} = \vec{H}_{LOC} + (CHM)$$

Desta maneira ve-se que a contribuição mais importante ao CHM atuante sobre núcleos de átomos não magnéticos incorporados em compostos magnéticos com simetria cúbica é a originada pela interação de contato de Fermi da banda de condução com o núcleo considerado. A medida experimental do CHM em tais núcleos é de fundamental importância na investigação das interações de troca e de seu papel na existência das ordens magnéticas em sólidos. Os tratamentos teóricos que descrevem esta questão envolvem vários parâmetros físicos, e a medida do CHM é um teste essencial para as diferentes versões teóricas.

III.3 - Principais modelos teóricos

Medidas do CHM em núcleos de diversas impurezas em matrizes de Fe, Co, Ni e Gd⁶, realizadas em diversas concentrações

e por diversos métodos, mostram para todas as matrizes, um comportamento semelhante do CHM versus o número atômico da impureza (a intensidade é que varia). Na Figura 2 mostramos os valores do CHM em núcleos de diversas impurezas em matriz de Fe. Nas medidas onde o sinal do campo não foi determinado (representada na figura por "o"), foi suposto um sinal, de acordo com as sistemáticas dos núcleos vizinhos. Para matrizes de Co e Ni a sistemática é semelhante.

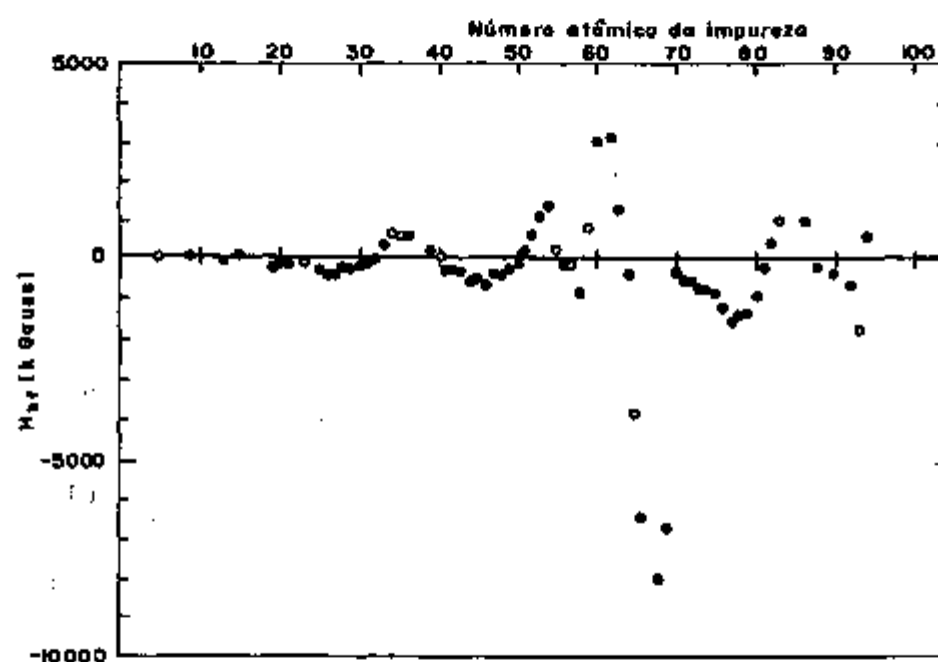


FIGURA 2 - Valores experimentais de CHM em impurezas de número atômico Z, em matriz de Fe.⁵

O modelo de DANIEL e FRIEDEL (1963)⁷, que será apresentado a seguir, procura dar uma explicação teórica aos valores do CHM medidos. Foi o primeiro modelo teórico (e não específico para ligas de Heusler), elaborado para descrever o CHM gerado pelos elétrons de condução sobre o núcleo de uma impureza não magnética, em uma matriz ferromagnética.

III.3.1 - O modelo de Daniel-Friedel

Supõe-se neste modelo, uma matriz ferromagnética con-
tendo impurezas não magnéticas e uma polarização efetiva e homo-
gênea dos elétrons de condução, produzida pela interação de tro-
ca s-d, dos elétrons d ligados a átomos magnéticos da matriz,
com os elétrons de condução, supostos de caráter s. Produz - se
assim, um deslocamento magnético relativo da base das duas semi-
bandas de condução (ver Figura 3), com spin paralelo e antipara-
lelo em relação ao spin dos elétrons d dos átomos magnéticos da
matriz, sendo o deslocamento $- \epsilon$ para a semi-banda paralela
(momentos magnéticos eletrônicos paralelos à magnetização) e
 $+ \epsilon$ para a semi-banda antiparalela. O nível de Fermi é o mesmo
para as duas semi-bandas. No sítio da impureza não magnética, a
interação dos elétrons de condução com a impureza é descrita co-
mo um problema de espalhamento de elétrons de Bloch por poten-
cial quadrado, dependente de spin. Contudo, devido ao desloca-
mento da base das duas semi-bandas de condução, a profundidade
do poço de potencial, sentida pelos elétrons de spin paralelo,
será menor do que aquela sentida pelos elétrons de spin antipa-
ralelo. Em outras palavras, o potencial, no sítio da impureza,
é mais atrativo para elétrons antiparalelos do que para elê-
trons paralelos.

Desta maneira, o modelo prevê para potenciais peque-
nos, no sítio da impureza (Z_1 pequenos), uma predominância dos
efeitos locais sobre os efeitos provindos da matriz e como con-
sequência, uma polarização efetiva negativa no núcleo da impure-
za não magnética e, por contato de Fermi, um CHM negativo (anti

paralelo à magnetização da matriz). Para potenciais relativamente grandes (Z_1 grandes), a dependência de spin dos efeitos de blindagem é suplantada pelos efeitos não locais, da polarização dos elétrons de condução na matriz por causa da maior abundância de elétrons do nível de Fermi com spin paralelo.

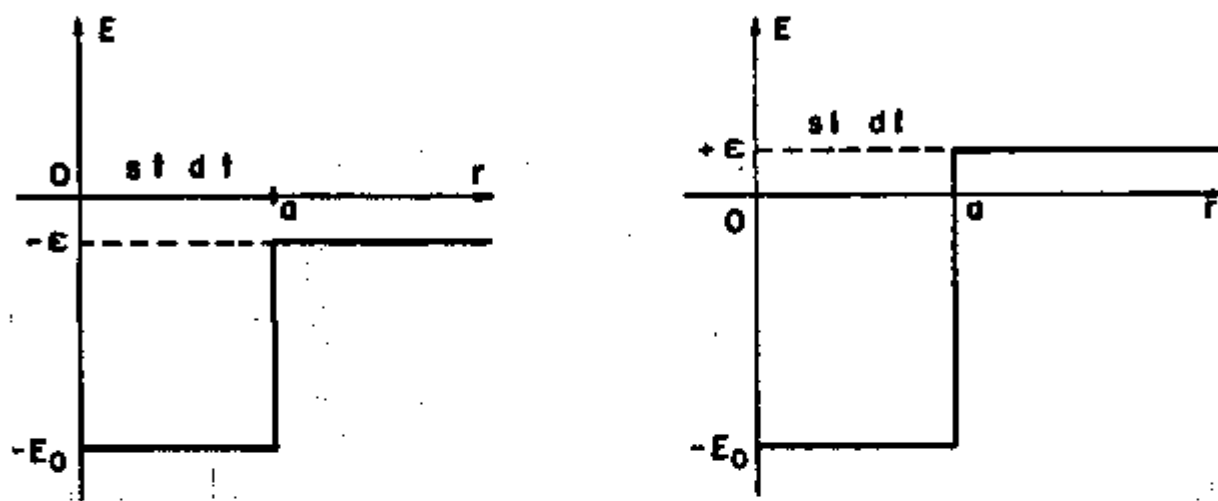


FIGURA 3 - Poços de potencial para elétrons de condução, onde $r = 0$ corresponde à posição da impureza: a) spins paralelos; b) spins antiparalelos.

Assim, podem ser identificados em resumo, dois efeitos competitivos. O primeiro, originário dos potenciais dependentes de spin no sítio da impureza, atraindo preferencialmente elétrons de spin antiparalelo e o segundo, originário da matriz, pela polarização parcial dos elétrons de condução. Para pequenos potenciais o primeiro efeito domina por seleção quase rigorosa de elétrons com spin antiparalelo e, para potenciais grandes, o segundo domina pela maior disponibilidade de elétrons com spin paralelo.

Para impurezas da série s-p em Fe, os potenciais são

sempre atrativos e a quantidade de elétrons de condução ou a densidade de elétrons de condução, atraída pela impureza, é determinada pela condição de blindagem. Por esta razão, alguns autores preferem falar em CHM atraídos pela impureza e não transferidos pela matriz, pois estes dependem muito mais dos efeitos locais gerados pela impureza do que daqueles da matriz.

Devido a várias simplificações e aproximações, como por exemplo, a polarização média espacial para os elétrons de condução ao invés de uma polarização local, funções de Bloch ao invés de funções exatas para os elétrons de condução, potenciais quadrados esféricos no sítio das impurezas ao invés de potenciais reais, etc, o modelo de Daniel e Friedel (D-F), apesar de rico em conteúdo de física, consegue apenas uma descrição qualitativa dos CHM sobre impurezas não magnéticas em ferro.

Como ponto de partida na análise quantitativa dos CHM, Daniel e Friedel tomaram a expressão do "Knight Shift", dada por:

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{8\pi}{3} X_A |\psi_F(o)|^2 \tag{1}$$

- onde: H = campo aplicado
- ΔH = campo induzido pelo sistema e que na situação microscópica é o CHM
- X_A = susceptibilidade de Pauli
- $|\psi_F(o)|^2$ = densidade de elétrons s no nível de Fermi no núcleo.

Usando-se o fator de "Knight", $\xi = |\psi_F(o)|^2 / |\psi_A(o)|^2$

e a definição de magnetização local,

$$\eta_A = HX_A$$

e também a constante de acoplamento hiperfino a_s , dada por:

$$a_s = \frac{16\pi}{3} g_N \mu_B |\psi_A(0)|^2$$

com: g_N = fator "g" nuclear

μ_B = magneton de Bohr

$|\psi_A(0)|^2$ = densidade de elétrons de valência no nú
cleo.

Substituindo-se em (1), obtemos para ΔH o seguinte:

$$\Delta H = \frac{a_s \xi}{2g_N \mu_B} \eta_A$$

onde $\eta_A = HX_A = \mu_B \delta_n$, sendo δ_n a polarização de spin. Esta expressão pode ser reduzida a:

$$H_{ef} = \frac{a_s}{2g_N} \frac{\delta_\rho(0)}{|\psi_A(0)|^2} = \frac{8\pi}{3} \mu_B \delta_\rho(0)$$

onde H_{ef} = campo efetivo

$\delta_\rho(0)$ = densidade de spin no núcleo.

A densidade $\delta_\rho(0)$ é criada pelos efeitos de polarização da matriz e efeitos de blindagem do potencial local da impureza.

III.3.2 - O modelo de D-F, revisto por I.A. Campbell

I.A. CAMPBELL⁸ verificou que para uma matriz de Fe de acordo com os parâmetros adotados por Daniel-Friedel, resulta para os elétrons de condução e para a carga de blindagem $Z_1 = 0$, uma polarização oposta em relação à da matriz. No modelo de (D-F) é suposto que a banda de condução contém um elétron s por átomo hospedeiro, decorrendo daí, tomarem $k_F a = 2$, sendo que esta relação fixa o valor do raio a (k_F é o vetor de Fermi, a é o raio atômico).

Campbell considerou, conforme A. NARATH²⁹, a partir da comparação do "Knight Shift" e da susceptibilidade de Pauli, uma densidade de elétrons de condução de caráter s bem menor que um elétron s por átomo como usado por (D-F). Para reduzir o caráter s por átomo de Fe, Campbell introduziu a hibridização s-d na banda de condução, conseguindo assim, uma descrição qualitativamente melhor que a original.

Mostramos na Figura 3 [da ref. 8], o valor experimental (pontos) dos campos hiperfinos para a série de impurezas s-p (5s-5p) (de Ag até Xe), na matriz de Fe e também os cálculos teóricos (curva contínua) correspondentes aos campos hiperfinos medidos.

O comportamento dos campos hiperfinos magnéticos num mesmo sítio da mesma matriz de Fe como função de Z_1 da impureza mostrado na Figura 4 é considerado prova de que a carga de blindagem contribui decisivamente para o sinal e o valor do campo hiperfino magnético sobre a impureza. No caso da matriz de Fe haveria a possibilidade de explicar o comportamento dos campos

hiperfinos magnéticos em função de Z_1 pela contribuição de outros mecanismos que não a blindagem, como por exemplo, a interação de troca direta ou a superposição de orbitais. No entanto, medidas dos campos hiperfinos magnéticos sobre as mesmas impurezas em ligas de Heusler, onde interação de troca direta é praticamente impossível, mostraram exatamente a mesma sistemática, o que é interpretado como prova de que a carga de blindagem é de fato, responsável pelo comportamento dos campos hiperfinos magnéticos sobre as impurezas sp.

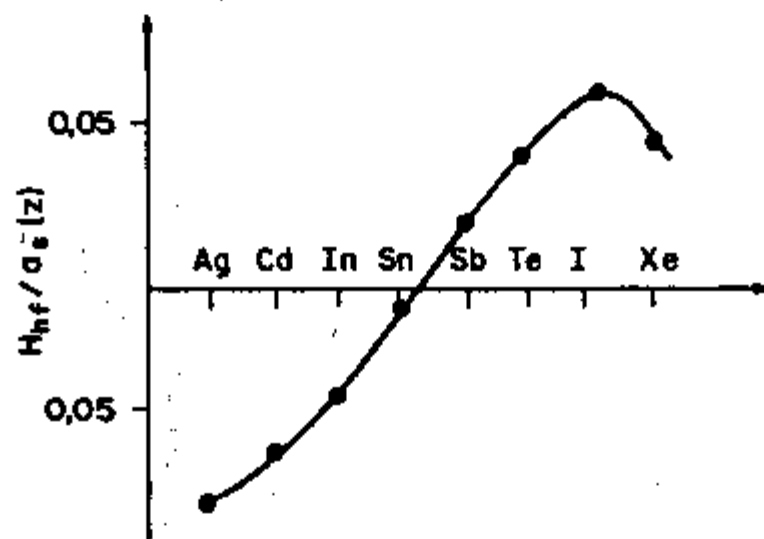


FIGURA 4 - Campos hiperfinos magnéticos para a série de impurezas sp numa matriz de Fe. $H_{hf} = CHM$ e $a_g(z) =$ constante de acoplamento hiperfino⁸.

III.3.3 - O modelo de D-F, adaptado para ligas de Heusler por Jena-Geldart

P. JENA e D.J.W. GELDART⁹ (J-G) adaptaram o modelo de Daniel e Friedel para as ligas de Heusler, considerando o comportamento análogo dos campos hiperfinos magnéticos sobre impu

rezas não magnéticas (elemento sp) em ligas de Heusler e em matriz de Ferro. Consideraram então as ligas de Heusler tipo X_2MnZ como matrizes ferromagnéticas constituídas basicamente pelos átomos de Mn e elétron de condução, contendo como impurezas todos os demais elementos constituintes.

De modo análogo ao do Ferro, são definidas uma polarização (homogênea) média efetiva dos elétrons de condução, potenciais quadrados dependentes de spin no sítio das impurezas não magnéticas e funções de Bloch para descrever os elétrons de condução.

Assim, o campo hiperfino num sítio não magnético previsto por (J-G) é expresso de forma análoga a de (D-F) como:

$$H = - \frac{8\pi}{3} \mu_B \alpha^2 P(o)$$

onde $\alpha^2 P(o)$ representa a densidade local de spin no núcleo da impureza e separadamente, temos que α^2 é o fator de amplificação de Bloch calculado para cada sítio X e Z por ortogonalização de uma única onda para orbitais atômicos; $P(o)$ é a polarização de spin local dada por:

$$P(o) = n\uparrow(o) - n\downarrow(o)$$

onde $n\uparrow(o)$ e $n\downarrow(o)$ são a densidade de elétrons com spin "up" e spin "down" respectivamente, na origem do sistema de coordenadas. $P(o)$ é calculada numericamente usando resultados padrões para ondas planas e potenciais quadrados.

O cálculo de $P(o)$ é realizado supondo que os elétrons

de condução formam uma banda de elétrons livres a qual é desdobrada em spin "up" e "down" pelos momentos magnéticos, decorrendo daí, uma densidade de elétrons de condução n_0 , no núcleo de prova.

O modelo prevê então, para as ligas X_2MnZ , que os campos hiperfinos no sítio da impureza Z, por exemplo o Sn na liga de Heusler, aumentam (tornam-se mais positivos), com o aumento da densidade de elétrons de condução.

Geralmente o campo hiperfino magnético tende a aumentar com dois fatores:

a) com a valência V, do ion não magnético, como por exemplo: $V = 1$ para o Cu (sítio X) corresponde a um $H_{hf} = -175$ kGauss e $V = 4$ para o Sn (sítio Y), a um $H_{hf} = +200$ kGauss.

b) com o aumento da densidade média, $k_F^3 / 3\pi^2$, dos elétrons de condução n, como

$$k_F = \frac{1}{a} (48 \pi^2 n)$$

onde a é o parâmetro de rede; n é o número médio de elétrons de condução por átomo Z, podendo ser expresso por³⁰:

$$n = \frac{1}{4} [2(L_X - 2N_{\downarrow X} + \mu_X) + (L_{Mn} - 2N_{\downarrow Mn} + \mu_{Mn}) + N_Z]$$

onde L_i ($i = X, Mn$) é o número de elétrons de condução da camada externa, $N_{\downarrow i}$ é o número de elétrons externos com spin "down", N_Z é o número de elétrons de condução do elemento Z e μ_X e μ_{Mn} são o momento magnético do átomo X e do Mn, respectivamente, em unidades de magnetons de Bohr.

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

$$n_0 = \frac{k_F^3}{3\pi^2} = \frac{16}{a^3} n$$

ou seja,

$$n_0 = \frac{4}{a^3} [2(L_X - 2N_{\uparrow X} + \mu_X) + (L_{Mn} - 2N_{\uparrow Mn} + \mu_{Mn}) + N_Z]$$

Essa densidade n_0 é um fator importante na determinação da magnitude do campo hiperfino magnético.

Os valores obtidos pelo modelo J-G para os campos hiperfinos magnéticos no sítio Z (elemento sp) na liga de Heusler X_2MnZ estão de acordo com os obtidos pelo modelo (D-F) revisado por I.A. Campbell, indicando haver um cruzamento dos campos negativos para os campos positivos quando o elemento Z se encontra no meio da série sp, da mesma maneira que no caso de impurezas sp em ligas de Fe e Ni.

Tanto o modelo original de (D-F) como o modelo revisado por I.A. Campbell como também este último, falham de certa forma ao considerarem a matriz como meio homogêneo. Esta falha poderia não ser tão acentuada no caso de matrizes de ferro, cobalto e níquel, porém nas ligas de Heusler, onde existe a possibilidade de colocar um mesmo átomo de prova em sítios diferentes, a falha é logo observada. Assim surgiram novos modelos baseados em oscilações de spin, geradas por interação RKKY ou FRIEDEL-ANDERSON^{84, 85}.

III.3.4 - O modelo de Caroli-Blandin

Nesta aproximação¹⁰, os autores focalizaram as ligas do tipo Cu_2MnZ sobre o núcleo de cobre calculando também as temperaturas de Curie. Eles aplicaram a teoria de Friedel-Anderson para explicar a origem dos CHM em ligas de Heusler. O ponto de vista é que os átomos de Mn representam impurezas magnéticas isoladas numa matriz não magnética constituída basicamente pelos elementos X e Z. Para determinar o vetor de onda no nível de Fermi k_F , o número médio n de elétrons de condução por átomo deve ser estimado, pois

$$k_F = (3\pi^2 \frac{n}{\Omega_0})^{1/3}$$

onde $\Omega_0 = a^3/16$ é o volume atômico, com $a =$ parâmetro de rede. A interação dos elétrons de condução com a impureza magnética (Mn), é descrita pelo espalhamento ressonante de elétrons itinerantes por potencial dependente de spin no sítio do Mn. As ressonâncias não são insignificantes. A condição de blindagem dos átomos de Mn (impurezas) é dada pela soma de Friedel:

$$Z = \frac{1}{\pi} \sum_{\ell} (2e + 1) (\phi_{\ell}^{+} + \phi_{\ell}^{-})$$

onde Z representa a carga em unidade de elétrons e ϕ_{ℓ}^{\pm} representa o deslocamento de fase para elétrons com momento angular orbital $\ell = 2$ e spin (+) ou (-). A variação da densidade de elétrons (oscilações de Friedel) com spin $\sigma = \pm$ em volta da impureza é descrita assintoticamente por:

$$\Delta\rho_{\sigma}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} -5 \frac{k_F^2}{4\pi^2} \text{sen } \phi_2^{\sigma} \frac{\cos(2k_F r + \phi_2^{\sigma})}{(k_F r)^3}$$

que é uma função oscilante centrada no átomo de Mn. A polarização da banda de condução é definida como

$$n(r) = \Delta\rho_{+}(r) - \Delta\rho_{-}(r)$$

Como o nível d do Mn para spin (+) está cheio, somente o espalhamento ressonante de elétrons com spin (-) é importante. Por isso a polarização na banda de condução é dada por

$$n(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{5k_F^2}{4\pi^2} \text{sen } \phi^{-} \frac{\cos(2k_F r + \phi^{-})}{(k_F r)^3}$$

A interação hiperfina magnética produzida por um átomo de Mn sobre o núcleo de um átomo A, situado a uma distância d, é definida como:

$$\langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{16\pi}{6} \mu_B \gamma \mathcal{K} \langle |\psi(0)|^2 \rangle_F \Omega_0 I_Z n(d)$$

onde I_Z é a componente Z do spin nuclear do átomo A, $\Omega_0 \langle |\psi(0)|^2 \rangle_F$ é o valor da densidade de elétrons no nível de Fermi no núcleo A do metal puro e γ é fator giromagnético.

Definindo o campo efetivo, devido a um átomo de Mn a distância d como

$$H_{ef} = \frac{8\pi}{3} \mu_B \langle |\psi(0)|^2 \rangle_F \Omega_0 n(d) ,$$

ou definindo a densidade de spin como

$$\delta_{\rho}(d) = \langle |\psi(o)|^2 \rangle_F \Omega_0 n(d) ,$$

que é diferente da que se obteve no modelo (D-F) porque depende da distância d , então:

$$H_{ef} = \frac{8\pi}{3} \mu_B \delta_{\rho}(d)$$

e

$$\langle \mathcal{H} \rangle = - \pi \gamma H_{ef} I_z$$

Usando o parâmetro de acoplamento hiperfino, dado por:

$$a_s = \frac{16}{3} \pi g_N \mu_B \langle |\psi(o)|^2 \rangle$$

onde $g_N = \mu_N/I$, é o fator "g_N" nuclear de A e $\langle |\psi(o)|^2 \rangle$ é a densidade de elétrons no núcleo do átomo livre (que de acordo com Caroli-Blandin, não deve ser muito diferente daquela verificada na liga), e também o fator de "Knight" dado por:

$$\xi = \frac{\langle |\psi(o)|^2 \rangle_F \text{ (núcleo A no metal)}}{\langle |\psi(o)|^2 \rangle \text{ (átomo livre)}}$$

obtem-se:

$$H_{ef} = \frac{\xi}{2g_N} a_s \Omega_0 n(d)$$

Com esta expressão foi possível o cálculo qualitativo para os CHM sobre átomos não magnéticos do sítio X e para átomos não magnéticos do sítio Z, conhecidos na época. Os resultados calculados para os átomos X são bons, mas para os átomos Z não concordam com os valores experimentais.

A expressão obtida por Caroli-Blandin para o CHM sobre átomos não magnéticos, não inclui explicitamente qualquer fator que dependa do átomo não magnético. Foi admitido que os CHM no sítio dos átomos não magnéticos são criados predominantemente pelos átomos de Mn, através do mecanismo de polarização do spin dos elétrons de condução e que os átomos ocupantes dos sítios X e Z, sendo da matriz, não poderiam representar impurezas.

Após a publicação dos primeiros dados experimentais de CHM sobre impurezas sp não magnéticas, incorporadas à liga de Heusler Pd_2MnSn (Sb), C.C.M. CAMPBELL¹¹ mostrou que as cargas de blindagem dos átomos Z da liga ou impurezas Z exercem papel decisivo na determinação do sinal e do valor dos CHM no sítio Z. Com isto ficou claro que, no caso do sítio Z, algo fundamental devia estar ausente no modelo de Caroli-Blandin, e na medida que novos dados eram publicados, esta deficiência mais se evidenciava. O modelo de (D-F) tem a vantagem de incluir os efeitos de blindagem explicitamente mas falha ao prever CHM independentes do sítio.

O fato do modelo Caroli-Blandin reproduzir bem os valores experimentais para átomos dos sítios X e discordar completamente no caso dos átomos Z, foi atribuído por muitos pesquisadores à diferença de número de elétrons. A idéia que se desen

volveu a seguir foi a de calcular uma matriz constituída de átomos médios (hipotéticos) e de olhar todos os átomos reais da liga de Heusler como impurezas, com uma carga de blindagem igual à diferença entre o seu número de elétrons e o do átomo médio.

III.3.5 - O modelo de Blandin-Campbell

O modelo de BLANDIN-CAMPBELL¹¹ (B-C) foi desenvolvido para CHM em ligas de Heusler (tipo X_2YZ), as quais são vistas como matrizes contendo duas impurezas. Uma das impurezas é não magnética, constituída de átomos Z e a outra, magnética, constituída de átomos Y, ou seja, Mn basicamente. O tratamento teórico é feito considerando pares isolados de impurezas sp e Mn. Supondo a impureza não magnética na origem do sistema de coordenadas e a impureza magnética numa posição dada por R, os autores trataram a interação dos elétrons de condução com o par de impurezas através de um poço de potencial independente do spin no sítio da impureza não magnética e através de potencial dependente de spin, no sítio da impureza magnética. O problema é equacionado em termos de um modelo RKKY estendido, onde o Mn interage com os elétrons de condução fortemente perturbados pela blindagem de carga da impureza Z. O poço de potencial, definido por $V_0(r)$, onde $V(r) = 0$ para $r > r_0$ (r_0 é o raio do poço potencial), introduz, nas funções de onda parciais dos elétrons de condução (livres), deslocamento de fase δ_l , que é calculado de forma exata.

O efeito sobre os elétrons de condução, produzido pelo potencial dependente de spin do Mn, situado a uma distância

R_0 da origem, é calculado com aproximação de Born através de uma interação de troca s-d efetiva:

$$W = J \delta^3(\vec{r} - \vec{R}_0) \vec{s} \cdot \vec{S}$$

A densidade total de spin, obtida no sítio do átomo Y, origem do sistema de referência, é dado por:

$$\begin{aligned} \delta \rho_{R_0}(r=0) &= \int_0^{k_F} (\rho_K^+ + \rho_K^-) dK = \\ &= \frac{4\epsilon}{\pi} \int_0^{k_F} |\psi_K(0)|^2 \sin(2KR_0 + 2\delta_0) K dK \end{aligned} \quad (2)$$

Esta expressão representa a polarização de spin de RKKY em um meio fortemente perturbado e se reduz à expressão usual, quando o potencial de blindagem da impureza não magnética, $V(r)$, é nulo. Somente ondas s são efetivas para contribuição dos CHM. Blaudin e Campbell fazem uma expansão em potências de R_0^{-1} e tomam apenas o primeiro termo que é integrado por partes. O valor de k_F é fixado, considerando um número médio de elétrons por átomo, e a carga de blindagem efetiva do átomo Z é tomada como a diferença em relação a esta média. O resultado para a polarização é:

$$\delta \rho_{R_0}(r=0) = -\frac{k_F}{2\pi^2} J \Omega_0 \langle S_Z \rangle |\psi_{k_F}(0)|^2 \frac{\cos(2k_F R_0 + 2\delta_0^F)}{R_0^3}$$

O valor desta função polarização de spin para uma distância

cia fixa R_0 , a partir da posição da impureza magnética, oscila em função do defasamento $2\delta_0^F$, cujo valor cresce continuamente ao longo de uma série de elementos sp, a partir de zero, nas proximidades dos metais nobres, até 2π , nos gases nobres.

O CHM (H_{ef}) é definido como resultante da polarização e densidade de elétrons s no núcleo do átomo Z , ou seja, é proporcional à soma dos termos correspondentes a todos os vizinhos magnéticos.

$$H_{ef} = \frac{8\pi}{3} \mu_B \sum_i \left(\delta \rho_{R_0} \right)_i \quad (r=0) \quad (3)$$

Esta expressão envolve duas incógnitas, a polarização e a densidade de elétrons s , assim recorre-se como nos outros modelos, ao valor experimental do "Knight Shift" em uma matriz não magnética semelhante, que é proporcional apenas à densidade de elétrons s ,

$$K = \frac{8\pi}{3} \mu_B^2 \left(\frac{2k_F}{\pi} \right) |\psi_{k_F}(0)|^2$$

Usando-se a expressão da polarização (2) e a expressão de "Knight Shift", o CHM fica:

$$H_{ef} \approx - \frac{J \Omega_0 K}{8\pi \mu_B} \left[\sum_i \langle S_z(R_0^i) \rangle \frac{\cos(2k_F R_0^i + 2\delta_0^F)}{(R_0^i)^3} \right] \quad (4)$$

Mais tarde, I.A. CAMPBELL e A. BLANDIN^{3,2} introduziram uma correção de fase $\eta(r)$, devido a efeitos pré-assintóticos, ficando a expressão para o campo hiperfino magnético sobre o i -ésimo átomo

da série sp devido à presença de um átomo de Mn a uma distância R_0 , dado pela expressão:

$$H_{ef} \approx - \frac{J \Omega_0 K}{8\pi \mu_B} \sum_1 \langle S_z(R_0^i) \rangle \frac{\cos(2k_F R_0^i + 2\delta_0^F + \eta(r))}{(R_0^i)^3}$$

onde $2\delta_0^F = Z_{ef}/4$ e usualmente para segundos vizinhos ($2nn$), $\eta(r) = \pi/2$. JENA e GELDART¹⁰, sugerem uma dependência radial no fator assintótico, de modo que $\eta(r) = C/k_F r$, C é encontrado normalizando η a $\pi/2$ para a distância Sn-Mn de cada rede.

A necessidade de introduzir $\eta(r)$ surgiu porque a expressão (4), dada para o CHM, no seu limite assintótico onde a carga de blindagem tende a zero, dá como resultado um campo hiperfino magnético positivo nos primeiros vizinhos do átomo magnético de transição, contrariando os valores negativos observados experimentalmente, como citados por exemplo, por CAMPBELL e BLANDIN¹². A inconsistência reside no fato de se usar a solução assintótica da interação RKKY para pequenas distâncias.

Para comparar explicitamente os resultados obtidos pela expressão (4), com os resultados experimentais nas ligas de Heusler, são assumidas as aproximações usuais do modelo RKKY, isto é, k_F fixo, número médio total de elétrons por átomo e carga efetiva no sítio Y, dada pela diferença relativa a esta média, que são as aproximações usuais do modelo RKKY. Devido a isto, Blandin e Campbell normalizaram a função teórica para 300 k Oe, no Sb, como impureza substituindo o In na liga de Heusler Cu_2MnIn .

Os valores calculados mostram o mesmo comportamento

geral dos resultados experimentais, com dependência oscilante do campo hiperfino magnético com a carga de blindagem efetiva.

Para diferentes ligas de Heusler, a fase e a amplitude de oscilação variam, mas a forma senoidal é mantida constante, o que significa dizer, que o modelo prediz essencialmente a forma geral dos resultados. Observa-se que embora partindo de hipóteses físicas totalmente diferentes, os resultados finais do modelo (B-C) são muito semelhantes aos do modelo de (D-F) (vide JENA-GELDART^{9,33}).

O modelo (B-C) tem a vantagem em relação ao de Caroli-Blandin, de introduzir explicitamente o deslocamento de fase δ_0^F devido a impureza magnética e de tratar de forma detalhada a contribuição dos átomos magnéticos para o campo hiperfino magnético.

No modelo de (B-C) esta contribuição não é tratada através de uma polarização média dos elétrons de condução, uma vez que nada sobre esta polarização é observado nos sítios magnéticos. Nos sítios não magnéticos a polarização só depende dos efeitos de longo alcance do potencial dependente de spin, enquanto a polarização média total dos elétrons de condução depende também do efeito de troca sobre a polarização medida no sítio magnético.

O modelo de (B-C) consegue delinear a forma geral (qualitativa) do comportamento dos campos hiperfinos magnéticos sobre impurezas sp em ligas de Heusler. Embora os dados dos campos hiperfinos sejam consistentes com uma polarização dos elétrons de condução causada por troca efetiva J_{s-d} no sítio de um

metal de transição, o modelo tem algumas limitações e entre elas podemos citar, por exemplo, o fato de ser mantido um número relativamente grande de parâmetros livres (valores de K , k_F , J e Z_{ef}) o que implica admitir um erro de 50%⁶⁷ na estimativa de Z_{ef} e k_F .

CAPÍTULO IV

TÉCNICAS UTILIZADAS NO PRESENTE TRABALHO

IV.1 - Introdução

Diversas técnicas podem ser utilizadas no estudo das propriedades das ligas de Heusler. Destas, as mais comumente utilizadas são: Difração de raio-X^{22,34}, difração de elétrons^{35,36} e de neutrons^{22,34}, que de modo complementar, determinam a estrutura cristalina e os parâmetros da rede. A difração de neutrons pode também determinar a estrutura magnética. Outra técnica usada é a magnetometria, com a qual podemos determinar parâmetros^{34,35,36}, como susceptibilidade magnética e a magnetização da amostra; ainda podemos citar o estudo das propriedades eletrônicas e em especial as medidas de resistividade elétrica. Além destas, as ligas de Heusler tem sido estudadas por técnicas microscópicas como medida de ressonância nuclear magnética (RNM), ressonância nuclear de quadrupolo elétrico (RNQ), efeito Mössbauer (EM) e medidas de correlação angular perturbada (CAP), para a determinação dos campos hiperfinos magnéticos e dos gradientes de campo elétrico, atuando nos núcleos que compõem as ligas.

A primeira das fases do presente trabalho, constitui-se na confecção da liga e na sua caracterização. Esta foi realizada através da técnica de difração de raio-X. Em seguida, visando conhecerem-se as temperaturas em que devem ser efetuadas as medidas de campo hiperfino magnético da liga e também visan

do uma interpretação mais adequada do CHM obtido, medimos os valores da temperatura magnética de Curie (T_C) usando a técnica de magnetização. A última fase consiste na medida do CHM, via correlação angular perturbada (CAP).

Foram, então, três as técnicas de medidas usadas neste trabalho: difração de raio-X, magnetometria e correlação angular perturbada, descritas resumidamente a seguir.

IV.2 - Difração de Raio-X: identificação de ligas de Heusler

Esta técnica foi utilizada somente no estudo da liga Co_2TiAl , pelos seguintes motivos: a referida liga foi a primeira preparada por nós e, porque não se encontram na literatura detalhes sobre o método de obtenção de ligas de Heusler; para esta liga não existe ficha da ASTM (American Society for Testing of Materials). Além disso as nossas ligas contêm o Hf radioativo, de modo que o composto final não pode ser analisado por raio-X.

Assim, optamos por fazer um estudo bastante detalhado do Co_2TiAl (confeccionamos cerca de 20 amostras) e assim determinamos um método geral de preparação de ligas de Heusler contendo Co. O método assim estabelecido foi utilizado na preparação das outras ligas, com pequenas alterações, porém estas foram confeccionadas, já contendo o elemento radioativo. Para confirmar se a amostra é cúbica ou não, mediu-se a interação quadrupolar por CAP (ver capítulo V), na região paramagnética ($T > T_C$).

Na determinação do parâmetro de rede, usaram-se dois

métodos^{37,38}: o difratométrico e o de Debye-Scherrer. O método difratométrico contínuo, fornece quase que de imediato, o difratograma da amostra em estudo e assim podemos ter uma informação pronta sobre o parâmetro de rede, porém com pouca precisão. Este método pode dar boas informações sobre a intensidade do feixe difratado, quando usamos variação gradual do detector. No método de Debye-Scherrer, o feixe difratado impressiona diretamente um filme fotográfico e apesar de produzir informações num tempo mais demorado que o método anterior, determina mais precisamente o ângulo de difração, fornecendo portanto possibilidade de obter-se o parâmetro de rede, também com maior precisão, que o difratométrico.

IV.2.1 - Cálculo da intensidade integrada

A intensidade integrada (I) de cada reflexão é proporcional ao quadrado do módulo do fator de estrutura $F(h,k,l)$, onde h, k e l são os índices de Müller; é proporcional também ao fator de multiplicidade (M) e ainda aos fatores de Lorentz (L) e ao de polarização (P). A absorção e a temperatura não são levadas em consideração aqui, por ser desprezível no âmbito deste trabalho. Então, podemos escrever que:

$$I \propto |F|^2 L P M \quad (5)$$

M = fator de multiplicidade, que é o número de planos de uma família, com mesmo espaçamento (d), entre eles.

L P = fator de Lorentz e polarização, que no caso de amostra cilíndrica é dado por:

$$(1 + \cos^2 2\theta) / \sin^2 \theta \cos \theta, \text{ tabelados na ref. 41.}$$

F (h,k,l) = fator de estrutura, o qual é dado em função do fator de espalhamento atômico (f).

Para uma liga de Heusler X_2YZ ordenada, o fator de estrutura (detalhes na ref. 40), é dado por:

$$F(111) = 4 [f_Y - f_Z]$$

$$F(200) = 4[2f_X - (f_Y + f_Z)] \quad (6)$$

$$F(220) = 4[2f_X + (f_Y + f_Z)]$$

onde f_X , f_Y e f_Z são os fatores de espalhamento atômico, respectivamente para os átomos X, Y e Z, cujos valores são tabelados (ref. 41).

IV.2.2 - Cálculo do parâmetro de rede

Para ambos os métodos (difratométrico e Debye - Scherrer) na determinação do parâmetro de rede, inicia-se fazendo a leitura dos ângulos em que se encontram as linhas difratadas. Assim, determina-se primeiro o espaçamento interplanar (d), conhecendo-se também o comprimento de onda do raio-X incidente e utilizando-se a relação (lei de Bragg):

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

A seguir, usa-se a relação:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2 \quad (8)$$

e determina-se o parâmetro de rede "a". Para a determinação de "a" tem-se que escolher os h, k, l convenientes, e isto é possível, sabendo-se que $N = (h^2 + k^2 + l^2)$ é sempre inteiro e $\lambda^2/4a^2$ é constante para cada λ .

Com os parâmetros determinados, neste caso, para (111), (200) e (220), usando-se o método de NELSON-RILEY³⁸, constrói-se o gráfico de $1/2 ((\cos^2 \theta / \sin \theta) + (\cos \theta / \theta))$ versus a (Å) e obtém-se o valor final de "a", por extrapolação³⁹.

Os valores de $1/2 ((\cos^2 \theta / \sin \theta) + (\cos \theta / \theta))$ são tabelados, e podem ser encontrados na ref. 41.

IV.3 - Magnetometria: medidas da temperatura crítica de magnetização (T_c)

Como já foi dito, existem na literatura, vários valores de T_c para as ligas em estudo neste trabalho, possivelmente por não haver um método padronizado para a obtenção dessas ligas. Assim, torna-se necessária a determinação de T_c da liga confeccionada, pois esse parâmetro, aliado ao conhecimento da curva da magnetização versus temperatura, possibilita a extrapolação do CHM medido para a temperatura zero Kelvin. Outra vantagem fornecida pela medida de T_c é a identificação de outras fases magnéticas eventualmente presentes na amostra. Portanto, as medidas de T_c são úteis, tanto para a caracterização da

amostra, como para uma interpretação mais conveniente do CHM.

IV.3.1 - O magnetômetro

É empregado o magnetômetro de amostra vibrante⁴², o qual é baseado no princípio da indução. A amostra a ser estudada é posta a vibrar entre bobinas convenientemente dispostas, as quais sentem o campo oscilante de um dipolo magnético, o qual causa uma variação periódica de fluxo magnético. O pequeno sinal de força eletro-motriz induzindo nas bobinas mencionadas (- 10 a 500 μ V), é, entre outros fatores, proporcional à magnetização da amostra vibrante e portanto, é utilizada para sua medição. A aplicação de campo e temperatura permite então o domínio completo da magnetização em função dessas variáveis. O sinal que provém das bobinas coletoras é analisado eletronicamente por um amplificador sensível à fase (lock-in), apropriados para sinais AC pequenos e diluídos em ruídos.

IV.3.2 - Técnica de medida de T_c

A técnica usualmente empregada para a determinação de temperaturas críticas, na região de transição ferro-paramagnética, é extremamente trabalhosa. Constroem-se várias curvas da magnetização versus temperatura, para vários campos magnéticos aplicados (H). A extrapolação destas várias curvas para $M(H=0) \times T$, leva à curva de Brillouin e extrapolando-se por sua vez esta curva para $M(H=0)=0$, determina-se T_c . Há vários modos de proceder nesta última extrapolação e isto pode ser visto com

clareza na referência 43.

Na determinação das temperaturas críticas das ligas Co_2YZ , empregou-se uma técnica diversa da descrita anteriormente. Faz-se toda a medida de M versus T no campo remanente de um eletroímã e neste caso seu valor é de aproximadamente 100 Gauss. Supõe-se neste caso, que as curvas $M(H=0) \times T$ e $M(H=100 \text{ Gauss}) \times T$ coincidem, na região próxima a T_c . Esta técnica não permite a obtenção da curva de Brillouin, pois o baixo campo aplicado na amostra é expelido pelo campo desmagnetizante da mesma. Assim, somente para valores baixos da magnetização (M), o campo aplicado (H) penetra na amostra, e desta maneira podemos construir o final da curva de Brillouin, próximo a T_c .

Pela teoria do campo médio, M se aproxima da temperatura crítica T_c , com um coeficiente crítico $\beta = 1/2$ e por esta razão podemos linearizar os dados experimentais, construindo a curva $M^2 \times T$. A reta que é extrapolada para $M^2 = 0$ determina T_c .

A concordância quanto às duas técnicas aqui descritas para a determinação da temperatura crítica é excelente.

IV.4 - Correlação angular

IV.4.1 - Introdução

O fato da teoria de correlação e distribuição angulares estar baseada nos princípios gerais de simetria de rotação e reflexão, que conduz respectivamente à conservação do momento angular e da paridade, torna esta técnica um dos métodos mais importantes em espectroscopia nuclear, pois as informações assim

obtidas, independem de modelos nucleares. Atualmente a correlação angular é usada com frequência também em física do estado sólido.

Estudos teóricos completos e sistemáticos das distribuições e correlações angulares de radiações nucleares podem ser encontrados nas referências 47, 48 e 49. A seguir será apresentado um desenvolvimento teórico breve, resumindo os aspectos essenciais, necessários para obter as expressões usadas na análise dos dados experimentais obtidos no presente trabalho.

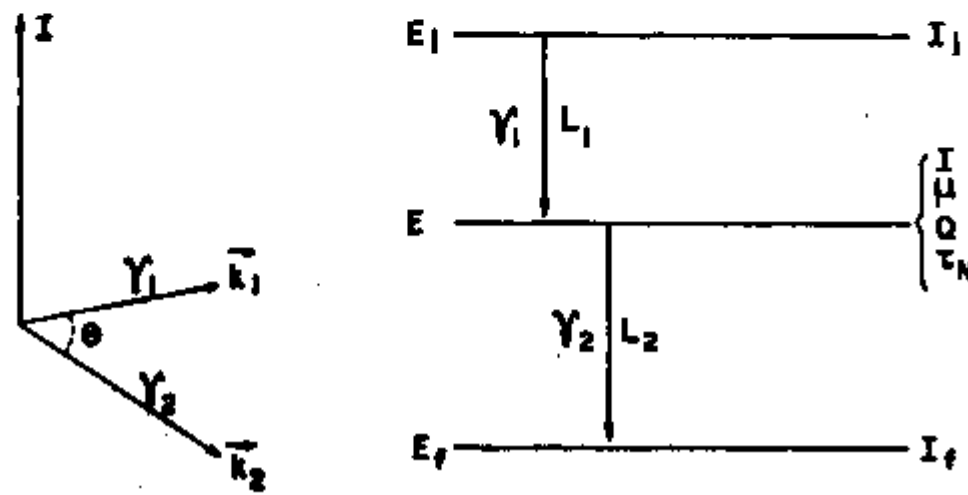
IV.4.2 - Correlação angular gama-gama não perturbada

Seja um núcleo excitado que decai por emissão de dois raios gama sucessivos γ_1 e γ_2 , nas direções \vec{k}_1 e \vec{k}_2 , respectivamente. Como a probabilidade de emissão de radiação eletromagnética em uma dada direção \vec{k} depende em geral do ângulo entre \vec{k} e o valor esperado do vetor do momento angular \vec{J} do núcleo, segue daí que existe uma correlação angular entre γ_1 e γ_2 emitidos pelo mesmo núcleo.

Ao se analisarem os raios gama provindos de uma amostra constituída pelos núcleos citados, observa-se que a distribuição desses raios gama é isotrópica. Isto se dá em virtude da distribuição dos spins daqueles núcleos ser aleatória na amostra. Assim, é impossível se observar um padrão anisotrópico para tal amostra.

Uma das maneiras de se observarem possíveis anisotropias e que será usada no presente trabalho, consiste em fixar um detector numa posição, e que detecta γ_1 . Desta maneira sele

ciona-se uma determinada direção de spin do núcleo. O outro de tector registra os γ_2 da cascata em consideração. Assim pode-se observar uma possível dependência angular das intensidades dos raios- γ_2 emitidos em coincidência com γ_1 .



- μ - momento de dipolo magnético
- Q - momento de quadrupolo elétrico
- τ_N - meia vida do estado intermediário
- L - multipolaridade
- E - energia
- I - spin

FIGURA 5 - Esquema de decaimento por dois gamas sucessivos (em cascata).

Quando o spin do núcleo permanece alinhado durante a vida média do estado intermediário, até a emissão do segundo gama a correlação é chamada de correlação angular direcional não perturbada. Esta condição requer, em geral, uma vida média do esta

do intermediário bastante curta ($< 10^{-10}$ seg.) e fontes em solução líquida bem diluída ou amostra com estrutura cúbica não magnética, para que o estado intermediário não seja perturbado por campos hiperfinos.

Experimentalmente o que se faz, é a medida do número de coincidências em função do ângulo ϕ entre o eixo dos dois detectores, um fixo e outro móvel, que detectam γ_1 e γ_2 respectivamente (Figura 6). Como o detector tem um ângulo sólido finito, o número $C(\phi)$ obtido é na realidade uma média da correlação angular verdadeira $w(\theta)$ sobre os ângulos θ distribuídos em torno do ângulo ϕ . Após corrigir e normalizar $C(\phi)$, obtém-se $w(\theta)$ experimental.

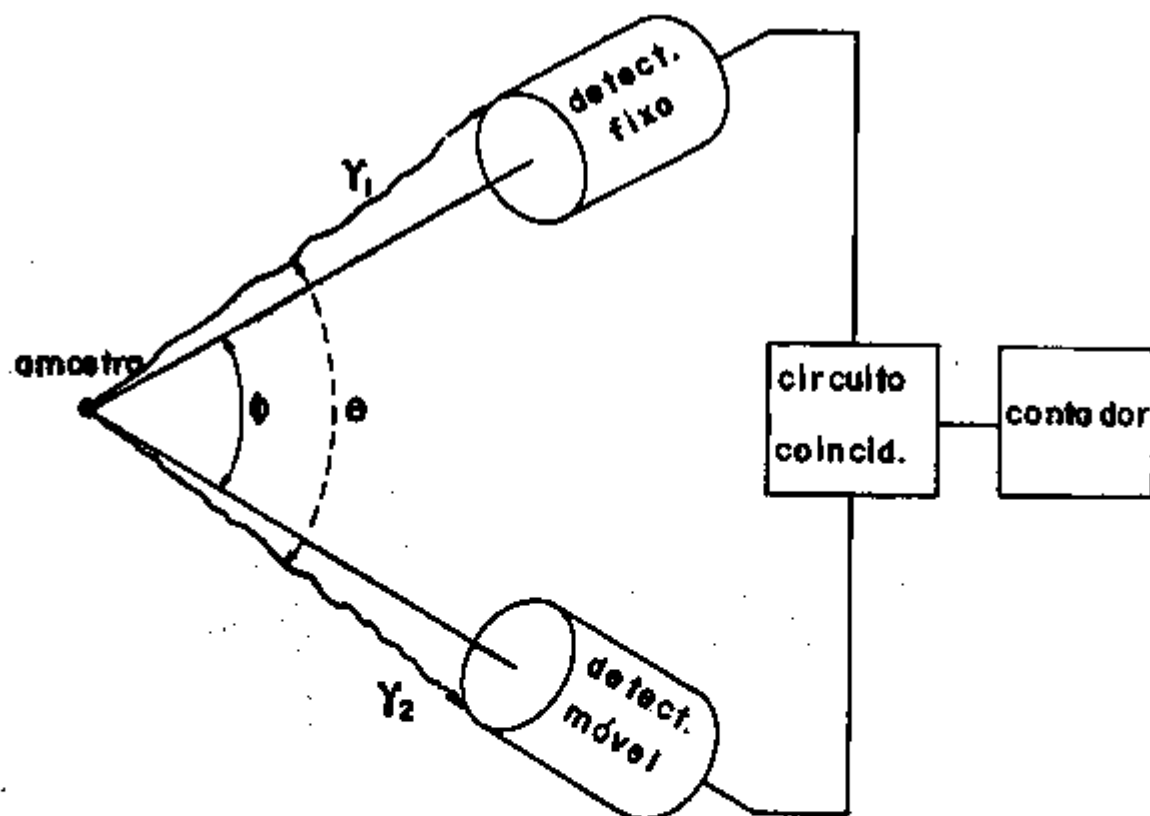


FIGURA 6 - Esquema para medidas de correlação angular direcional.

Assim, a função que descreve a dependência angular das coincidências, chamada de correlação angular direcional é dada por⁴:

$$w(\theta) = \sum_{k=0}^{k_{\text{máx}}} A_{kk} P_k(\cos \theta) \quad (9)$$

$w(\theta)$ é o número de coincidências entre γ_1 e γ_2 , no ângulo θ .

k = número par, geralmente ≤ 4

A_{kk} = coeficiente de correlação angular

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

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

Geralmente normaliza-se a expressão (9) em relação a A_{00} , ou seja, $A'_{kk} = A_{kk}/A_{00}$, usando-se, na prática, a expressão:

$$w(\theta) = 1 + A_{22}P_2(\cos \theta) + A_{44}P_4(\cos \theta) \quad (10)$$

A função (9) ainda pode ser escrita na seguinte forma:

$$w(\theta) = 1 + \sum_{k_{\text{par}}=2}^{k_{\text{máx}}} b_k \cos(k\theta) \quad (10.a)$$

onde b_k são coeficientes relacionados aos A_{kk} .

Se o tempo de resolução do sistema de coincidências (τ_R) é menor que a vida média do estado intermediário (τ_N), é possível se medir o tempo decorrido entre as emissões de γ_1 e γ_2 , usualmente através de um conversor de tempo em altura de

pulso. Assim obtém-se o espectro de coincidências atrasadas ou a correlação angular em função do tempo, que é chamada de correlação angular diferencial (CAD), e que dá informação da interação entre o núcleo e campos eletromagnéticos presentes no núcleo, durante a vida média do estado nuclear intermediário.

A correlação angular não perturbada é usada para medir propriedades nucleares dos níveis e das transições.

IV.4.3 - Correlação Angular Perturbada (CAP)

Quando a meia vida do estado intermediário de uma cascata gama é suficientemente longa e a amostra radioativa é submetida a um campo magnético (\vec{B}) ou a um gradiente de campo elétrico (GCE), a correlação angular da cascata em estudo pode ser perturbada pois o núcleo fica sujeito a torques no nível intermediário devido à interação de \vec{B} com o momento de dipolo magnético nuclear ($\vec{\mu}$) ou devido à interação do GCE com o momento de quadrupolo elétrico nuclear (Q) desse estado.

Os campos extranucleares podem ser constantes no tempo (estáticos), como é o caso de uma amostra policristalina, ou variáveis no tempo (dinâmicos). Esses campos extranucleares dinâmicos podem ser criados durante o processo de recombinação de um átomo, pelo movimento browniano das partículas de um líquido ou ainda por outros mecanismos^{49, 50, 51}.

Acrescente-se que, do ponto de vista semiclassical, o torque devido ao campo magnético (\vec{B}) faz o núcleo precessionar com a frequência de Larmor (ω_L), a qual é proporcional ao momento magnético ($\vec{\mu}$) e ao campo magnético (\vec{B}).

IV.4.3.1 - Interações Quadrupolares

No caso do GCE o núcleo também precessiona. Neste caso porém, tem-se em geral, uma superposição de frequências de precessão, dependendo do valor do spin do estado intermediário. Essas frequências são proporcionais ao momento de quadrupolo elétrico nuclear (Q) e ao GCE. Assim as perturbações quadrupolares estáticas são causadas pela interação do momento de quadrupolo elétrico do estado intermediário, com o gradiente de campo elétrico atuando no sítio do núcleo.

Conforme STEFFEN⁵², a Hamiltoniana que descreve a interação do GCE com o momento de quadrupolo elétrico de um certo estado nuclear é:

$$H_Q = \frac{4}{5} \pi \sum_q (-1)^q T_2^q V_2^{-q} \quad (11)$$

V = potencial eletrostático

T = operador tensorial do momento de quadrupolo nuclear.

Escolhendo-se eixos convenientes, V_2^q é dado em coordenadas cartesianas por:

$$V_2^0 = 1/2 V_{ZZ}$$

$$V_2^{\pm 1} = 0$$

$$V_2^{\pm 2} = \frac{1}{2\sqrt{6}} V_{ZZ}$$

onde η é o parâmetro de assimetria do GCE dado por:

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad ; \quad 0 \leq \eta \leq 1$$

O valor $\eta = 0$ corresponde a um GCE axialmente simétrico em torno de Z .

Vejamos agora como determinar T_2^q . As componentes de T_2^q são dadas por⁵³:

$$T_2^0 = \frac{e Q}{I(2I-1)} \frac{1}{2} (3I_Z^2 - I^2)$$

$$T_2^{\pm 1} = \frac{e Q}{I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{4} (I_Z I_{\pm} + I_{\pm} I_Z)$$

$$T_2^{\pm 2} = \frac{e Q}{I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{4} I_{\pm}^2$$

onde $I_{\pm} = I_X \pm iI_Y$

Assim conhecendo-se o spin I e o momento de quadrupolo elétrico Q do estado intermediário, T_2^q fica completamente determinado. Conhecendo-se as componentes dos tensores T_2^q e V_2^q podemos calcular o valor esperado da Hamiltoniana dada na expressão (11).

No sistema de eixos principais essa Hamiltoniana pode ser escrita como $H_Q = \hbar w_Q [3I_Z^2 - I(I-1) + 1/2 \eta (I_+^2 + I_-^2)]$ onde w_Q é a frequência de interação quadrupolar, dada por:

$$w_Q = \frac{e Q V_{ZZ}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (12)$$

Para o presente trabalho, o spin do estado intermediário

rio é igual a 5/2. A interação quadrupolar separa este nível em três subníveis, cujas energias dependerão da frequência quadrupolar w_Q e do parâmetro η .

As frequências de transição entre os três subníveis, no caso de uma amostra policristalina, podem ser obtidas tratando a correlação angular na forma:

$$w(\theta, t) = \sum_k A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos \theta)$$

sendo que $G_{kk}(t)$, no caso do spin igual a 5/2, é dado por^{22,23}:

$$G_{kk}(t) = \sigma_{k0} + \sigma_{k1} \cos w_1 t + \sigma_{k2} \cos w_2 t + \sigma_{k3} \cos w_3 t \quad (13)$$

Os coeficientes σ_{ki} são funções de η estando tabelados na referência 54.

Do ajuste da curva teórica da expressão (13) com os valores experimentais de $G_{kk}(t)$, obtêm-se os seguintes parâmetros importantes; w_1 (a frequência da transição de menor energia), η (parâmetro de assimetria do GCE) e δ (distribuição de frequências de w_1 em torno de um valor médio, quando o GCE não é único). A partir destes valores, pode-se obter a frequência angular elétrica w_Q como função de w_1 e η ⁵⁵. Deduz-se a frequência w_Q a partir da relação $w_Q = w_0/6$ a qual é válida para spin semi inteiro. Daí, usando a expressão (12) é possível extrair-se o valor de V_{ZZ} , conhecendo-se Q . Conhecendo-se V_{ZZ} e η , determina-se o valor do tensor GCE.

Quando se quer obter um GCE suficientemente intenso para

provocar uma perturbação no estado intermediário, recorre-se aos GCE do interior de moléculas ou cristais. Artificialmente ainda não se conseguiram GCE externos suficientemente grandes para produzir uma perturbação observável. Já no caso de interações com o campo magnético externo o valor de \vec{B} que se pode obter no laboratório é suficiente para provocar essas perturbações.

IV.4.3.2 - Interações magnéticas

O campo magnético (\vec{B}) ou o momento magnético ($\vec{\mu}$) podem ser determinados se um deles for conhecido, através da medida experimental de w_L pois:

$$w_L = - \mu_B / \hbar = - \mu_N g B / \hbar \quad (14)$$

I = spin

μ_N = magneton de Bohr

g = fator "g" nuclear

O interesse do presente trabalho se concentra nas interações magnéticas estáticas, com e sem campo magnético externo, aplicado à amostra.

Com o uso de equipamento cuja resolução em tempo (τ_R) é menor que a meia vida do estado intermediário (τ_N) como já foi dito, pode-se medir a correlação angular perturbada diferencial (CAPD).

Trataremos as interações magnéticas estáticas com maiores detalhes, a seguir.

No presente trabalho são estudadas amostras ferromagnéticas policristalinas, em presença de campo magnético estático, no núcleo.

Neste caso a função correlação angular é dada por:

$$w(\theta, t) = \sum_{k=0}^{k_{\text{máx}}} A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos \theta) \quad (15)$$

com $A_{kk} G_{kk}(t) = A_{kk}(t)$ e onde o fator de perturbação $G_{kk}(t)$ contém toda a informação sobre a perturbação sofrida pelo núcleo no estado intermediário.

Para a determinação do campo hiperfino magnético pela técnica de CAPD, cabem ainda algumas considerações: quando se quer apenas a intensidade do CHM, as medidas podem ser feitas sem aplicação de campo magnético externo; quando se quer conhecer também o sinal do CHM, precisa-se de aplicar um campo magnético externo na amostra ferromagnética, para orientá-la.

IV.4.3.2.1 - Sem aplicação de campo magnético externo sobre a amostra ferromagnética^{52, 56}

Neste caso, os domínios magnéticos estão orientados aleatoriamente, a função correlação angular é dada pela equação (15) e o fator de perturbação é expresso por:

$$\begin{aligned} G_{kk}(t) &= 1/(2k + 1) \sum_{N=-k}^k \cos(N \omega_L t) = \\ &= 1/(2k + 1) \left[1 + 2 \sum_{k=1}^k \cos(N \omega_L t) \right] \quad (16) \end{aligned}$$

O efeito que se obtém é o efeito médio sobre todos os domínios magnéticos.

Determinando experimentalmente $A_{22}(t)$ pode-se obter o valor de w_L , e através da expressão (14), obtém-se o valor absoluto do CHM, se o momento magnético do nível for conhecido.

Mostra-se a seguir, a curva de $G_{22}(t)$, obtida conforme a expressão (16).

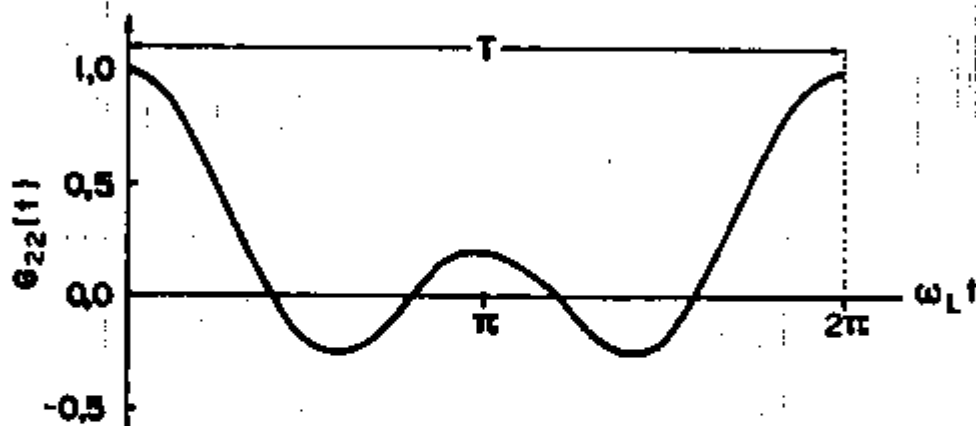


FIGURA 7 - Variação de $G_{22}(t)$ com o tempo, onde T é o período da curva.

IV.4.3.2.2 - Com aplicação de campo magnético externo sobre a amostra ferromagnética

Nesta situação, os domínios da amostra encontram-se alinhados pelo campo magnético externo. Considerando o campo magnético externo aplicado perpendicularmente ao plano dos detectores, pode-se colocar a função correlação angular perturbada que toma a seguinte forma⁵⁸:

$$w(\theta, t, B) = 1 + \sum_{k=2}^{k_{\text{m\acute{a}x}}} b_k \cos [k(\theta - w_L t)] \quad (17)$$

onde θ é ângulo entre os detectores, e para $k_{\text{m\acute{a}x}} = 4$ tem-se que:

$$b_2 = \frac{3/4 \cdot A_{22} + 5/16 \cdot A_{44}}{1 + 1/4 \cdot A_{22} + 9/64 \cdot A_{44}}$$

$$b_4 = \frac{35/64 \cdot A_{44}}{1 + 1/4 \cdot A_{22} + 9/64 \cdot A_{44}}$$

A partir da expressão (17) e fazendo $\theta = 135^\circ$, onde $(\partial w(\theta)/\partial \theta) = \text{m\acute{a}ximo}$, constrói-se a seguinte razão:

$$R(t, 135^\circ, \pm B) = 2 \frac{w(135^\circ, t, +B) + w(135^\circ, t, -B)}{w(135^\circ, t, +B) - w(135^\circ, t, -B)} \quad (18)$$

que para $k_{\text{m\acute{a}x}} = 2$, quando $A_{22} \gg A_{44}$, como no presente trabalho, reduz-se a:

$$R(t, 135^\circ) = -2b_2 \sin(2w_L t) \quad (19)$$

O período da curva (19) será $T = \pi/w_L$, representado abaixo, na Figura 8.

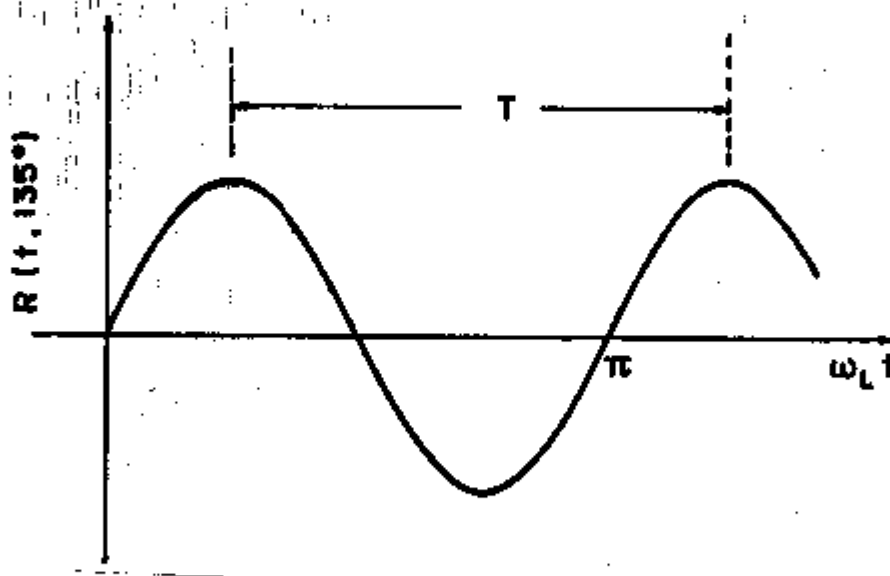


FIGURA 8 - Curva de $R(t, 135^\circ)$, para $b_2 \cdot \omega_L > 0$

O período T neste método é a metade do obtido no método anterior, representado na expressão (16). No caso presente, quando a precessão comum de todo o sistema de spins alinhado atinge 180° , o padrão de correlação angular se repete. Já no outro método, sem campo magnético externo, como não se tem um sistema único de spins alinhados, mas um alinhamento em cada domínio, isto faz com que o sistema precessione 360° até atingir a mesma situação do alinhamento inicial. O resultado disto é que no método com campo externo, o período da curva experimental é a metade do obtido no método sem campo externo.

O método em que se usa campo externo permite, por outro lado, a medida do sinal do CHM, devido ao fato de $R(t, \theta_0)$ depender da função $\sin(2\omega_L t)$ e não do $\cos(N\omega_L t)$. Para um tempo $t \rightarrow 0$, teremos da equação (18):

$$R(t, 135^\circ) = -4 b_2 \omega_L t$$

Dessa forma, para $t > 0$, se $R(t, 135^\circ)$ e b_2 tiverem sinais iguais (opostos), teremos um sinal negativo (positivo) para a frequência de Larmor ω_L , o que significa que o produto (g.B) terá um sinal positivo (negativo). Conhecendo-se o sinal do fator g do nível intermediário, obtém-se o sinal do campo \vec{B} , o que não é determinado no método sem campo externo.

IV.4.4 - Ajuste de $A_{22}(t)$ e obtenção do campo hiperfino magnético

Experimentalmente, para a obtenção da intensidade do CHM o que se faz é a medida das coincidências atrasadas em dois ângulos, (quando $A_{22} \gg A_{44}$) obtendo-se assim $w(90^\circ, t)$ e $w(180^\circ, t)$.

Faz-se então a razão:

$$A_{22}(t) = \frac{2 w(180^\circ, t) - w(90^\circ, t)}{2 w(90^\circ, t) + w(180^\circ, t)} = A_{22} G_{22}(t) \quad (20)$$

Ajustando-se, com o auxílio de computador, a curva experimental $A_{22} G_{22}(t)$ à função teórica $G_{22}(t)$ (no caso dada pela expressão (16)), obtém-se a frequência de Larmor ω_L e através da expressão (14), a intensidade do campo hiperfino magnético. O ajuste pode ser feito para mais de uma frequência e o programa fornecerá além do valor das frequências ajustadas, a porcentagem com que as mesmas entram na composição do espectro final de $A_{22}(t)$. As curvas experimentais $A_{22}(t)$ foram ajustadas com

as expressões teóricas, usando-se programas de computador no IF-UFRGS. Estes programas seguem um procedimento descrito na referência 57, onde são considerados alguns efeitos que modificam a forma da função teórica usada para o ajuste. No caso do presente trabalho (interação hiperfina magnética na ausência de campo magnético externo), temos a seguinte função teórica:

$$A_{22}(t) = A_{22} G_{22}^0(t) = A_{22} 0,2 [1 + 2(\cos w_L + \cos 2 w_L t)] \quad (21)$$

O índice superior "0" em $G_{22}^0(t)$ traduz o fato deste coeficiente ainda não ter sofrido correção devido à resolução em tempo do equipamento, como veremos adiante. Esta, (21) é a expressão básica, que chamaremos genericamente de $f^0(t)$, e que sofre algumas modificações, aperfeiçoando o ajuste efetuado. Descreveremos a seguir algumas destas modificações:

1) As expressões $f^0(t)$ assumem uma situação ideal, pois supõem que todos os núcleos de prova estão em sítios idênticos. Na realidade, a existência de impurezas ou imperfeições no cristal acarreta a formação de sítios ligeiramente diferentes entre si, fazendo com que haja uma variação em torno de um valor médio no valor do CHM atuante sobre os núcleos. Isto implica na distribuição das frequências hiperfinas, distribuição esta que pode assumir a forma de uma gaussiana de centróide w_0 e largura δw_0 , dada por:

$$P(w) = (2\pi w_0^2 \delta^2)^{-1/2} \exp \left[-\frac{(w - w_0)^2}{2\delta^2 w_0^2} \right]$$

Esta distribuição pode também assumir a forma de uma

lorentziana, dada por:

$$P(w) = \frac{(\delta w_0)^{-1}}{2\pi} \left[1 + \frac{(w - w_0)^2}{\delta^2 w_0^2} \right]^{-1} .$$

Para considerar este efeito, toma-se a convolução das curvas experimentais com a distribuição que for mais indicada, obtendo-se a função $f_D^0(t)$ tal que:

$$f_D^0(t) = \frac{\int_0^{\infty} f^0(t) P(w) dw}{\int_0^{\infty} P(w) dw}$$

2) Outra modificação importante no ajuste é a consideração do efeito da resolução finita em tempo do equipamento, obtida através da convolução da curva experimental com uma função de resolução em tempo gaussiana $R(t - t')$ de centróide t' e largura τ_R (resolução em tempo do equipamento):

$$R(t - t') = (2\pi \tau_R^2)^{-1/2} \exp \left[-\frac{(t - t')^2}{2 \tau_R^2} \right]$$

Obtém-se então a função $f(t)$, a ser usada no ajuste dos dados experimentais:

$$f(t) = \frac{\int_0^{\infty} R(t - t') e^{-t'/\tau} f_D^0(t') dt'}{\int_0^{\infty} R(t - t') e^{-t'/\tau} dt'}$$

onde τ é a vida média do nível nuclear intermediário da cascata gama-gama.

3) A existência de vários tipos de sítios na amostra faz com que núcleos situados em ambientes sensivelmente diferentes entre si, percebam campos diferentes de acordo com o sítio onde estiverem. Como cada função $f(t)$ se refere a um sítio, podemos usar fatores que contenham a contribuição de cada sítio no resultado experimental:

$$F(t) = \sum_J \frac{f_J(t)}{K_J}$$

onde: $F(t)$ = função teórica que traduz o resultado experimental total

J = índice que identifica cada sítio

$1/K_J$ = peso da contribuição de cada sítio, sendo que:

$$\sum_J \frac{1}{K_J} = 1 \quad (1 \leq K_J < \infty) \quad \text{e } 100/K_J \text{ a porcentagem do sítio } J \text{ na amostra.}$$

Com o uso das aproximações acima descritas, o ajuste é feito pelo método de mínimos quadrados, sendo obtidos juntamente com os parâmetros, os seus respectivos desvios. Na análise dos dados deste trabalho, usamos a distribuição lorentziana de frequências, que se ajusta melhor aos nossos resultados.

IV.5 - Vantagens e limitações das técnicas de medida do campo hiperfino magnético

Como vimos, existem diversas técnicas experimentais que permitem determinar os efeitos das interações hiperfinas sobre o núcleo e através delas estudar o envoltório do núcleo, desde a própria coroa eletrônica até várias distâncias interatô

micas.

A ressonância nuclear magnética (RNM) ou a ressonância nuclear de quadrupolo elétrico, baseiam-se na absorção ressonante de rádio frequência; o efeito Mössbauer (EM) baseia-se na absorção ressonante de radiação gama onde se pode observar o deslocamento magnético dos subníveis nucleares e a correlação angular perturbada gama-gama (CAP) se baseia na dependência angular entre dois gamas emitidos em cascata. Neste último caso se pode observar diretamente a precessão de Larmor do núcleo em torno de campos magnéticos e/ou elétricos.

Através da RNM podemos determinar a frequência de Larmor com precisão de várias ordens de grandeza maior do que através do EM ou da CAP, porém RNM só se aplica para níveis nucleares estáveis ou isoméricos⁴⁴, e tem sérias dificuldades quando aplicada a metais, devido ao efeito pelicular que atenua o sinal de radiofrequência.

As técnicas EM e CAP^{45,46} são aplicáveis a metais ou não metais, quando a vida média do nível nuclear intermediário está entre 10^{-5} nseg e 10^{-12} nseg. Neste caso a CAP leva vantagem por ser aplicável a amostras com apenas 10^8 núcleos de prova, o que em muitos casos é essencial (caso de amostras dopadas com impurezas), pois leva a uma menor distorção da estrutura da amostra.

Geralmente, para o EM é necessário existir um número muito maior de núcleos de prova de maneira que a absorção ocorra em taxa observável. A técnica de CAP permite medidas com amostras de dimensões grandes relativamente às outras técnicas,

são limitadas pela absorção interna de fótons.

A técnica de EM também apresenta problemas na faixa de energia em que é aplicável, pois a seção de choque diminui rapidamente com o aumento de energias da radiação gama incidente sobre a amostra e ainda a condição do "núcleo sem recuo" que permite medidas para fótons de no máximo 150 KeV somente. Já a CAP pode ser aplicada desde aproximadamente 10 KeV até a faixa de MeV. A técnica de EM apresenta problemas de alargamento de linhas e de diminuição do efeito de absorção ressonante para altas temperaturas, o que não ocorre com a CAP. Quando existem interações combinadas elétricas e magnéticas o EM pode distingui-los facilmente porém com CAP o problema se torna complexo, às vezes, sem solução.

Como podemos observar, nenhuma dessas técnicas microscópicas acima mencionadas oferece vantagens generalizadas sobre as outras existindo entre elas uma relação de complementaridade, ou seja, existem situação de pesquisa em que uma das técnicas é mais apropriada do que a outra.

CAPÍTULO V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

V.1 - Introdução

Neste capítulo, inicialmente vamos expor as técnicas utilizadas na preparação das ligas de Heusler, tipo Co_2YZ , estudadas no presente trabalho, e descreveremos o núcleo radioativo usado, visando as medidas de CAP. Mostraremos também as condições experimentais em que foram realizadas as medidas de raio-X e T_c , bem como as medidas de CHM. Finalmente apresentaremos os resultados das medidas de raio-X e também os resultados obtidos para T_c e o CHM.

Assim, além de mostrarmos os processos de medidas e os resultados obtidos, buscaremos evidenciar as dificuldades que envolvem a obtenção do CHM, as quais talvez se constituam, nos motivos mais importantes da lacuna de medidas do CHM existente em ligas do tipo Co_2YZ , já que outras técnicas de medidas, apresentam também problemas semelhantes.

V.2 - Preparação das amostras

As ligas de Heusler (tipo Co_2YZ) envolvidas no presente trabalho são: Co_2ZrAl , Co_2TiAl , Co_2TiGa , Co_2TiSn e Co_2ZrSn . Essas ligas são de difícil obtenção e apesar de existir, na literatura, um número razoável de compostos desse tipo, não existe um procedimento padrão para a sua confecção. Dificilmente

são mencionados maiores detalhes sobre sua preparação e seu tratamento térmico, ficando ressaltada, pela maioria dos autores, a importância deste tratamento para a obtenção da estrutura desejada.

Como a técnica de CAP utiliza um núcleo de prova radioativo (no nosso caso foi usado o ^{181}Hf), a presença de sua radiação intensa na liga, impossibilita a análise da estrutura da mesma por difração de raios-X. Por essa razão, o que se faz nestes casos é preparar a amostra inicialmente com a impureza de Hf não radioativo a fim de realizar sua análise por difração de raio-X, confirmar a estrutura e medir seu parâmetro de rede. Uma vez estabelecido o procedimento correto de preparação da liga, este é repetido para refazer a liga, agora com o ^{181}Hf radioativo, a ser usada nas medidas de CAP. Nossas fusões foram realizadas em forno de resistência e/ou de arco.

Em alguns casos é recomendado que os elementos constituintes da liga sejam prensados previamente à fusão, em forma de pastilha, o que melhora o contacto térmico entre os mesmos. Isto facilita a fusão e conseqüentemente a obtenção da liga. Neste caso, deve-se fazer uma limpeza a vácuo da pastilha, já dentro do forno, para eliminar a maior parte das impurezas gasosas, que possam estar nela aprisionadas.

Uma dificuldade que surgiu, quando da fusão de algumas das ligas em questão, foi a diferença entre os pontos de fusão dos seus elementos constituintes. Foi necessário, para esses casos, um cuidado especial com a velocidade com que se efetuava a fusão. Isto porque se o ponto de fusão de um dos elementos é muito baixo e se a temperatura for aumentada muito

rapidamente, pode acontecer de parte desse elemento evaporar-se, comprometendo a estequiometria da amostra. Por essa razão, foi feito um estudo, através da análise de diagramas de fases, encontrados na literatura^{58,59,60}, sobre a possibilidade de, na fusão da liga ternária em estudo, formar-se primeiro uma liga binária com ponto de fusão mais baixo e que incluía o elemento de mais baixo ponto de fusão. Para esses casos, os componentes foram aquecidos lentamente em forno de resistência até a formação da liga binária. Quando não havia a possibilidade da formação da liga binária, aumentava-se a temperatura lentamente até a completa difusão do elemento de mais baixo ponto de fusão em outro elemento com que tivesse maior afinidade química. Somente após essa operação a fusão definitiva era feita em forno de arco.

Cabe lembrar que é necessária a limpeza do ambiente onde se dá a fusão, fazendo-se vácuo, com posterior introdução de gás argônio. Não só esta limpeza é necessária, como a escolha do cadinho que ficará em contacto com a amostra, pois o mesmo poderá reagir com a amostra, contaminando-a.

Após a fusão das diversas ligas, antes de sua trituração, foi feito um tratamento térmico durante 24 horas, a 900 °C, seguido de resfriamento lento. Este procedimento visa aumentar a possibilidade de acomodação dos elementos e homogeneização da liga, antes de destruir a estequiometria da liga, como um todo.

As ligas, em sua forma final, com 1% de ^{181}Hf radioativo incorporado, foram feitas usando elementos com a seguinte pureza:

Co : 99,9	Zr : 99,9
Al : 99,999	Sn : 99,999
Ti : 99,9	Ga : 99,99

Abaixo apresentamos de forma resumida as diferentes fases para a confecção das ligas, que constituem dois grupos.

- Para as ligas Co_2TiAl e Co_2ZrAl :

1. Pesagem das quantidades estequiométricas dos elementos constituintes da liga;
2. Obtenção de uma pastilha prensada dos elementos constituintes da liga;
3. Limpeza a vácuo da pastilha;
4. Fusão da pastilha em forno de arco, em atmosfera de Argônio;
5. Homogeneização da liga a 900°C - 24 horas, seguido de resfriamento lento;
6. Trituração da liga;
7. Tratamento térmico a 800°C - 24 horas, seguido de "quenching" em água fria.

- Para as ligas Co_2TiSn , Co_2TiGa e Co_2ZrGa :

1. Pesagem das quantidades estequiométricas dos elementos constituintes da liga;
2. Selagem em tubo Pyrex dos elementos constituintes da liga;
3. Aquecimento lento dos componentes selados, em forno de resistência, até a fusão (ou difusão) do elemento de ponto de fusão mais baixo com (em) outro elemento da liga;
4. Fusão final da liga ternária em forno de arco, em at

- atmosfera de Argônio;
5. Homogeneização da liga a 900°C - 24 horas, seguido de resfriamento lento;
 6. Trituração da liga;
 7. Tratamento térmico a 800°C - 24 horas, seguido de "quenching" em água fria.

V.3 - Raio-X: determinação do parâmetro de rede para Co_2TiAl

Conforme mencionado anteriormente apresentaremos um estudo detalhado da amostra Co_2TiAl . Para a difração de raio-X, utilizaram-se amostras previamente trituradas e selecionadas a través de peneira (mesh 270), sendo a seguir tratadas termicamente a 100°C - 24 horas, seguido de resfriamento lento, para eliminar as tensões adquiridas.

V.3.1 - Medidas e resultados obtidos

Primeiramente, como para o Co_2TiAl , não existe ficha da ASTM (American Society for Testing of Materials), calculamos as intensidades teóricas difratadas, para os planos (111), (200) e (220), usando as expressões (5) e (6) capítulo IV. Esses valores não mostrados na Tabela abaixo.

TABELA 1 - Intensidade difratada, calculada para a liga Co_2TiAl , sendo os valores de LP da referência 41.

hkl	θ	M (multipl)	LP (amostra cilíndrica)	F^2	I intensidade	I/I ₀
111	15,51	8	25,21	931,47	187.858,87	3
200	17,95	6	18,22	5.929,00	648.158,28	11
220	25,75	12	8,198	60.437,30	5.945.579,82	100

A seguir usando as expressões (7) e (8), capítulo IV, determinou-se o parâmetro de rede dessa amostra, com dados obtidos pelo método difratométrico. O difratograma e resultados são mostrados a seguir.

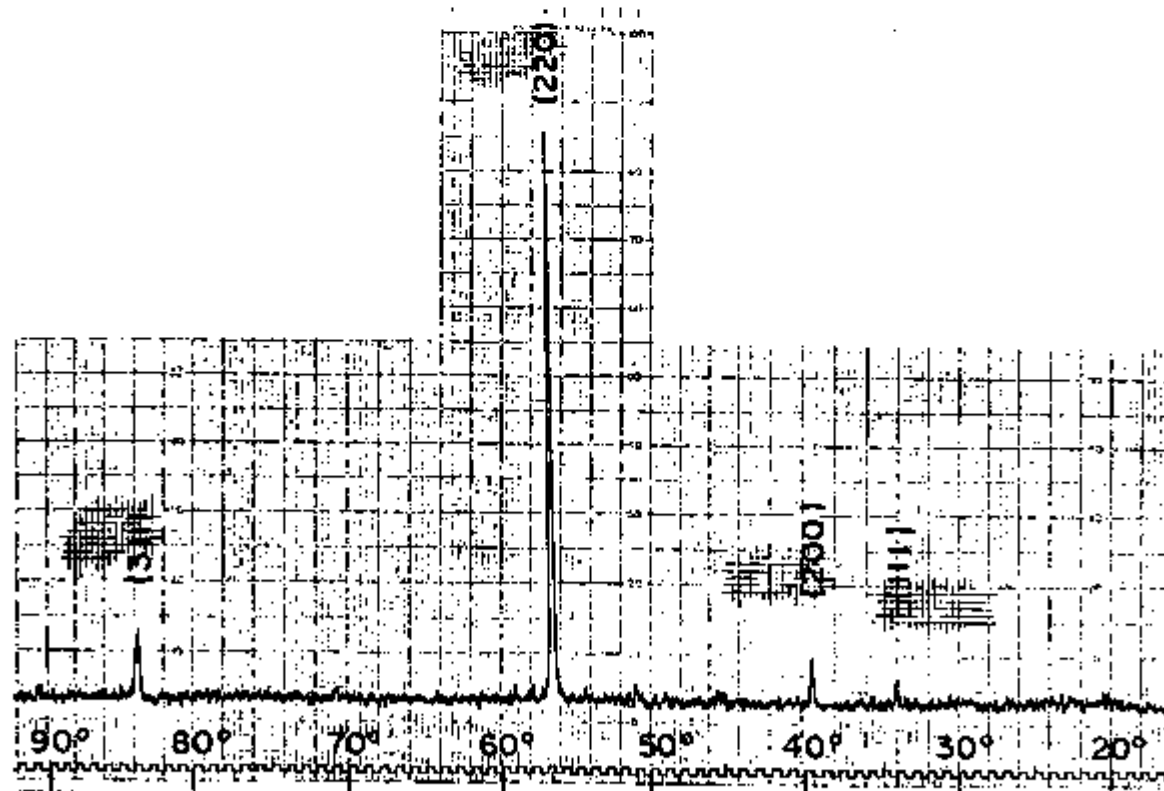


FIGURA 9 - Difratograma obtido para o Co_2TiAl , com tubo de Fe, após tratamento térmico a 800°C - 24 horas seguido de resfriamento rápido em água fria.

TABELA 2 - Dados obtidos para o Co_2TiAl pelo método difratométrico, usando tubo de Fe ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,93 \text{ \AA}$). A amostra foi tratada a 800°C - 24 horas, seguido de resfriamento rápido em água fria.

hkl	θ	I/I_0	$d(\text{Å})$	N $(h^2 + k^2 + l^2)$	$a(\text{Å})$	$\lambda^2/4a^2$
111	17,0	7	3,31	3	5,74	0,0284
200	19,8	11	2,86	4	5,73	0,0285
220	28,3	100	2,04	8	5,77	0,0280

Usando a mesma amostra, determinamos novamente o parâmetro de rede, usando agora o método Debye-Scherrer e com esses resultados, que estão na Tabela 3, extrapolamos o valor final do parâmetro de rede, pelo método de Nelson-Riley, conforme mostramos na Figura 10.

TABELA 3 - Dados obtidos para o Co_2TiAl , usando câmara de Debye-Scherrer, tubo de Co sem filtro, colimador de $0,5$ ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,79 \text{ \AA}$). A amostra foi tratada termicamente a 800°C - 24 horas, seguido de resfriamento rápido em água fria.

hkl	θ	I/I_0	$d(\text{Å})$	N $(h^2 + k^2 + l^2)$	$a(\text{Å})$	$\frac{\lambda^2}{4a^2}$	$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$
111	15,51	10	3,35	3	5,80	0,0238	3,454
200	17,96	40	2,90	4	5,81	0,0238	2,922
220	25,75	100	2,06	8	5,83	0,0236	1,841

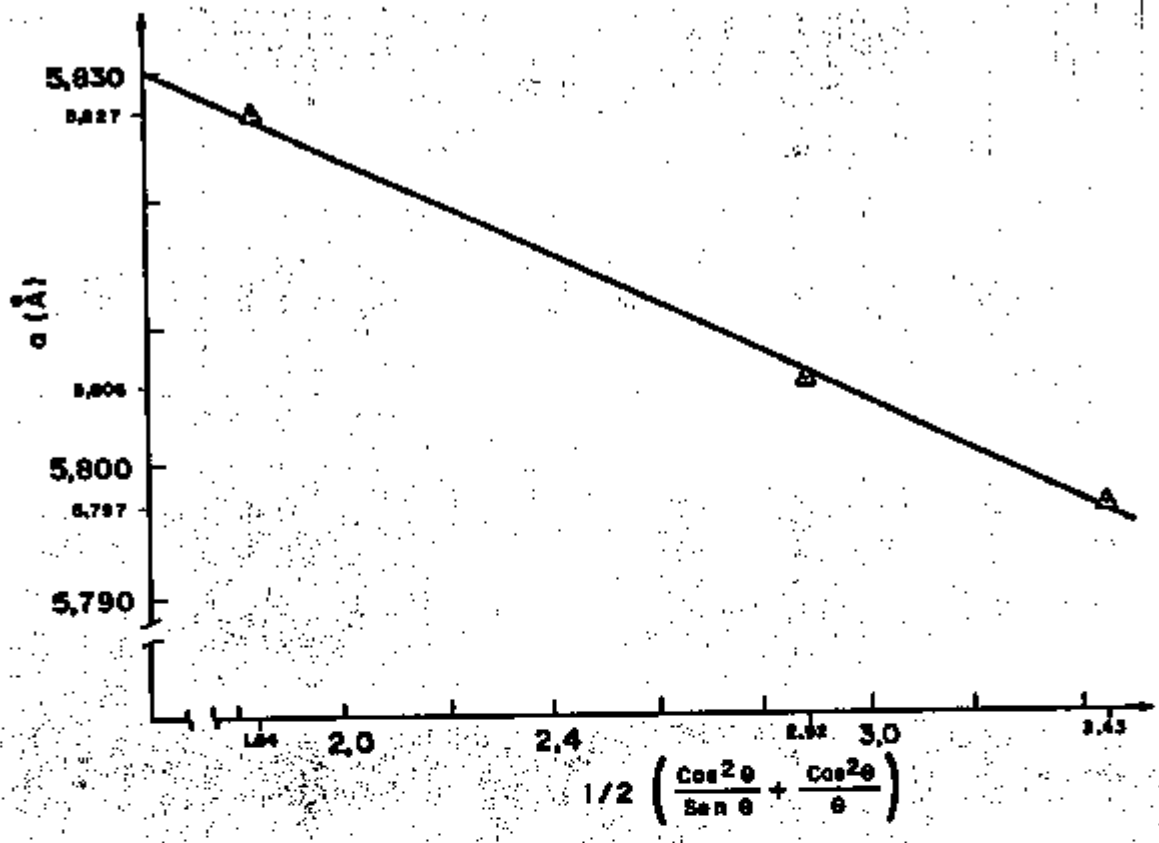


FIGURA 10 - Aplicação do método de Nelson-Riley (capítulo IV) para a obtenção do parâmetro de rede da liga Co_2TiAl , conforme dados na Tabela 3.

O parâmetro de rede que se obteve é $5,830 \text{ \AA}$, que está em boa concordância com o resultado obtido por WEBSTER²², $5,848 \text{ \AA}$, apesar do intervalo de θ em que foi realizada a extrapolação.

Este resultado indica que se alcançou um bom processo de obtenção da liga Co_2TiAl , o qual nos guiou na preparação das outras ligas.

V.4 - Descrição do núcleo radioativo de prova

A ponta de prova usada para a obtenção do CHM pelo método da CAP é o Hf, que nas ligas Co₂YZ, entra substitucionalmente no sítio Y, por afinidade química. A liga contendo Hf tem a seguinte estequiometria: Co₂(Y_{0,99} Hf_{0,01})Z.

O Hf é irradiado com neutrons provindos de um reator e gera o ¹⁸¹Hf radioativo, de acordo com a seguinte reação:

¹⁸⁰Hf (n,γ) ¹⁸¹Hf, que decai por β⁻ para os estados excitados do ¹⁸¹Ta.

O esquema de decaimento do ¹⁸¹Hf é complexo e pode ser encontrado na referência 61. Para maior clareza, é mostrado na Figura 11 o esquema simplificado de seu decaimento radioativo.

Nas medidas de correlação angular foi utilizada a cascata gama-gama 133-482 keV do ¹⁸¹Ta. Para esta cascata, os coeficientes de correlação angular gama-gama não perturbada apresentam os seguintes valores médios^{62, 63, 64}:

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

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

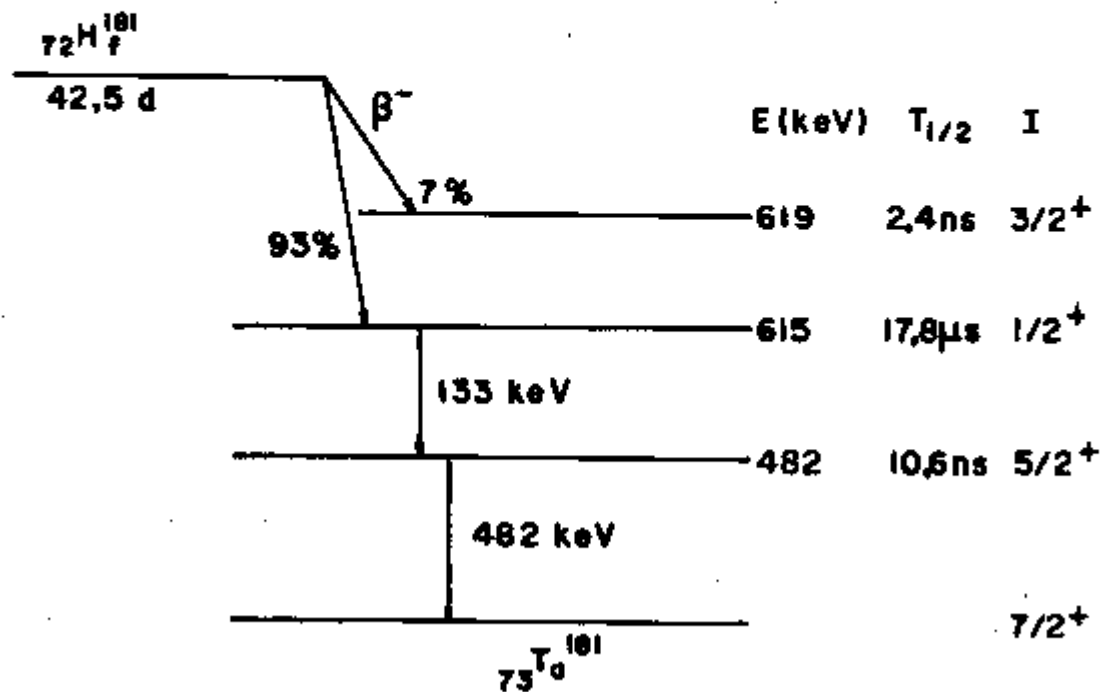


FIGURA 11 - Esquema simplificado do decaimento do ^{181}Hf .

V.5 - Determinação da temperatura crítica magnética (T_c)

As medidas de T_c foram realizadas usando as ligas contendo Hf radioativo, já prontas para as medidas de CAP. O método está descrito no capítulo IV, e as medidas foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante (FONER), construído no IF-UFRGS, que dispõe de um sistema de aquecimento de amostras para temperaturas até aproximadamente 700°C e um sistema de resfriamento para temperaturas próximas à do N_2 -líquido e à do He-líquido.

O conhecimento da temperatura crítica magnética da

amostra que estamos utilizando para medidas do campo hiperfino magnético, auxilia-nos na definição do mesmo e possibilita-nos a sua extrapolação a zero absoluto.

Um desenho esquemático do arranjo experimental utilizado é mostrado na Figura 12.

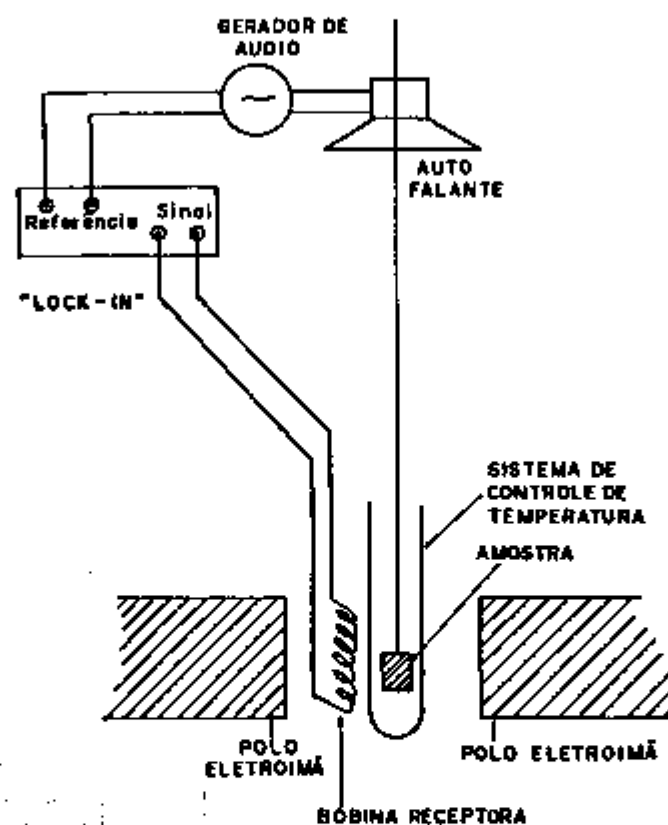


Figura 12 - Sistema de amostra vibrante para magnetometria.

V.5.1 - Medidas e resultados obtidos

A seguir são mostrados (Figura 13) as curvas obtidas, fazendo-se M^2 versus $T(K)$, onde M é a magnetização em unidades arbitrárias. Nestas curvas extrapola-se a magnetização para zero, determinando-se assim T_c . Este procedimento foi justificado no capítulo IV.

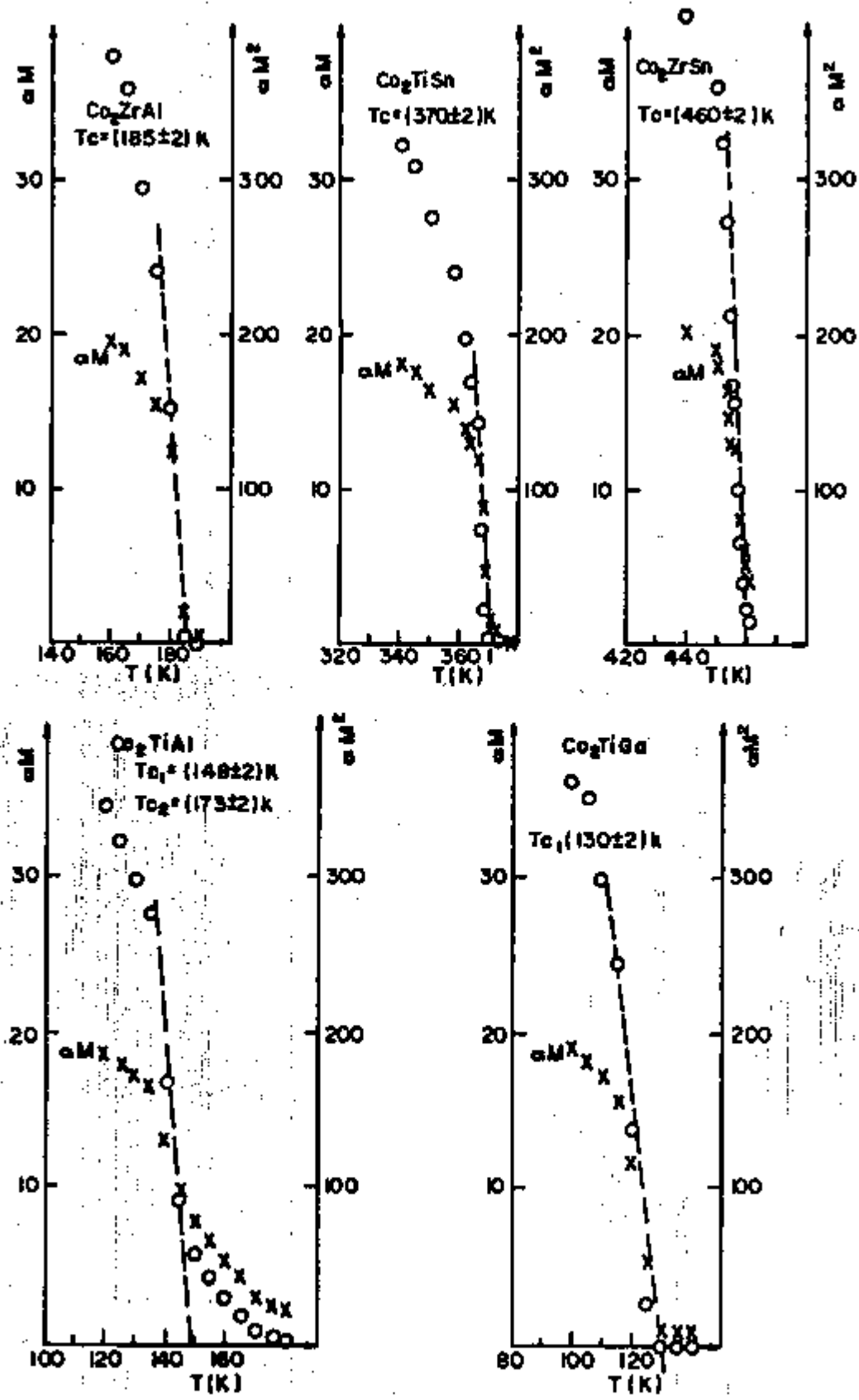


Figura 13 - Determinação de T_c das ligas pelo método da amostra vibrante.

Os valores de T_c assim obtidos estão na Tabela 4 onde são comparados com os valores da literatura.

TABELA 4 - Valores obtidos para T_c pelo método da amostra vibrante.

LIGA	T_c (K) - literatura		T_c (K) (nossa medida)
	VALOR	REFERÊNCIA	
Co_2ZrAl	185	34	185 ± 2
Co_2TiAl	138	22	148 ± 2
			173 ± 2
Co_2TiGa	130	22	130 ± 2
Co_2TiSn	359	22	
	372	84	370 ± 2
	375	81, 83	
Co_2ZrSn	410	36, 82	
	430	80	
	444	34	460 ± 2
	468	84	

V.6 - Determinação do campo hiperfino magnético

As medidas de correlação angular perturbada foram realizadas para a determinação do campo hiperfino magnético atuando no núcleo de Ta no sítio Y das ligas de Heusler Co_2YZ . Essas medidas dependem de três fatores principais: a resolução em tempo do equipamento (em relação a meia vida τ do nível nuclear envolvido), a temperatura crítica magnética T_c e o valor absoluto do campo hiperfino magnético. Para maior clareza do

problema referido, suponham-se as curvas (a), (b) e (c) da Figura 14.

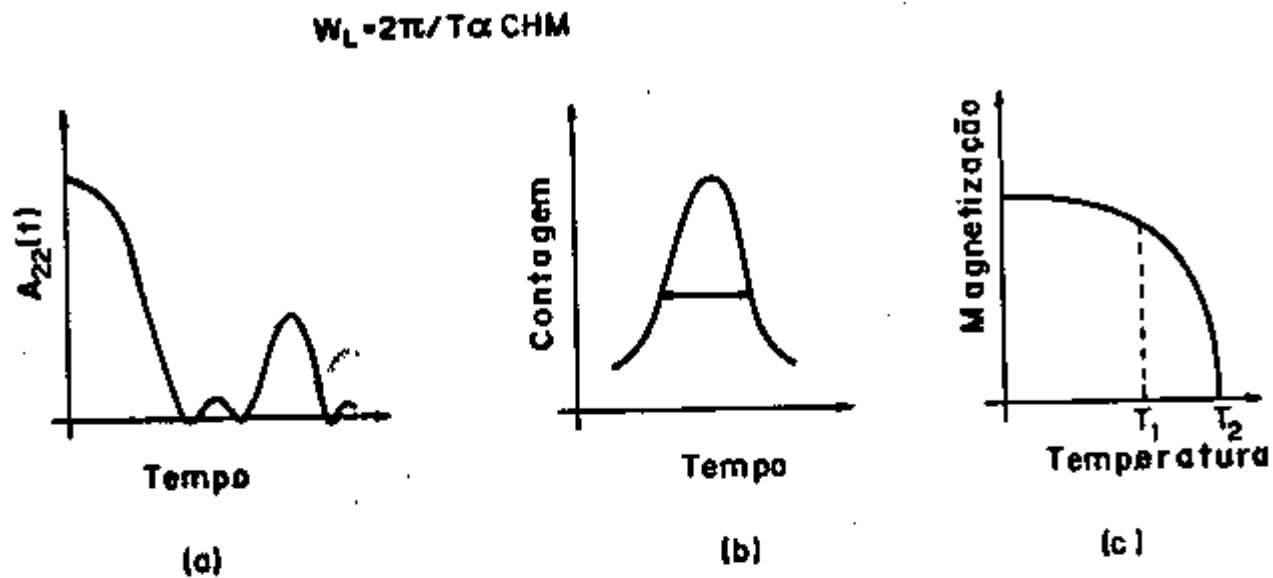


FIGURA 14 - a) Curva de $A_{22}(t)$ x tempo, obtida através da CAP, cuja frequência de Larmor ω_L , é proporcional à intensidade do CHM; b) Resolução em tempo do sistema de medidas de CAP; c) curva de magnetização da amostra, em função da temperatura.

Se o CHM medido é muito intenso (valor absoluto grande), isto significa que o período é muito pequeno, ou seja, a frequência é muito alta e precisa-se de uma boa resolução em tempo do sistema, compatível com a frequência a ser medida. Se, no entanto, a resolução do equipamento já é a melhor possível e a medida está sendo realizada à temperatura T_1 , então pela observação da curva de magnetização em função da temperatura (curva de Brillouin), conclui-se que se deve efetuar a medida a uma temperatura $T_2 > T_1 < T_c$, para a qual o CHM é menor, pois a magnetização total é menor. Isto supondo o CHM proporcional à magnetização, o que em geral é verdade⁶⁵. Desta maneira, consegue-se um "aumento do período", o que torna possível a observação

de w_L com a resolução limitada em tempo, do equipamento usado. Por esse motivo, para cada liga geralmente foram realizadas várias medidas variando-se a temperatura e o arranjo experimental, até que se conseguisse uma curva de $A_{22}(t)$ com uma oscilação bem clara. Só esses resultados serão apresentados. Outro aspecto a ser considerado é ligado à estrutura das ligas estudadas. Como vimos, esta estrutura pode ser determinada através das técnicas de difração de raios-X. Porém, isso não é possível para as ligas confeccionadas com a ponta de prova radioativa. Como as ligas de Heusler tem estrutura cúbica, sua verificação pode ser feita, medindo-se pela técnica de CAP, a interação quadrupolar da liga, em sua fase paramagnética, pois se a liga estiver na estrutura correta (cúbica) e não existindo interação magnética nesta fase, $A_{22}(t)$ deve ser constante com o tempo. Por esta razão, antes de se medir a intensidade do CHM, foram realizadas essas medidas a uma temperatura $T > T_c$, para todas as amostras, visando avaliar a sua estrutura.

V.6.1 - Arranjos experimentais:

Como já foi dito, na determinação do CHM, são realizadas medidas de CAP a temperaturas em torno do valor de T_c . Se este valor é muito alto ou muito baixo, então os equipamentos necessários para as medidas são complexos, e serão tratados em detalhe a seguir no item (i), constituindo-se numa das dificuldades experimentais do presente trabalho.

A resolução em tempo de um equipamento convencional para

medidas de CAP (usando detectores de NaI(Tl)), que fica em torno de 2,0 ns, constitui-se numa outra dificuldade experimental, como já foi visto.

As medidas de CAP foram realizadas no IF-UFRGS, usando-se eletrônica nuclear convencional, para medidas de energia e tempo, e um espectrômetro de correlação angular. O espectrômetro é constituído de uma mesa circular de aço inoxidável, onde são instalados os detectores e de um módulo eletrônico que controla o tempo e a movimentação dos detectores na mesa. Usaram-se detectores de NaI(Tl) devido a sua boa resolução em tempo e alta eficiência de detecção. Esses detectores são acoplados a fotomultiplicadora RCA-8575, sendo que um deles permanece fixo e o outro móvel, parando em ângulos pré-determinados.

Dependendo da necessidade os detectores foram combinados da seguinte maneira: 2" x 2" (fixo) + 3" x 3" (móvel) - resolução = 2,8 nseg; 1 1/2" x 1" (fixo) + 2" x 2" (móvel) - resolução = 2,0 nseg.

Os ângulos são pré-estabelecidos por chaves de parada que também têm a função de enviar os espectros obtidos a uma determinada parte da memória do multicanal. O tempo de contagem em cada ângulo é selecionado previamente no módulo eletrônico de controle. A amostra é posicionada no centro geométrico da mesa a uma distância média dos detectores de 6 cm (dependendo do diâmetro do detector). O circuito eletrônico diferencial, está esquematizado na Figura 15.

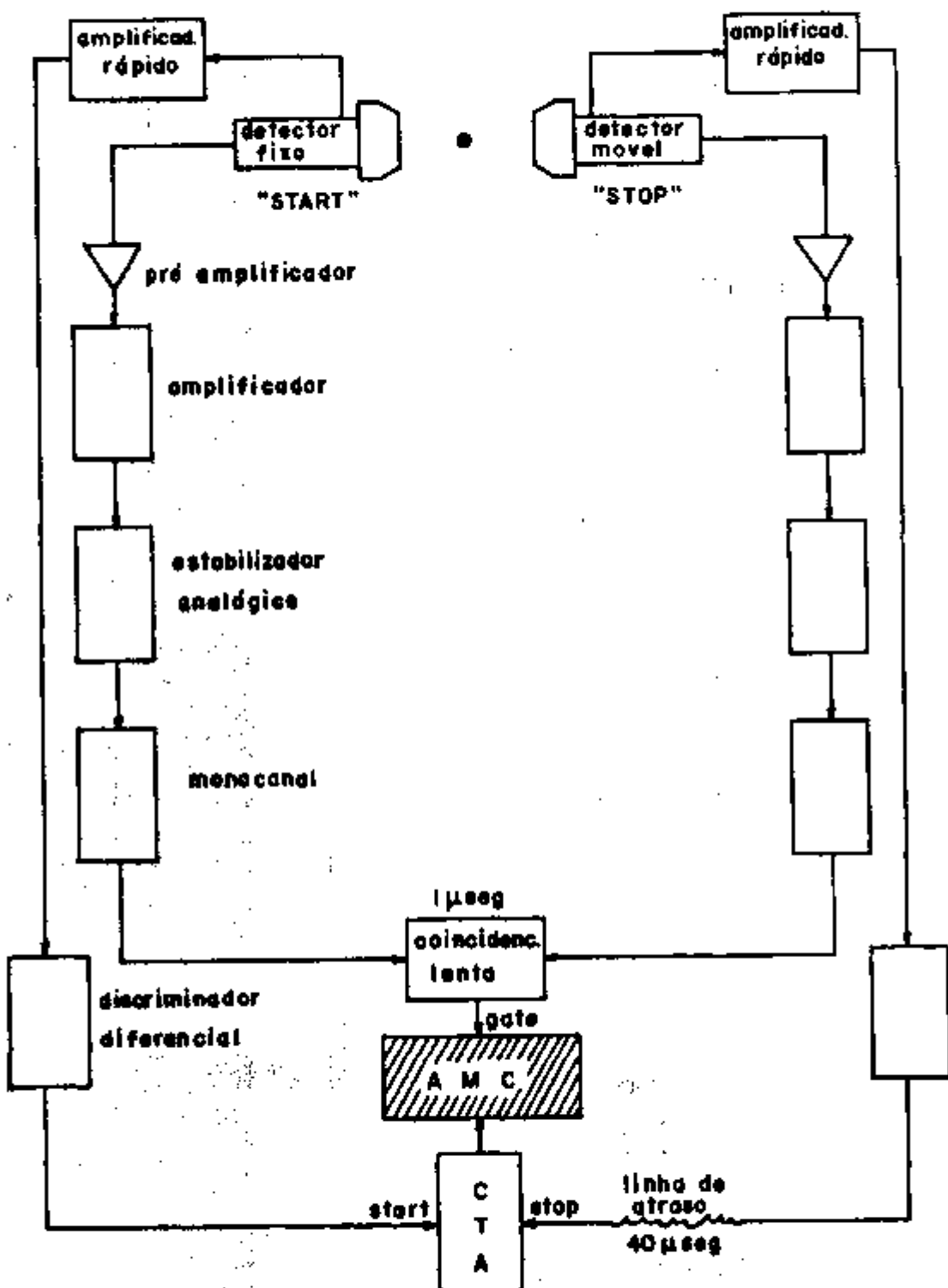


FIGURA 15 - Esquema em blocos do equipamento diferencial para medidas de CAP. AMC = analisador multicanal e CTA = conversor de tempo em amplitude.

Em cada base da fotomultiplicadora, existem duas saídas: uma do anodo, de onde se obtém um sinal negativo que traz a informação do tempo de chegada do fóton no detector, e a outra do nono dinodo, que fornece um pulso positivo proporcional à energia do raio gama. Os pulsos relacionados a estes dois tipos de informação são analisados em dois ramos distintos (um para tempo, outro para energia) do conjunto de módulos eletrônicos (Figura 15), sendo que cada ramo possui uma linha para cada detector. Os pulsos do anodo (rápido) são amplificados em um (Amplificador rápido EGG TD 101/N) e analisados em um Discriminador Diferencial (EGG TD 101/N). Este discriminador fornece um pulso lógico relacionado à informação de tempo; os pulsos lógicos da linha do detector fixo (que corresponde no caso, ao primeiro gama da cascata) e da linha do detector móvel (correspondente ao segundo gama), são injetados em um conversor de tempo em amplitude (CTA Ortec 437A). O CTA produz um sinal proporcional à diferença de tempo entre a chegada dos pulsos de "start" e "stop" neste módulo, que será a diferença entre a emissão dos gamas da cascata por um mesmo núcleo. Utilizando o sinal de coincidência lenta como "gate", este pulso provido do CTA é analisado pelo analisador multicanal.

i) Equipamentos para medida de CAP a temperaturas diferentes da ambiente.

i.1) Criostato de N₂-líquido

Para as medidas em que a amostra deve permanecer à temperatura do nitrogênio líquido (-196°C), foi usado um criostato especial, o qual é em essência uma "garrafa térmica" (DEWAR),

cujo formato permite a aproximação dos detectores da amostra. Na região em que se coloca a amostra, o criostato não é espelhado, possibilitando uma visualização da amostra para a centragem inicial (ver esquema na Figura 16).

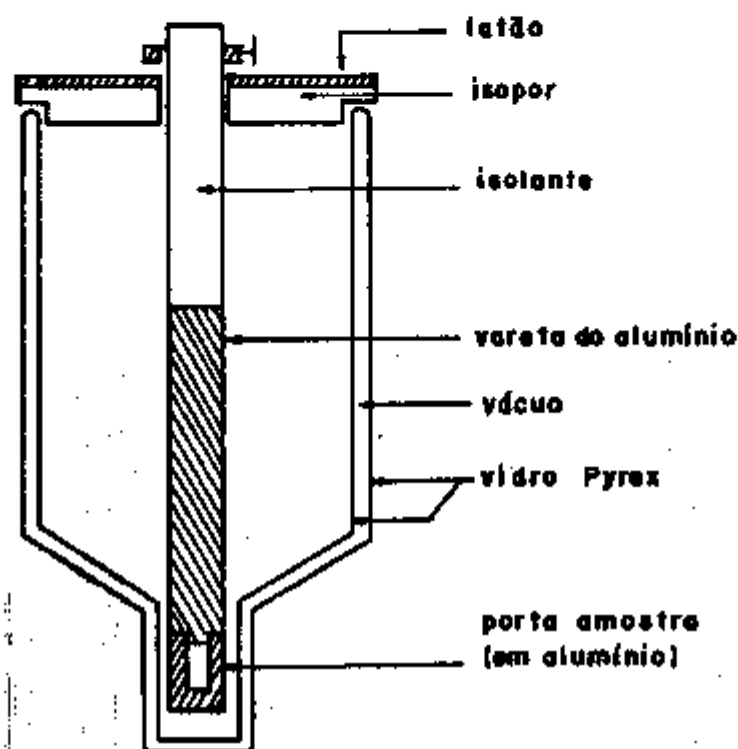


FIGURA 16 - Criostato a N_2 -líquido para medidas à temperatura de 77K.

1.2. Sistemas de controle de temperatura

Foram dois os sistemas usados para esse fim, e estão descritos abaixo:

a) Para medidas a temperaturas entre a do N_2 -líquido e a temperatura ambiente, foi utilizado o dispositivo da Figura 17 que consiste de uma barra de cobre, com uma das extremidades imersa em N_2 -líquido e numa parte da outra extremidade, está uma resistência elétrica. Nesta extremidade está também um

sensor térmico, próximo ao qual, se localiza a amostra. A barra de cobre é centrada, por isolantes térmicos, em um tubo de alto vácuo, e a ponta de vidro e o porta amostras, são de forma a poder se ajustar entre os polos do eletroímã da Figura 19.

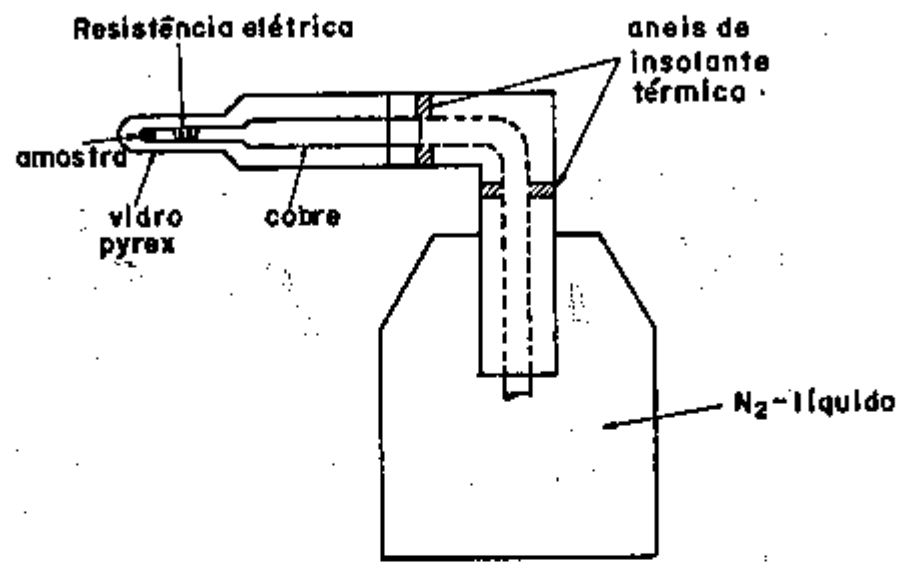


FIGURA 17 - Dedo frio com resistência para variação de temperatura.

b) Para as medidas acima da temperatura ambiente, foi utilizado um sistema que consiste em um tubo refratário de parede de 1 mm e diâmetro interno de ~ 5 mm, o qual é envolvido por uma resistência elétrica. Esse sistema todo é protegido e isolado termicamente por um cilindro de alumínio contendo lã de vidro. A amostra é colocada em um tubo de vidro e em vácuo, e este é introduzido dentro do tubo refratário, conforme Figura 18.

c) O controle de temperatura dos dois sistemas acima, é feito através de uma fonte de corrente, cuja potência de saída é controlada a partir da tensão de erro do sensor térmico próximo à amostra, em relação a uma tensão de referência. Para maiores detalhes consultar a referência 66.

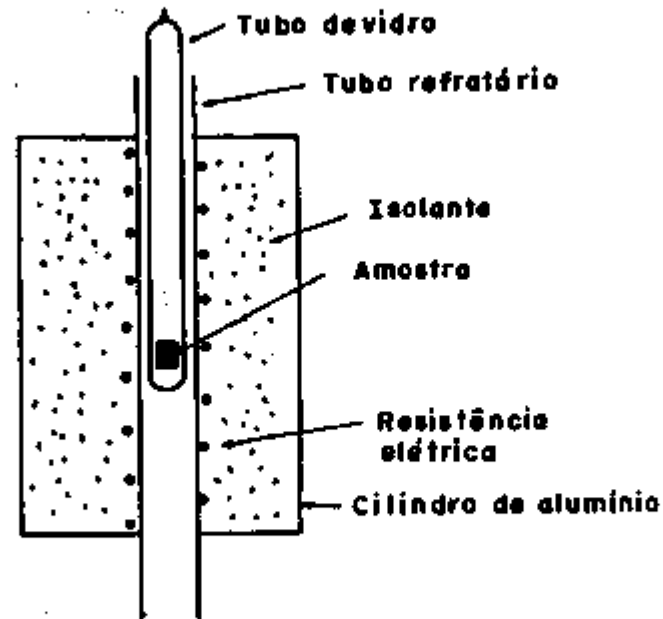


FIGURA 18 - Aquecedor tubular

1.3. Eletroímã Polarizador de Amostras:

Para as medidas de determinação do sinal do campo hiperfino magnético, o campo magnético externo para polarizar a amostra foi produzido por um eletroímã refrigerado a óleo, construído no IF-UFRGS. Este eletroímã produz campos até 18 kGauss (gap de 2 mm), e seu esquema está detalhado na Figura 19. O eletroímã é blindado e permite o uso de detectores sem guia de luz, aumentando assim a eficiência dos mesmos. Neste trabalho usamos um campo de 4 kGauss para um "gap" de 10 mm.

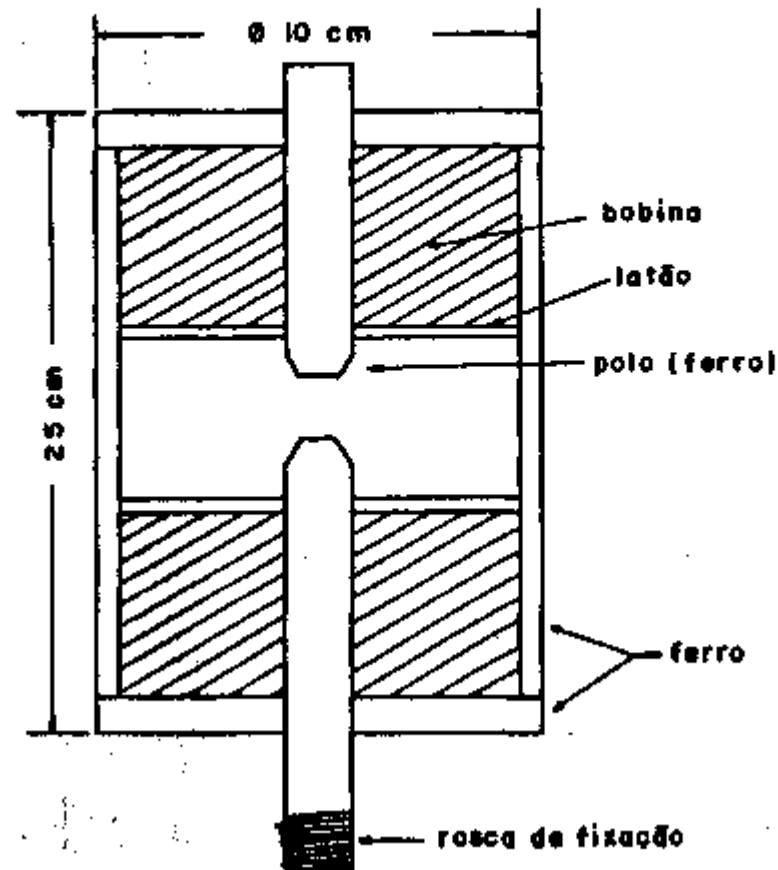


FIGURA 19 - Eletroímã refrigerado a óleo

V.6.2 - Medidas e resultados obtidos

Com o circuito eletrônico esquematizado na Figura 15, obtém-se no multicanal o espectro de coincidências atrasadas, que representa o número de coincidências que correspondem a cada intervalo de tempo t entre a emissão de dois raios gama sucessivos. As medidas das coincidências foram efetuadas em dois ângulos, 90° e 180° (entre os eixos dos detectores). A partir dos espectros calcula-se o coeficiente de correlação angular perturbada $A_{22}(t)$, através da expressão:

$$A_{22}(t) = 2 \frac{[w(180^\circ, t) - w(90^\circ, t)]}{w(180^\circ, t) + 2w(90^\circ, t)}$$

onde $w(\theta, t)$ é o número de coincidências no ângulo θ .

Do ajuste de $A_{22}(t)$ obtém-se a frequência de precessão w_L e através da expressão $w_L = -\mu_N g B/\hbar$ determina-se a intensidade de B , que é o campo hiperfino magnético procurado.

O sinal do campo hiperfino magnético é extraído da curva experimental representada pela razão $R(t, \theta=135^\circ)$, dada por:

$$R(t, 135^\circ) = -2b_2 \text{ sen } (2w_L t),$$

conforme detalhado no capítulo IV.

São mostrados a seguir as curvas obtidas de $A_{22}(t)$ para as cinco ligas estudadas. São apresentadas também as curvas de $R(t)$, que foram obtidas para duas das ligas. Não foi possível medir $R(t)$ para as demais amostras pois as mesmas estavam com baixa atividade específica.

São apresentadas, para cada caso, as condições em que foram efetuadas as medidas. Os pontos experimentais são graficados com barra de erro e a curva contínua é o ajuste por computador.

Para cada liga resumimos em tabela os dados mais significativos, discriminados abaixo:

- | | |
|------------|--|
| Temp. (K) | - temperatura em que foi efetuada a medida |
| Cont. Pico | - Contagem no pico, no instante $t=0$, no espectro obtido no multicanal |

Resol. Tempo (nseg)	- Resolução em tempo do equipamento
KSQ	- χ quadrado, número para avaliação do ajuste
w_L (MHz)	- Frequência de Larmor
δ	- Distribuição de frequências de Larmor, devido a impurezas ou imperfeições na amostra
Hhf (kGauss)	- Valor absoluto do CHM na temperatura indicada
%	- Porcentagem da amostra com o CHM indicado
SINAL	- Sinal positivo ou negativo do CHM.

A tabela que vem a seguir, para cada liga, visa dar uma noção de conjunto do trabalho realizado, pois os resultados finais do CHM, extrapolados a zero Kelvin, estão na Tabela 11, capítulo VII. Em todas as ligas, a medida refere-se ao campo hiperfino atuando no núcleo de ^{181}Ta , que resulta da transmutação $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$.

TABELA 5 - Medidas de CAP e ajuste de $A_{22}(t)$ para Co_2ZrAl , obtidos a partir da figura 20.

Temp. (K)	Cont. Pico	Resol. Tempo (nseg)	Resultado do ajuste					SINAL
			KSQ	δ	w_L (MHz)	Hhf (kGauss)	%	
300	142.000	2,8	-	-	-	-	-	-
77	124.000	2,8	1,6	0,02	184	187	100	-
168	50,000	2,8	-	-	-	-	-	negativo

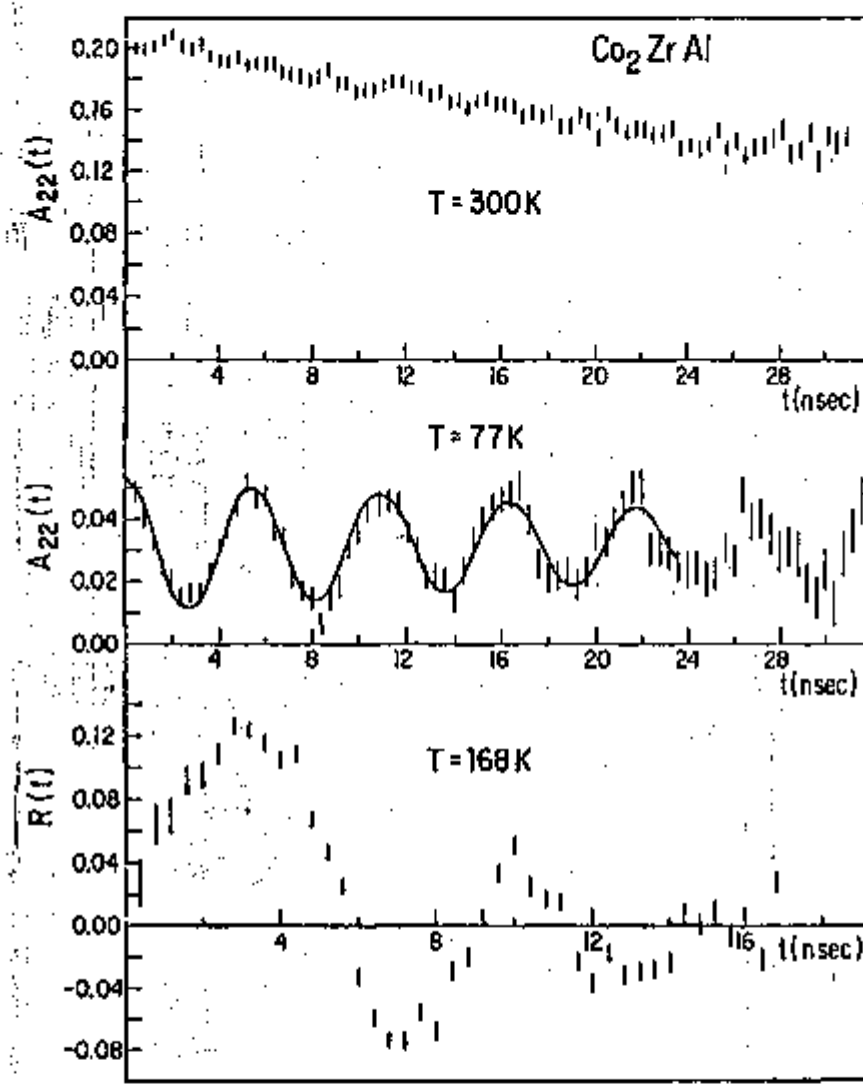


FIGURA 20 - Curvas de $A_{22}(t)$ para Co_2ZrAl , para temperaturas de 300 K ($>T_c$) e 77 K e $R(t)$ a 168 K. Temperatura de Curie medida: $T_c = 185$ K.

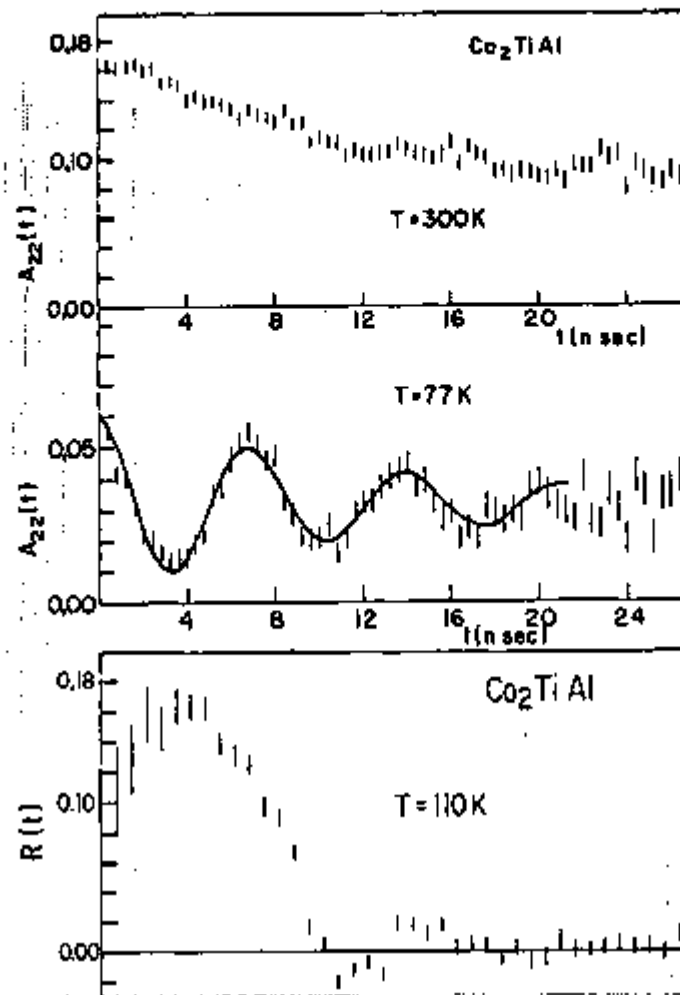


FIGURA 21 - Curvas de $A_{22}(t)$ para Co_2TiAl , para temperaturas de 300 K ($>T_c$), 77 K e $R(t)$ a 110 K.

Temperaturas de Curie medidas: $T_{c1} = 148$ K e $T_{c2} = 173$ K

TABELA 6 - Medidas de CAP e ajuste de $A_{22}(t)$ para Co_2TiAl , obtidas a partir da figura 21.

Temp. (K)	Cont. Pico	Resol. Tempo (nseg)	Resultado do ajuste					SINAL
			KSQ	δ	w_L (MHz)	Hhf (kGauss)	%	
300	101.000	2,8	-	-	-	-	-	-
77	155.000	2,8	1,9	0,08	141	143	-100	-
110	42.000	2,8	-	-	-	-	-	negativo

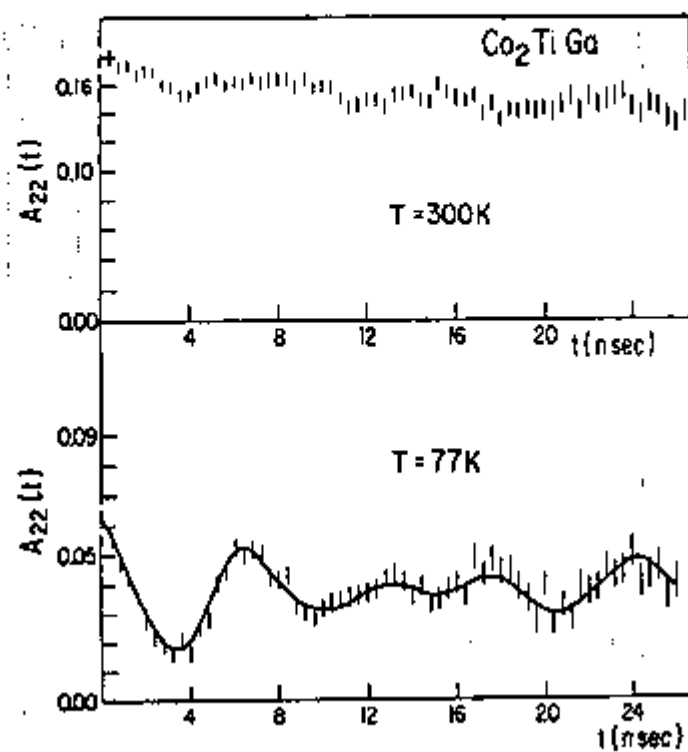


FIGURA 22 - Curva de $A_{22}(t)$ para Co_2TiGa , para temperaturas de 300 K ($>T_c$) e 77 K.

Temperatura de Curie medida: $T_c = 130$ K.

TABELA 7 - Medidas de CAP e ajuste de $A_{22}(t)$ para Co_2TiGa , obtida a partir da figura 22.

Temp. (K)	Cont. Pico	Resol Tempo (ns)	Resultado do ajuste					SINAL
			KSQ	δ	ω_L (MHz)	Hhf (kGauss)	$\%$	
300	89.000	2,8	-	-	-	-	-	-
77	158.000	2,8	1,1	0,03	132 157	134 159	40 60	-

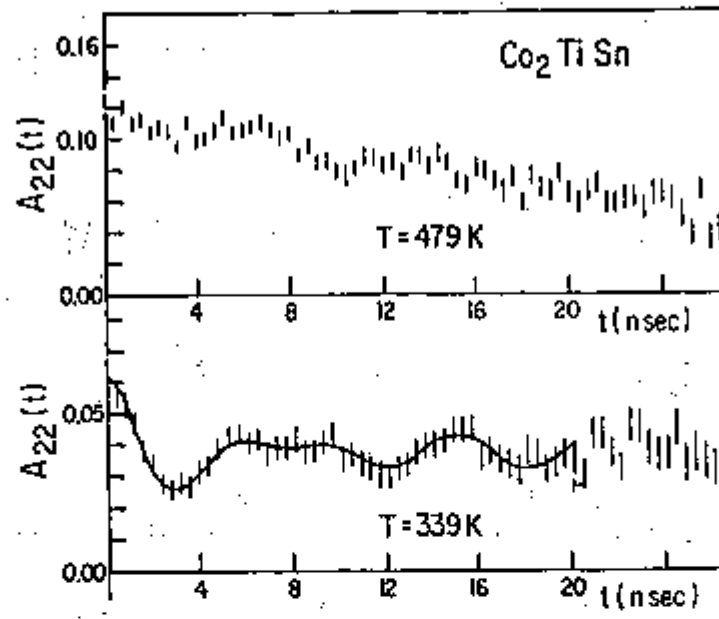


FIGURA 23 - Curvas de $A_{22}(t)$ para Co_2TiSn , para temperaturas de 479 K ($>T_C$) e 339 K. Temperatura de Curie medida: $T_C = 370$ K.

TABELA 8 - Medidas de CAP e ajuste de $A_{22}(t)$ para Co_2TiSn , obtidas a partir da figura 23.

Temp. (K)	Cont Pico	Resol. Tempo (ns)	Resultado do ajuste					% SINAL
			KSQ	δ	w_L (MHz)	Hhf (kGauss)		
479	71.000	2,8	-	-	-	-	-	-
339	141.000	2,8	0,66	0,09	152 180	155 183	33 67	-

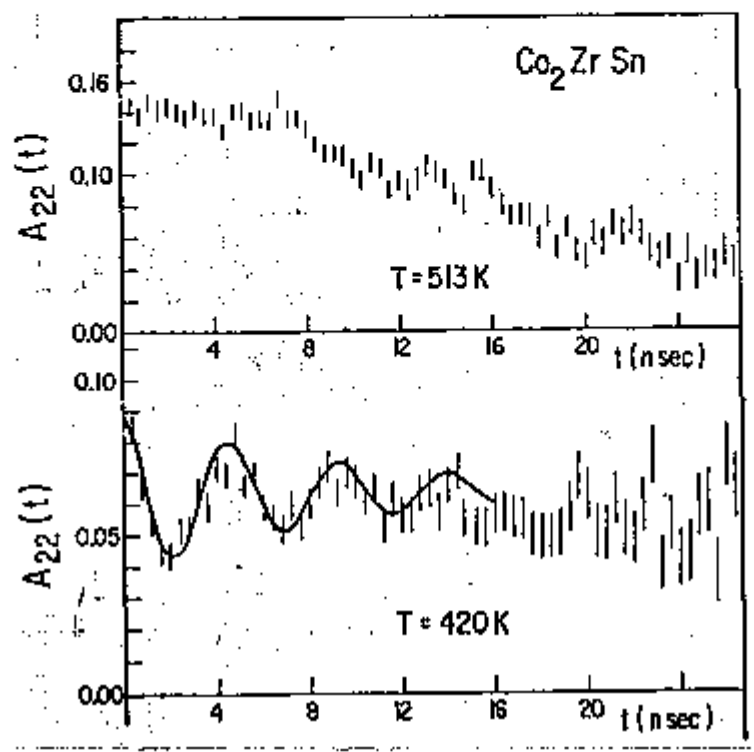


FIGURA 24 - Curva de $A_{22}(t)$ para Co_2ZrSn , para temperaturas de 513 K ($>T_c$) e 420 K. Temperatura de Curie medida: $T_c = 460$ K.

TABELA 9 - Medidas de CAP e ajuste de $A_{22}(t)$ para Co_2ZrSn , obtida a partir da figura 24.

Temp. (K)	Cont. Pico	Resol. Tempo (ns)	Resultado do ajuste					% SINAL
			KSQ	δ	w_L (MHz)	Hhf (kGauss)		
513	44.000	2,8	-	-	-	-	-	-
420	62.000	2,0	1,8	0,08	210	213	100	-

CAPÍTULO VI

ANÁLISE, DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

VI.1 - Análise dos resultados

VI.1.1 - Medidas de T_c

Medimos a temperatura de Curie das ligas em estudo, com o objetivo, conforme enunciado no capítulo V, de auxiliarmos na definição do CHM obtido e na extrapolação do mesmo a zero absoluto, pois para as ligas de Heusler, não se conhece até hoje nenhum caso de comportamento anômalo do CHM em relação à magnetização como função da temperatura⁶⁷. Na referência 22 estão os valores de T_c , magnetização de saturação e a curva de Brillouin para as ligas Co_2TiAl , Co_2TiGa e Co_2TiSn , sendo que na referência 68 encontramos a curva reduzida de Co_2ZrSn e o valor de magnetização desta liga está na referência 21.

Na Tabela 10, mostrada a seguir, estão os valores de T_c por nós obtidos e os da literatura. As curvas obtidas para a determinação de T_c , medidas usando um magnetômetro de amostra vibrante, são mostradas na Figura 13 do capítulo V.

Para as ligas Co_2TiGa e Co_2ZrAl os valores de T_c que determinamos concordam muito bem com os da referência 22. No caso de Co_2TiAl obtivemos dois valores para T_c , 148 K e 173 K, ambos diferentes do da literatura. A estimativa feita a partir da curva de $M^2 \times T$ (Figura 13), indica que a presença da componente com $T_c = 173$ K é de aproximadamente 10%. Conforme WEBSTER²²,

esta liga apresenta a fase $L2_1$ com pequena quantidade na fase B_2 . Assim, atribuímos $T_c = 148$ K como sendo a da fase $L2_1$.

TABELA 10 - Valores de T_c e da magnetização de saturação para as ligas de Heusler estudadas no presente trabalho.

LIGA	T_c (K) medido	T_c (K) (literatura)	magnetização saturação (e.m.u)
Co_2ZrAl	185 ± 2	185 (d)	14,4 (d)
Co_2TiAl	148 ± 2 173 ± 2	138 (a)	20,6 (a)
Co_2TiGa	130 ± 2	130 (a)	17,8 (a)
Co_2TiSn	370 ± 2	359 (a) 372 (f) 375 (c) (e)	37,8 (a)
Co_2ZrSn	460 ± 2	410 (g) (h) 430 (b) 444 (d) 468 (f)	25,7 (d)

(a) ref. 22; (b) ref. 80; (c) ref. 81; (d) ref. 34;
(e) ref. 83; (f) ref. 84; (g) ref. 36; (h) ref. 82.

Os valores de T_c obtidos para as ligas Co_2TiSn e Co_2ZrSn foram respectivamente 370 K e 460 K. As medidas citadas na literatura (ver Tabela 10), dão para estas temperaturas valores diferentes entre si. No caso de Co_2TiSn , o nosso resultado está relativamente de acordo com o da referência 84. Para Co_2ZrSn , existem quatro medidas anteriores e o nosso valor de 460 K está próximo ao da referência 84, com $T_c = 468$ K.

As curvas de magnetização versus temperatura, mostradas na Figura 25 foram obtidas da literatura ou construídas por nós, a partir de T_c e da magnetização de saturação.

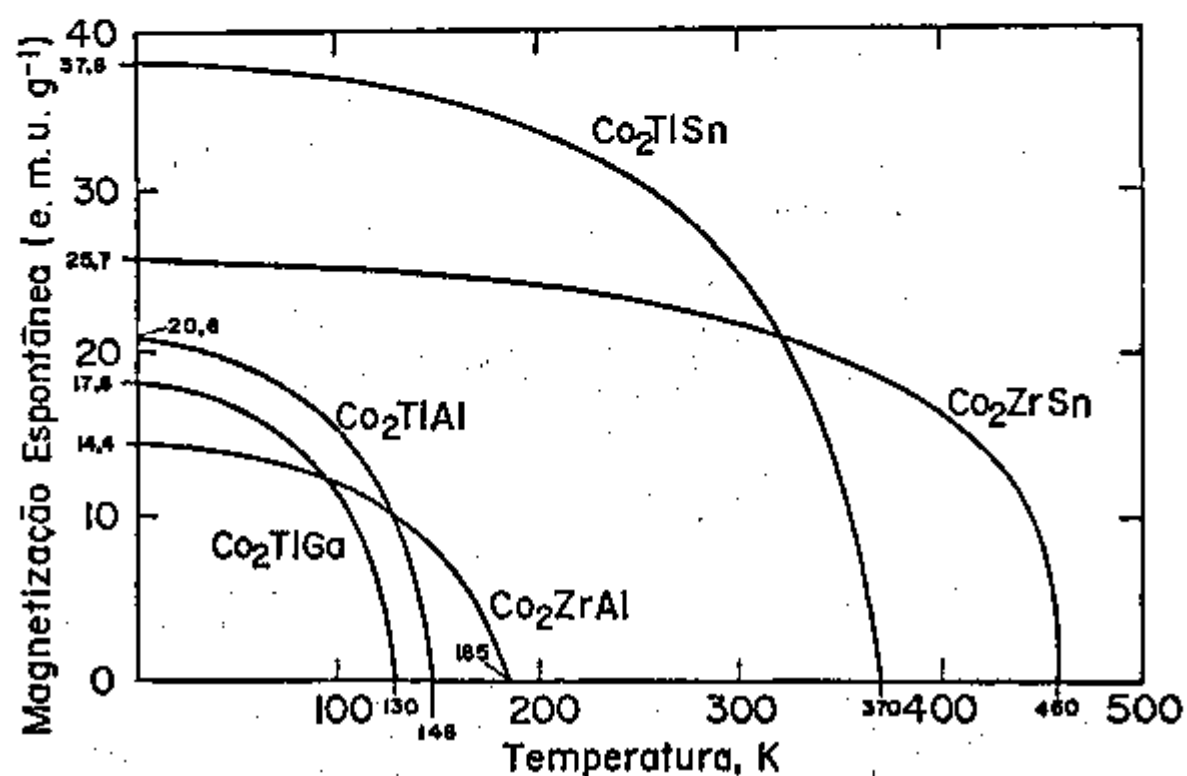


FIGURA 25 - Curvas da magnetização x temperatura para as ligas de Heusler estudadas neste trabalho (veja texto).

1) Para as ligas Co₂TiAl, Co₂TiGa e Co₂TiSn, as curvas da magnetização x temperatura foram medidas por WEBSTER²². No caso de Co₂TiAl e Co₂TiSn, as curvas foram renormalizadas usando os nossos valores de T_c .

2) SOBCZAK⁶⁸ mediu a magnetização versus temperatura para a liga Co₂ZrSn e apresentou sua curva reduzida. Na referência 21 está o valor da magnetização de saturação, permitindo a reconstrução da curva, usando o nosso valor de T_c .

3) No caso da liga Co₂ZrAl, não encontramos medidas

de magnetização x temperatura. Assim, contruímos esta curva supondo que ela tem o mesmo comportamento da liga Co_2TiAl , pelo fato do Zr estar na mesma coluna da Tabela Periódica dos Elementos, em que está o Ti. Reforça ainda esta suposição, o fato de que na referência 68 as curvas reduzidas experimentais para Co_2HfSn e Co_2ZrSn são coincidentes (Zr e Hf também estão na mesma coluna daquela tabela).

VI.1.2 - Medidas do campo hiperfino magnético

Para as ligas Co_2ZrAl e Co_2TiGa , as medidas de Correlação Angular Perturbada (CAP), acima de T_c , mostraram que a interação quadrupolar é pequena e as ligas são essencialmente cúbicas, conforme ilustram as Figuras 20 e 22. No caso das ligas Co_2TiAl , Co_2TiSn e Co_2ZrSn (Figuras 21, 23 e 24), a determinação da interação quadrupolar acima de T_c mostrou ser fraca, não afetando muito a medida realizada abaixo de T_c , para a determinação do CHM. As temperaturas em que estas medidas foram realizadas estão indicadas nos gráficos de $A_{22}(t)$ (Figuras 20 a 24 do capítulo V).

i) Co_2ZrAl : Para esta liga o valor do campo hiperfino magnético obtido por ajuste de computador, a 77 K, é - 184 kGauss, o qual, extrapolado para zero absoluto dá o valor de -201 kGauss. O sinal do campo hiperfino magnético foi determinado à temperatura de 168 K, sendo negativo. A Figura 20 mostra o gráfico de $A_{22}(t)$ com o ajuste em linha contínua. Na mesma figura está também a razão $R(t)$ medida e da qual extraímos o sinal do Hhf.

ii) Co_2TiAl : O ajuste por computador da curva $A_{22}(t)$,

TABELA 11 - Valores obtidos para o CHM. O sinal somente foi determinado para Co_2ZrAl e Co_2TiAl .

LIGA	T_c (K) (medido)	Hhf determinado		sítio	Fase da liga	Quant. Perc.	Hhf extrapolado para 0 K (kGauss)
		Temp. (K)	Valor (kGauss)				
Co_2ZrAl	185 ± 2	77	-184	-	$L2_1$	-100%	-201 ± 5
Co_2TiAl	148 ± 2 173 ± 2	77	-143	-	$L2_1$	-100%	-168 ± 4
Co_2TiGa	130 ± 2	77	159 134	A B	$L2_1$	60% 40%	199 ± 5 168 ± 4
Co_2TiSn	370 ± 2	339	183 155	A B	$L2_1$	67% 33%	494 ± 12 418 ± 10
Co_2ZrSn	460 ± 2	420	213	-	$L2_1$	-100%	385 ± 10

medida à temperatura de 77 K (Figura 21), revela a existência de uma única frequência para o núcleo de prova, sendo o respectivo campo hiperfino $H_{hf} = 143$ kGauss, com uma distribuição de 8%. Esta é a fase $L2_1$ e não foi detectado, dentro do limite de ajuste da curva de $A_{22}(t)$, outro sítio com campo hiperfino magnético diferente, como indicam as nossas medidas de T_c , bem como os estudos da referência 34, que também sugerem a existência de uma pequena quantidade da fase B2, na liga. Na realidade a curva de $A_{22}(t)$ pode ser ajustada por duas frequências próximas, com uma distribuição de 2%, mas o ajuste não é melhor que o feito para uma única frequência, como mostrado na Figura 21. A extrapolação do valor do campo hiperfino magnético obtido a 77 K, para o zero absoluto, levou-nos a $H_{hf} = -168$ kGauss. A determinação do sinal foi realizada a 110 K e mostra que o sinal é negativo. A causa do brusco amortecimento da oscilação de $R(t)$ deve-se ao fato de que não foi possível conter a amostra corretamente entre os polos do eletroímã e assim, parte da mesma ficou submetida a um campo magnético não uniforme. Foi necessário usar quantidade em excesso da amostra, pois a atividade específica já estava fraca ao ser feita a medida. É provável também que para esta liga o campo magnético externo (- 4 kGauss) fosse insuficiente para o total alinhamento dos domínios magnéticos. De qualquer modo, a metade do primeiro ciclo de precessão é suficiente para determinar o sinal do campo. Os gráficos de $A_{22}(t)$ com ajuste bem como o de $R(t)$ são vistos na Figura 21.

iii) Co_2TiGa : A medida de Correlação Angular Perturbada a 77 K foi ajustada por computador e obtivemos dois campos hiperfinos magnéticos. No sítio A, $H_{hf} = 159$ kGauss, que repré

senta 60% da amostra e no sítio B, $H_{hf} = 134$ kGauss. A extrapolação a zero Kelvin conduziu-nos respectivamente aos valores, 199 kGauss e 168 kGauss. O sítio A corresponde à estrutura $L2_1$, e o que definimos como o sítio B pode referir-se à presença de uma desordem local (ou defeitos), que afetam o campo hiperfino, mas não modificam o valor de T_c , que é único, como bem mostra a Figura 13. Uma outra alternativa é que a amostra contenha duas fases, com diferentes campos magnéticos, mas com temperaturas críticas magnéticas próximas. O gráfico de $A_{22}(t)$ com o ajuste está na Figura 22. É interessante observar que a curva de $A_{22}(t)$ na fase paramagnética mostra tratar-se de uma liga de boa estrutura.

iv) Co_2TiSn : O ajuste da curva de $A_{22}(t)$ para esta liga só foi possível com duas frequências próximas, mostrando também a existência de duas fases magnéticas: o sítio A representa 67% da amostra e associamos a ele a estrutura $L2_1$ e o sítio B, representa 33%. Os valores extrapolados para zero Kelvin são: sítio A, $H_{hf} = 494$ kGauss e sítio B, $H_{hf} = 418$ kGauss. Aqui também temos dois campos hiperfinos, cuja explicação deve ser semelhante à do caso anterior, pois determinamos um único T_c para esta amostra (Figura 13). O gráfico de $A_{22}(t)$ com ajuste está na Figura 23. É interessante observar que o ajuste da curva implica no fato de que as duas frequências aparecem com amplitudes de sinal oposto. Isto significa que os dois campos hiperfinos têm sinais opostos.

v) Co_2ZrSn : O ajuste de $A_{22}(t)$ das medidas de Correlação Angular Perturbada a 420 K nos forneceu uma só frequência e o valor do campo hiperfino magnético extrapolado a zero Kel-

vin é $H_{hf} = 385$ kGauss. A curva de $A_{22}(t)$ e o ajuste são mostrados na Figura 24.

VI.2. Discussão dos resultados

As teorias mais aceitas para descrever o comportamento do campo hiperfino magnético, em sítios não magnéticos, em ligas de Heusler ferromagnéticas, são os modelos de JENA-GELDART (J-G)^{9,33,69} e do BLANDIN-CAMPBELL (B-C)^{11,32,70}. Essas teorias supõem que as propriedades magnéticas das ligas de Heusler são devidas fundamentalmente às interações de troca entre os elétrons de condução tipo s e os elétrons d localizados.

O modelo J-G foi feito para ligas de Heusler do tipo X_2MnZ e as considera como um meio magnético homogêneo. Esse modelo prediz que o campo hiperfino magnético no sítio do núcleo de prova não magnético numa matriz ferromagnética (no caso de X_2MnZ , tratando-se dos sítios X e Z), é, conforme visto no capítulo III, dado por:

$$H = -\frac{8}{3} \pi \mu_B \alpha^2 P(0) ,$$

O modelo B-C, também feito para ligas do tipo X_2MnZ , considera a liga de Heusler como uma matriz não magnética, com impureza magnética (Mn, no caso de X_2MnZ). Esta aproximação é uma extensão do modelo RKKY, no mesmo espírito da teoria de Daniel-Friedel. Neste modelo o campo hiperfino magnético é proporcional à densidade de spin perturbada localmente pela blindagem do átomo não magnético, explicitando portanto, a contribui

ção do átomo de prova. Nesta teoria o campo hiperfino magnético devido a um dipolo magnético localizado à distância r_1 do núcleo de prova pode ser expresso por¹³:

$$H_{r_1} \propto \left(\frac{1}{r_1^3}\right) \cos(2 k_F r_1 + 2 \delta_0 + \eta)$$

Do ponto de vista teórico, o campo hiperfino magnético tende a aumentar conforme k_F aumenta, como pode ser observado da simples análise da expressão usada para o cálculo do CHM, tanto no modelo J-G quanto no B-C.

No presente trabalho calculamos k_F para as ligas aqui estudadas e também para resultados de outros autores, com o objetivo de construirmos uma sistemática de Hhf versus k_F , não só para o sítio Z, onde as medidas, em geral, foram realizadas no Sn por efeito Mössbauer, como também para o sítio Y, para o qual os campos hiperfinos foram medidos por Correlação Angular Perturbada, usando o Hf como núcleo de prova, como no presente trabalho. Inicialmente vamos analisar alguns resultados da literatura.

Usando o modelo J-G foram efetuados cálculos teóricos para diversas ligas de Heusler do tipo $X_2MnZ^{9,63}$ mostrando que o campo hiperfino magnético aumenta quando k_F aumenta, como previsto. Podemos citar ainda alguns dados experimentais nos quais os valores do campo hiperfino magnético medidos no sítio Sn concordam com o modelo J-G. É o caso da liga $(Ni_{1-x}Pd_x)_2MnSn^{71}$, onde variando-se x podemos ter uma variação quase contínua de

n_0 e conseqüentemente de k_F . O mesmo se aplica às ligas Cu_2MnZ ($Z = Al, In, Sn$)⁷² e Pd_2MnZ ($Z = Sn, Sb$)^{72,73}. Citamos ainda a liga $Cu_2Mn(In_{1-x}Sn_x)$ ⁷⁴ para a qual as medidas experimentais estão em bom acordo com o modelo J-G e também com o B-C, sendo que aqui a variação de x também permite uma variação quase contínua de k_F .

Já para a liga Ni_2MnZ ($Z = Ga, In, Sn, Sb$), as medidas experimentais não conseguem definir uma clara sistemática de k_F em função do H_{hf} , como pode ser observado na Tabela 12.

TABELA 12 - Os valores de T_C , a , μ e H_{hf} são das referências indicadas na tabela.

LIGA	T_C (K)	a (Å)	μ_{total} (μ_B)	H_{hf-Sn} (kGauss) 77 K	(a) n_0 (Å^{-3})	(b) n	(b) k_F (Å^{-1})	Ref.
Ni_2MnGa (Sn)	379	5,825	4,17	+ 16	0,125	1,544	1,547	72, 31
Ni_2MnIn (Sn)	323	6,068	4,40	109	0,115	1,606	1,504	72, 31
Ni_2MnSn	344	6,052	4,05	+ 87	0,127	1,759	1,555	72,31,73,78
Ni_2MnSb (Sn)	360	6,000	3,27	+ 52	0,135	1,822	1,587	72, 31

(a) calculados na referência 78

(b) calculados neste trabalho.

O cálculo de n e k_F foram efetuados com base nos valores de n_0 , sendo n , n_0 e k_F definidos nas referências 76 e 13.

Para outras ligas, quando observamos a variação do H_{hf} em função de k_F , o que notamos é que a sistemática experimental é contrária ao que prevêm os modelos de J-G e B-C. Na liga Rh_2MnZ ($Z = Ge, Sn, Pb$)⁷⁵, foram determinados os valores de

H_{hf} no sítio do Mn com ^{111}Cd (método Correlação Angular Perturbada) e no sítio Z, com ^{119}Sn (efeito Mössbauer). Os valores H_{hf} foram extrapolados a zero absoluto e seguem uma sistemática com relação a k_F , em desacordo com os modelos J-G e B-C, conforme pode ser visto na Figura 26 e na Tabela 13.

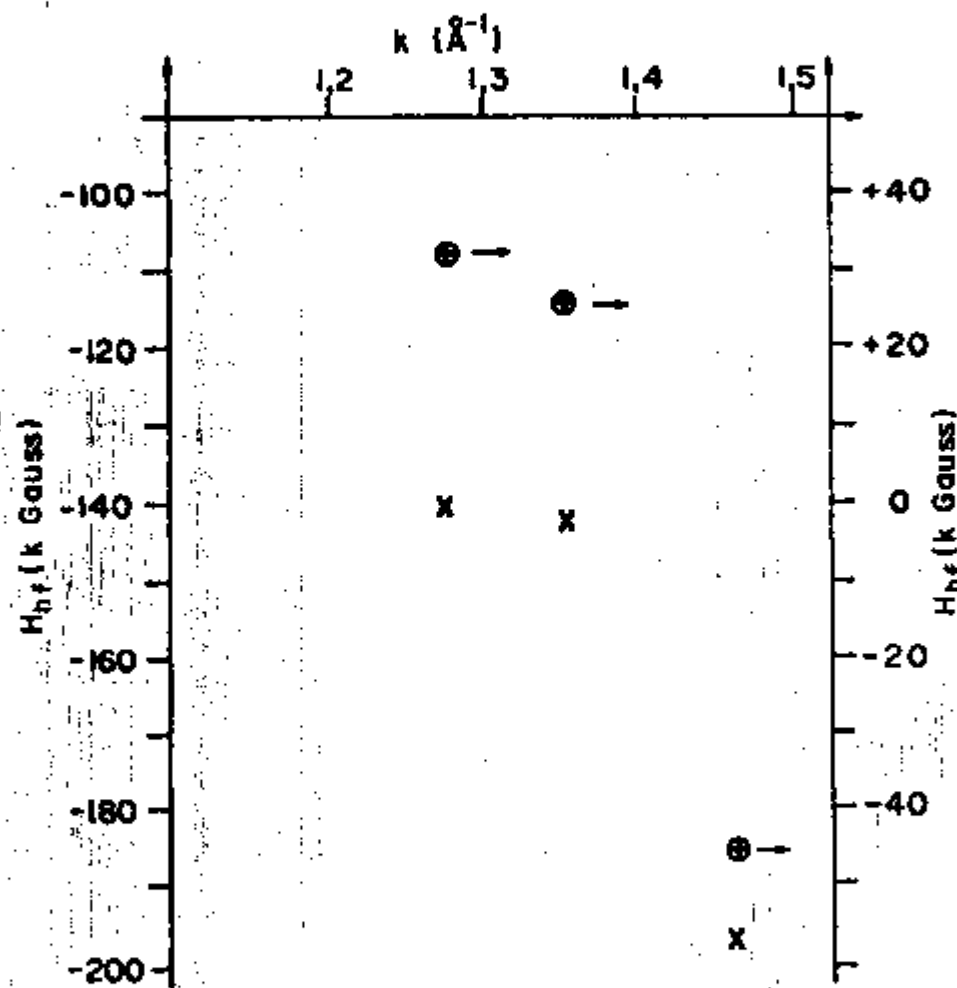


FIGURA 26 - Gráfico de $H_{hf} \times k_F$ para a liga Rh_2MnZ ($Z = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$). O símbolo X indica medidas no sítio Y (Cd) e o símbolo \oplus indica medidas no sítio Z (Sn). Observe a diferença de escala nas ordenadas.

TABELA 13 - Liga Rh_2MnZ ($Z = Ge, Sn, Pb$). Os valores de T_c , a , μ e H_{hf} são das referências 75, 31, 79.

LIGA	T_c (K)	a (Å)	μ_{total} (μ_B)	$H_{hf} - Sn$ (kGauss) zero K	$H_{hf} - Cd$ (kGauss) zero K	n_o (a) (Å^{-3})	n (b)	k_F (Å^{-1})
$Rh_2MnGe_{0,98}Sn_{0,02}$	450	6,030 (5)	4,62	- 47 (2)	- 198 (3)	0,106	1,452	1,464
$Rh_2MnPb_{0,98}Sn_{0,02}$	338	6,313 (5)	4,12	+ 25 (2)	- 144 (3)	0,084	1,283	1,355
Rh_2MnSn	412	6,252 (5)	3,10	+ 32 (2)	- 141 (3)	0,070	1,111	1,275

(a) calculado na referência 78.

(b) calculado neste trabalho.

Na liga $\text{Co}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)\text{Sn}$ ⁷⁶, para $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$) foram determinados os valores do campo hiperfino magnético no sítio Z, pelo efeito Mössbauer, no ¹¹⁹Sn. As medidas foram realizadas à temperatura de 4,2 K e a tendência observada é contrária à dos modelos J-G e B-C, pois k_F aumenta no sentido de $\text{Co}_2\text{TiSn} \rightarrow \text{Co}_2\text{VSn}$ e Hhf diminui, conforme mostrado na Tabela 14 e na Figura 27.

TABELA 14 - Valores medidos para $\text{Co}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)\text{Sn}$ da referência 76 e valores calculados neste trabalho.

LIGA	a (Å)	μ_{Co} (μ_B)	n (a)	n_{Co} (a) (Å ⁻³)	k_F (a) (Å ⁻¹)	Hhf Sn (kGauss)
Co_2TiSn	6,049 (5)	0,87 (5)	1,805		1,564	+ 80 (3)
$\text{Co}_2\text{Ti}_{0,98}\text{V}_{0,02}\text{Sn}$	6,051	0,98	1,800	0,123	1,567	+ 68 (3)
$\text{Co}_2\text{Ti}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{Sn}$	6,040	1,07	1,855	0,134	1,586	+ 45 (3)
$\text{Co}_2\text{Ti}_{0,92}\text{V}_{0,06}\text{Sn}$	6,034	0,91	1,785	0,130	1,567	+ 18 (2)
$\text{Co}_2\text{Ti}_{0,92}\text{V}_{0,08}\text{Sn}$	6,014	0,88	1,780	0,131	1,571	+ 11 (2)
Co_2VSn	5,988	0,31	1,955	0,146	1,628	+ 7 (1)

(a) calculados neste trabalho, com valores da referência 76.

A liga $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,98-x}\text{Si}_x)\text{Sn}_{0,02}$ ¹³ com $x = 0; 0,2; 0,4; 0,58; 0,78$ foi estudada no sítio Z com ¹¹⁹Sn, por efeito Mössbauer. Os resultados são apresentados na Tabela 15. A Figura 28 mostra a curva obtida com os dados experimentais e as curvas teóricas calculadas pelos modelos J-G e B-C.

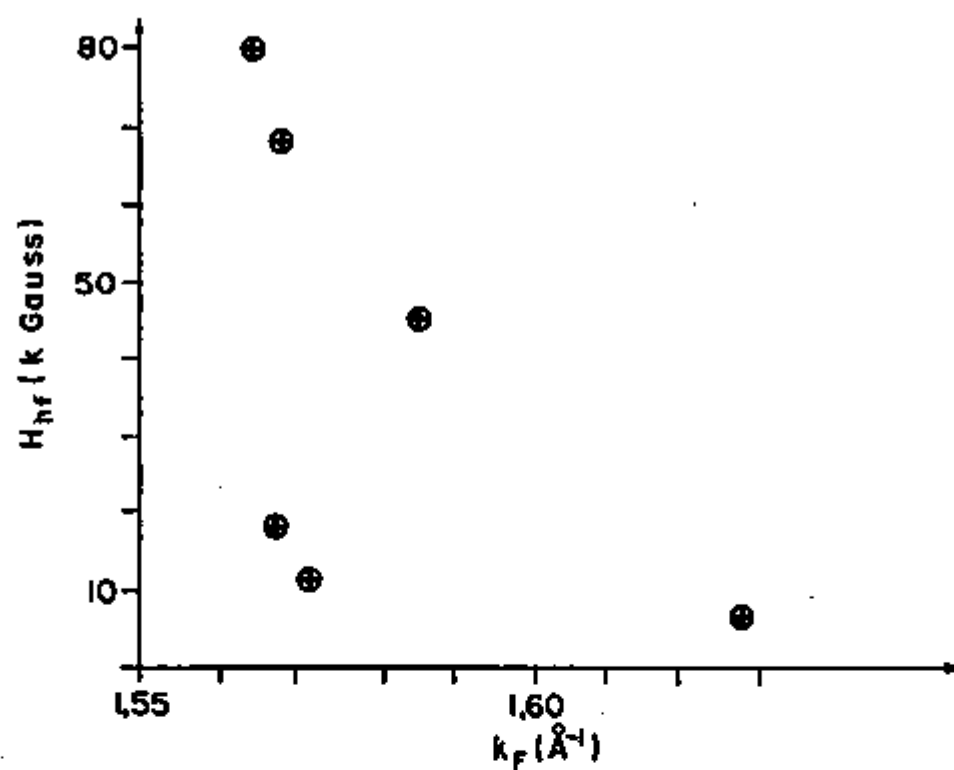


FIGURA 27 - Gráfico de H_{hf} x k_F para $Co_2(Ti_{1-x}V_x)Sn$ onde o símbolo \oplus indica os pontos experimentais.

TABELA 15 - Valores para alguns parâmetros da liga $Co_2Mn(Al_{0,98-x}Si_x)Sn_{0,02}$ conforme referência 23.

LIGA	a (Å)	μ_{Co} (a) (μ_B)	μ_{Mn} (a) (μ_B)	k_F (Å^{-1})
$Co_2MnAl_{0,98}Sn_{0,02}$	5,758 (3)	0,50	3,01	1,38
$Co_2MnAl_{0,78}Si_{0,20}Sn_{0,02}$	5,731	-	-	1,43
$Co_2MnAl_{0,58}Si_{0,40}Sn_{0,02}$	5,707	-	-	1,47
$Co_2MnAl_{0,40}Si_{0,58}Sn_{0,02}$	5,692	-	-	1,52
$Co_2MnAl_{0,20}Si_{0,78}Sn_{0,02}$	5,674	-	-	1,56
$Co_2MnSi_{0,98}Sn_{0,02}$	5,658	0,75	3,58	1,60

(a) Estes valores são supostos variarem linearmente com x , entre os valores para Co_2MnAl e Co_2MnSi .

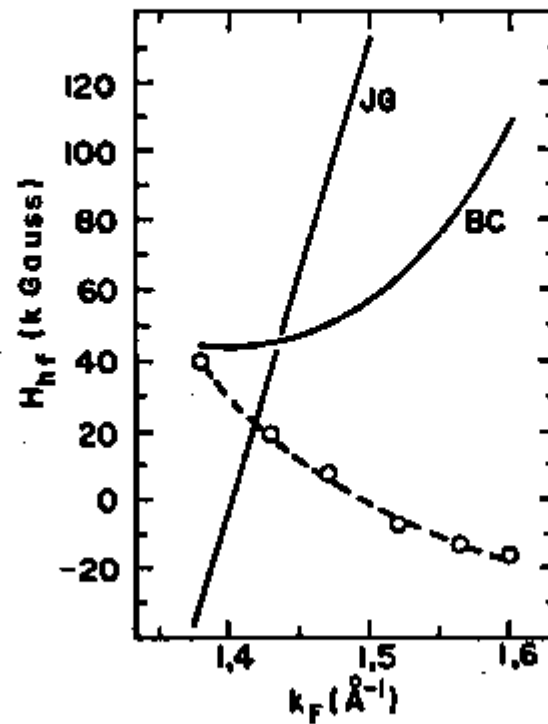


FIGURA 28 - Gráfico de H_{hf} x k_F para $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al},\text{Si})$. Os símbolos \circ indicam pontos experimentais e a linha contínua, cálculos efetuados segundo os modelos de J-G e B-C.

É clara a discrepância entre a curva experimental e as curvas teóricas da Figura 28 e o fato de as medidas terem sido realizadas a 77 K não altera, em essência, a tendência que se observa para H_{hf} e k_F , que é contrária às previsões teóricas de J-G e B-C.

A seguir mostraremos os dados obtidos neste trabalho, medidas de H_{hf} no sítio Y das ligas de Heusler do tipo Co_2YZ , com Y = Ti, Zr e Z = Al, Ga, Sn. O método utilizado, como sabemos, foi o de Correlação Angular Perturbada e o núcleo de prova, o ^{181}Hf . Na Tabela 16 apresentamos os parâmetros experimentais mais importantes, bem como os cálculos que realizamos para

TABELA 16 - Valores experimentais e calculados para as ligas Co_2YZ (Y = Ti, Zr e Z = Al, Ga, Sn) e para as ligas Co_2HfZ (Z = Al, Ga, Sn) da referência 77.

LIGAS	T_c (K)	a (Å)	μ_{Co} (μ_B)	Hhf-Hf (kGauss) zero K	(b) n	k_F (b) (Å ⁻¹)	$\frac{\text{Hhf}}{\mu_{\text{Co}}}$ (b)	$\frac{\text{Hhf}}{T_c}$ (b)
Co_2ZrAl	185 (2) (a)	6,08	0,30	-201 (5) (a)	1,510	1,471	660,00	1,07
Co_2TiAl	148 (2) (a)	5,85	0,35	-168 (4) (a)	1,225	1,426	505,71	1,20
Co_2TiGa	130 (2) (a)	5,85	0,40	199 (5) (a)	1,250	1,395	500,00	1,54
Co_2TiSn	370 (2) (a)	6,07	1,03	494 (12) (a)	1,805	1,564	482,52	1,34
Co_2ZrSn	460 (2) (a)	6,25	0,80	385 (10) (a)	1,655	1,475	481,25	0,84
Co_2HfSn	423	6,22	0,80	428	1,690	1,493	535,00	1,01
Co_2HfGa	186	6,03	0,30	-234	1,200	1,374	780,00	1,26
Co_2HfAl	193	6,02	0,40	-210	1,250	1,395	525,00	1,08

a (Å) e μ_{Co} - referência 22, T_c e CHM - Co_2HfZ (Z = Al, Ga) - ref. 77; Co_2HfSn - ref. 46.

(a) medidas deste trabalho

(b) calculados neste trabalho.

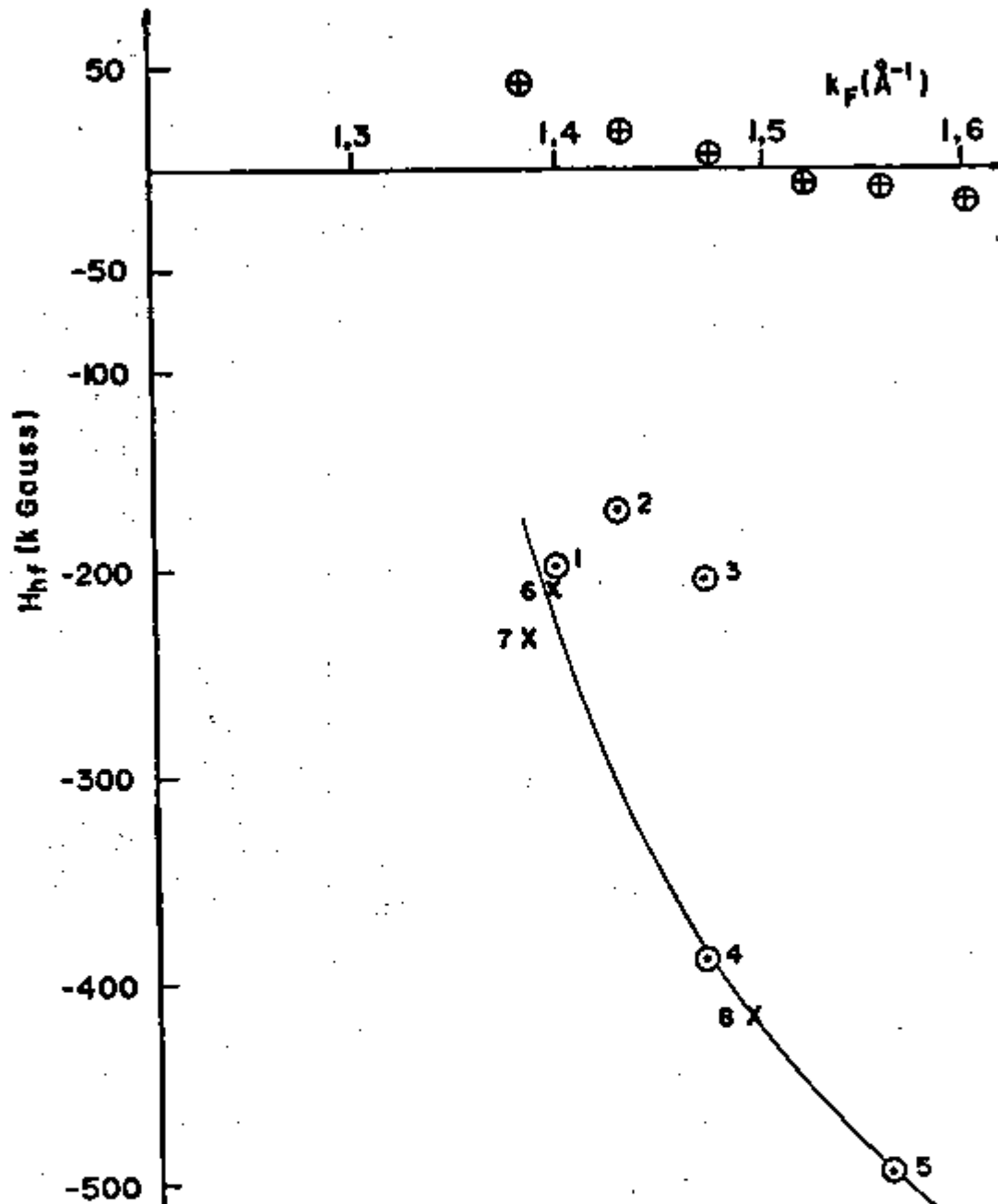


FIGURA 29 - Gráfico de H_{hf} x k_F para as ligas $Co_2Mn(Al, Si)$ da referência 13; $Co_2HfZ(Al, Sn, Ga)$ da referência 77 e para $Co_2YZ(Y = Ti, Zn; Z = Al, Sn, Ga)$ deste trabalho. A linha cheia é só para guiar os olhos e indicar a tendência. Os símbolos indicam: \odot 1, 2, 3, 4, 5 - respectivamente Co_2TiGa , Co_2TiAl , Co_2ZrAl , Co_2ZrSn e Co_2TiSn ; X 6, 7, 8 - respectivamente Co_2HfAl , Co_2HfGa e Co_2HfSn ; \oplus as medidas para $Co_2Mn(Al, Si)$, ref. 23.

as ligas de Heusler em estudo. Para ampliar a nossa sistemática, incluímos nesta tabela os valores de Hhf também obtidos no nosso laboratório, pela mesma técnica, de Correlação Angular Perturbada, com ^{181}Hf , no sítio Y, para as ligas Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$)⁷⁷ e $(\text{Co}_2\text{HfSn})^{48}$.

A Figura 29 mostra que os dados estão dispersos, mas evidenciam uma clara tendência de variação do campo hiperfino magnético com k_p que também é oposta às previsões teóricas. Na verdade, os valores dos campos medidos neste trabalho seguem a mesma tendência observada nas ligas Co_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}$), conforme a Figura 28, $\text{Co}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)\text{Sn}$, da Figura 27 e Rh_2MnZ ($Z = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$), da Figura 26 para os sítios Z nos três sistemas e para o sítio Y no último.

Os campos hiperfinos magnéticos obtidos a partir das medidas realizadas nas diversas temperaturas, foram extrapolados a zero Kelvin, supondo que o campo magnético segue a curva da magnetização versus a temperatura. Observando na Tabela 16 as razões determinadas entre os valores do campo hiperfino magnético e o momento magnético no cobalto (μ_{Co}) e a temperatura crítica magnética (T_c), notamos que existe uma clara correlação e também coerência entre os valores dos campos aqui determinados.

A razão $\text{Hhf}/\mu_{\text{Co}}$ mostra que o campo hiperfino magnético é proporcional ao momento magnético atômico localizado no átomo de Co, dentro de 10%, para a maioria das ligas, somente diferindo no caso do Co_2ZrAl (30%) e Co_2HfGa (50%). Isto, porém, poderia ser explicado, pelo menos em parte, principalmente considerando que o erro nos valores determinados do momento

magnético está dentro de 25% ⁷⁷.

Os resultados da razão H_{hf}/T_c mostram para a maioria das ligas que de fato, existe uma proporcionalidade entre H_{hf} e T_c da mesma amostra. O maior desvio é no Co_2TiGa onde aparentemente esta proporcionalidade não se verifica.

A proporcionalidade aqui observada entre o campo H_i perfino magnético no sítio do Ta e o momento magnético atômico local no Co e a temperatura crítica magnética para as várias ligas de Heusler é semelhante ao comportamento da maioria dos campos atuando em impurezas não magnéticas diluídas em matriz ferromagnética como Fe, Co, Ni. Em vista destes resultados, é razoável supor que os mecanismos que produzem estes campos nos dois tipos de sistemas (ligas de Heusler e materiais puros), são pelo menos semelhantes. Uma das razões que sugerem esta semelhança é o fato de que a distância entre os átomos de Co nas ligas Co_2YZ e o primeiro vizinho Y (átomo de prova) é aproximadamente a mesma que existe em materiais magnéticos puros, entre a impureza diluída e o átomo magnético.

VI.3 - Conclusões

A discrepância entre as medidas da temperatura crítica magnética de algumas ligas de Heusler, para as quais existem até quatro valores diferentes de T_c na literatura e por outro lado, a falta de informações detalhadas sobre a confecção das ligas, levaram-nos a um estudo mais detalhado do método de preparação dessas ligas. Provavelmente os diferentes valores de T_c para uma mesma liga são devidos aos diversos modos de confecção da

liga.

Optamos por usar Co_2TiAl como modelo na preparação das ligas de Heusler tipo Co_2YZ . Assim, fizemos esta liga diversas vezes, submetendo-a a diferentes tratamentos térmicos, todos seguidos da análise da amostra, por difração de raio-X, para verificação da estrutura e do parâmetro de rede. O método estabelecido para obter-se Co_2TiAl , foi usado com pequenas variantes, dependendo do ponto de fusão dos seus constituintes, para as outras quatro ligas. Mesmo assim algumas delas foram confeccionadas até quatro vezes para a obtenção de uma boa amostra.

A determinação da temperatura crítica magnética das próprias amostras radioativas foi realizada visando a uma complementação na caracterização da amostra e também a uma melhor precisão na extrapolação a zero absoluto, dos valores dos campos hiperfinos magnéticos obtidos. As curvas da magnetização versus temperatura, utilizadas na extrapolação, foram reconstruídas, usando a temperatura crítica obtida para a própria amostra em que foi medido o campo hiperfino magnético.

Estes foram os cuidados tomados na determinação dos campos hiperfinos magnéticos, que constam desse trabalho. Na determinação desses campos hiperfinos foi usada a técnica de correlação angular perturbada diferencial, que foi utilizada no limiar de resolução em tempo para detectores de NaI(Tl) e aplicada a amostras em diversas temperaturas, entre N_2 -líquido e -300°C .

Com os campos hiperfinos magnéticos obtidos, realizamos um estudo comparativo de nossos dados tanto com os obti

dos experimentalmente por outros autores como com cálculos teóricos. Em geral no estudo do comportamento dos campos hiperfinos magnéticos em ligas de Heusler, podemos dizer que as ligas do tipo X_2MnZ ($X = Cu, Pd$), parecem concordar bem com a teoria de JENA-GELDART³. Entretanto para $X = Co$ e campo hiperfino magnético determinado no sítio Z e também para as ligas Co_2YZ com campo hiperfino magnético determinado no sítio Y , verifica-se uma tendência contrária aos modelos de J-G e B-C, ficando isso evidente dos resultados deste trabalho e dos trabalhos de outros autores aqui também discutidos. O motivo desta discrepância pode ser simplesmente que os modelos J-G e B-C não são aplicáveis a estas ligas ou que os estados de valência supostos para os elementos s-p nos cálculos do campo hiperfino magnético na perspectiva daqueles modelos, precisam ser revisados. O que provavelmente conduziu alguns autores^{77, 78} à aplicação destes modelos às ligas do tipo Co_2YZ , foram as previsões teóricas satisfatórias para o campo hiperfino magnético em Sn nas ligas do tipo X_2MnZ ($X \neq Co$). Existem porém, importantes diferenças entre essas duas classes de ligas, que devem ser consideradas, como por exemplo: a) o momento magnético no sítio do Co nas ligas Co_2YZ é cerca de 15% mais perto do sítio Z (no caso Sn), do que o momento magnético do Mn nas ligas X_2MnZ . No caso da sistemática do CHM no sítio Y o argumento é o mesmo; b) existe evidência de que o momento magnético do Co é itinerante^{13, 76, 79}, ao invés de bem localizado, como é o caso do momento no Mn.

É possível que os modelos de J-G e B-C são inadequados para aplicações às ligas do tipo Co_2YZ , contudo não existe ainda uma boa sistemática de medidas de campos hiperfinos magné

ticos para firmar esta conclusão. Os valores do H_{hf} previstos por J-G e B-C podem ser alterados pela mudança das várias contribuições à densidade de elétrons de condução (n_0), a qual como já vimos, é proporcional ao vetor de Fermi (k_F). Entre estas contribuições destacamos: a) o momento magnético do Co e do Mn devem ser considerados com cautela na determinação dessas contribuições, pois existe uma incerteza de até 25% nos valores medidos; b) os valores supostos para o número de elétrons com "spin down" também tem grande incerteza, apesar de que isso não causaria alteração de monta em n_0 ; c) a mudança do estado de valência dos elementos s-p, pode alterar significativamente o valor teórico do CHM.

No caso da série de ligas $Co_2Mn(Al, Si)^{13}$, é possível alterar significativamente os resultados teóricos para o H_{hf} previstos por J-G, tornando-os compatíveis com a tendência observada experimentalmente, se for suposto que os átomos de Sn tem ligação covalente com os outros átomos da liga. Se a valência efetiva do Sn fosse menor do que o valor 4 adotado, e a valência de Si aumentasse, a teoria de J-G preveria uma tendência consistente com os resultados obtidos para $Co_2Mn(Al, Si)^{13}$.

Já a aplicação do modelo B-C é um assunto mais complicado, como se pode inferir da Figura 30, abaixo, que representa a previsão de valores do H_{hf} no Sn, em ligas Co_2MnZ , calculados por DUNLAP¹³, para valências (V_Z) diferentes no sítio Z e para diferentes valores de valência do átomo de prova (V_P).

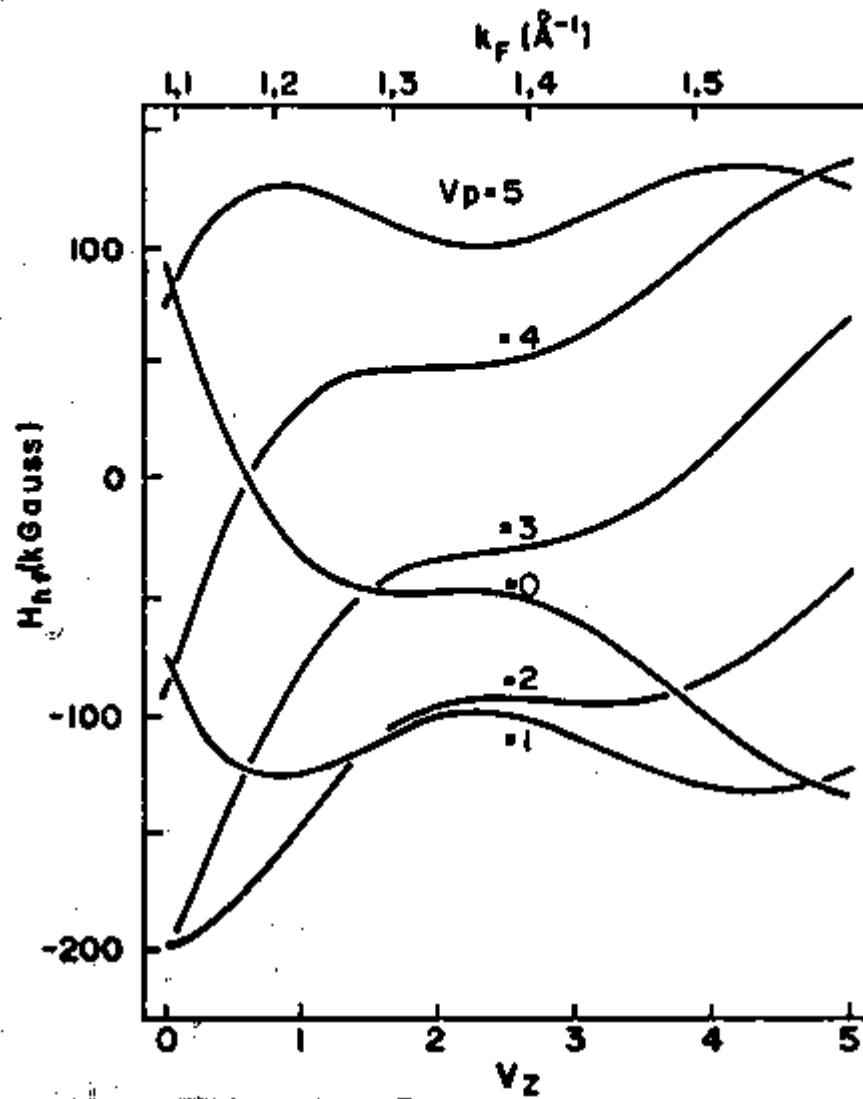


FIGURA 30. - Hhf previstos por B-C, como uma função da valência V_Z do sítio Z e para diferentes valores V_p (= 0, 1, 2, 3, 4, 5), da valência do átomo de prova (ver referência 13).

Até o momento usando a aproximação B-C existem alguns cálculos teóricos do Hhf para ligas do tipo X_2MnZ ($X \neq Co$) no sítio Z (com Sn). Os resultados experimentais medidos através da técnica Mössbauer, revelam um comportamento do Hhf em função de k_F , de sentido contrário do que prevê essa teoria.

Os resultados experimentais do CHM no sítio Y (Hf-Ta),

do presente trabalho, seguem o mesmo comportamento dos resultados experimentais para o Sn quando analisados em função de k_F . Embora não haja ainda cálculos teóricos para o Hhf que medimos nas ligas Co_2YZ a comparação dos nossos resultados com os obtidos experimentalmente por outros autores que também calcularam Hhf usando os modelos, indica que teremos a mesma discrepância entre os resultados experimentais e os calculados pelos modelos J-G e B-C.

É importante ressaltar, que quando observamos outras sistemáticas como, Hhf/ν_{Co} , e Hhf/T_c , contidas na Tabela 16, onde o Hhf foi extrapolado a 0 K, supondo que o campo magnético segue a curva da magnetização versus a temperatura, nossos resultados também são coerentes. O fato dessas razões serem praticamente constantes dentro de limites razoáveis é análogo ao que ocorre com a maioria das impurezas não magnéticas diluídas em materiais magnéticos concentrados. Assim, é razoável supor que os mecanismos que produzem o Hhf nos sítios Y e Z em Co_2YZ , é semelhante ao que produz o Hhf sobre impureza não magnética diluída em Fe, Co e Ni.

Vimos então, que a maioria das medidas do campo hiperfino magnético nas ligas Co_2YZ , tem sido realizadas no sítio Z das mesmas e desta maneira, as medidas deste trabalho, realizadas no sítio Y, vem enriquecer a sistemática de resultados para ligas deste tipo, o que poderá levar ao melhor entendimento do comportamento do campo hiperfino magnético e ao estabelecimento de modelos teóricos que o descrevam.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - MORRISH, A.H. - "The Physical Principles of Magnetism" - John Wiley and Sons, 1965.
- 2 - GILBERT, W. - "De Magnete" - London, 1600.
- 3 - VONSOVSKII, S.V. - "Magnetism" - John Wiley and Sons, 1971.
- 4 - WEISS, P. - J. Phys., 6:661, 1907.
- 5 - HEISENBERG, W. - Z. Phys., 49:619, 1928.
- 6 - RAO, G.N. - Atomic data and nuclear data tables, 15:553, 1975.
- 7 - DANIEL, E. and FRIEDEL, J. - J. Phys. Chem. Solids, 24:1602, 1963.
- 8 - CAMPBELL, I.A. - J. Phys. C (solid st. Phys.), ser. 2 - 2 (G.B.):1338, 1969.
- 9 - JENA, P. e GELDART, D.J.W. - Solid State Communications, 15:135, 1974.
- 10 - CAROLI, B. e BLANDIN, A. - J. Phys. Chem. Solids, 27:503, 1966.
- 11 - BLANDIN, A. e CAMPBELL, I.A. - Phys. Rev. Lett., 31:51, 1973.
- 12 - DUNLAP, R.A., JHA, S. e JULIAN, G.M. - Can. J. Phys., 62:369, 1984.
- 13 - DUNLAP, R.A., RITCEY, S.P. - Hyp. Interactions, 14:195, 1983.
- 14 - HEUSLER, F. - Ber. dt. phys. Ges., 5:219, 1903.

- 15 - BRADLEY, A.J. e RODGERS, J.W. - Proc. R. Soc. London, A144: 340, 1934.
- 16 - FELCHER, G.P.; CABLE, J.W.; WILKINSON, M.K. - J. Phys. Chem. Solids, 24:1663, 1963.
- 17 - BACON, G.E. - "Neutron diffraction" - 3^d Edition, Clarendon Press, 1975.
- 18 - SOLTYS, J. - Acta Phys. Pol., A47:605, 1975.
- 19 - BALABANOV, A.E. e DELYAGIN, N.N. - Sov. Phys. JETP, 27(5): 752, 1968.
- 20 - ISHIDA, E. e FRIEDEL, J. - J. Phys. Chem. Solids, 24:1601, 1963.
- 21 - WEBSTER, P.J. e ZIEBECK, K.R.A. - J. Phys. Chem. Solids, 35:1, 1974.
- 22 - WEBSTER, P.J. e ZIEBECK, K.R.A. - J. Phys. Chem. Solids, 34:1647, 1973.
- 23 - WEBSTER, P.J. - J. Phys. Chem. Solids, 32:1221, 1971.
- 24 - KUNZLER, J.V. - "Estudo experimental da resistividade elétrica em ligas de Heusler" - Tese doutorado, UFRGSul, 1980.
- 25 - SCHREINER, W.R. - "Sistemática na resistividade elétrica de ligas de Heusler" - tese doutorado, UFRGSul, 1980.
- 26 - OGIBA, F. - "Estudo da resistividade elétrica em função da temperatura em ligas do tipo Ni₂MnX" - Dissertação mestrado, UFRGSul, 1980.
- 27 - DIRAC, P.A.M. - Proc. R. Soc., A, 123:714, 1929.

- 28 - MÖSSBAUER, R.L. e CLAUSER, M.J. - Hyperfine Interactions, edited by Freeman and Frankel, Academic Press, 545, 1967.
- 29 - NARATH, A. - Phys. Rev., 163:232, 1967.
- 30 - DUNLAP, R.A. e JONES, D.F. - Phys. Rev. B, 26:6013, 1982.
- 31 - CAMPBELL, C.C. - J. Phys. F, 5:1931, 1975.
- 32 - CAMPBELL, I.A. e BLANDIN, A. - J. Magn. and Mag. Material, 1:1, 1975.
- 33 - JENA, P. e GELDART, D.J.W. - Phys. Rev. B, 7(1):439, 1973.
- 34 - ZIEBECK, K.R.A. e WEBSTER, P.J. - J. Phys. Chem. Solids, 35:1, 1974.
- 35 - ENDO, K.; TABUSHI, K.; KIMURA, R. - J. Phys. Soc. Japan, 32:285, 1972.
- 36 - TERADA, M.; FUJITA, Y.; ENDO, K. - J. Phys. Soc. Japan, 36:620, 1974.
- 37 - CULLITY, B.D. - "Elements of x-ray diffractions" - Reading, Addison - Wisley, 1967.
- 38 - AZÁROFF, L.V. - "Elements of x-ray cristallography" - Mc Graw-Hill, 1968.
- 39 - TAYLOR, A. and SINCLAIR, H. - Proc. Phys. Soc., 57:126, 1945.
- 40 - WEBSTER, P.J. - Contemporary Phys., 10(6):559, 1969.
- 41 - MIRKIN, L.I. - "Handbook of x-ray analysis of polycrystalline materials" - Consultants Bureau, 1964.
- 42 - Poner, S. - Rev. of Scient. Instrum., 30, nº 7, 1959.

- 43 - BERKOWITZ, A.E. e KNELLER, E. - "Magnetism and metallurgy"
- Academic Press, 1969.
- 44 - DANG, K. Le; VEILLET, P.; CAMPBELL, I.A. - Physica (Amster-
dam), 86-88B:413, 1977.
- 45 - CAMPBELL, C.C. e CAMERON, J.A. - J. Phys. F., Metal Phys.,
6:L221, 1976.
- 46 - BAGGIO-SAITOVITCH, E.; BUTZ, T.; VASQUEZ, A.; VINCZE, I.;
WAGNER, F.E.; ENDO, K. - J. Phys. (Paris), 37 (Collo-
que C6, Suppl. 12): 417, 1976.
- 47 - STEFFEN, R.M. e FRAUESSFELDER, H. - "Perturbed Angular
Correlations" - Amsterdam, North Holland, cap. I, 1965.
- 48 - FRAUESSFELDER, H. e STEFFEN, R.M. - Angular Correlation,
em: K. SIEGBAHN - "Alpha, Beta, and Gamma Ray Spectros-
copy" - Amsterdam, North Holland, vol. 2:997, 1965.
- 49 - GABRIEL, H. - Phys. Rev., 181:506, 1969.
- 50 - BLUME, M. - HYPERFINE STRUCTURE in a fluctuating environ-
ment; em E. MATHIAS and D.A. SHIRLEY - "Hyperfine
structure and nuclear radiations" - North Holland:911,
1968.
- 51 - MICHA, D.A. - Phys. Rev., 156:627, 1967.
- 52 - MATHIAS, E.; SCHNEIDER, W. e STEFFEN, R.M. - Phys. Rev.,
125:261, 1962.
- 53 - BLATT, J.M. e WEISSKOPF, V.F. - "Theoretical Nuclear Physics,
edited by J. Wiley and Sons, 1952.
- 54 - ALDER, K. ALBERS-SCHONBERG, H.; HEER, E.; NOVEY, T.B. - Helv.
Phys. Acta, 26:761, 1953.

- 55 - VASQUEZ, A. - Estudo experimental de interação quadrupolar estática e dinâmicas em sólidos pela correlação angular gama-gama. Tese doutorado IF-UFRGS, 1973.
- 56 - MATTHIAS, E.; ROSENBLUM, S.S.; SHIRLEY, D.A. - Phys. Rev. Lett., 14:46, 1965.
- 57 - RODGERS, J.D. e VASQUEZ - Nucl. Instrum. Meth., 130:539, 1975.
- 58 - ELLIOTT, R.P. - "Constitution of binary alloys", first supplement - Mc Graw-Hill, 1965.
- 59 - SHUNK, F.A. - "Constitution of binary alloys", second edition - Mc Graw-Hill, 1969.
- 60 - HANSEN, M. - "Constitution of binary alloys", second edition - Mc Graw-Hill, 1958.
- 61 - LEDERER, C.M.; HOLLANDER, J.M. e PERLMAN, I. - Table of Isotopes - John Wiley and Sons - 6th Edition, 1967.
- 62 - DEBRUNNER, P. HEER, E.; KUNDIG, W. e RUETSCHI, R. - Helv. Phys. Acta, 29:463, 1956.
- 63 - GRABOWSKY, Z.; PETERSON, B.G.; GERHOM, T.R.; THUN, J.E. - Nucl. Phys., 24:251, 1961.
- 64 - MCGOWAN, F.K. - Phys. Rev., 93:471, 1954.
- 65 - SCHAF, J. - Estudo da interação hiperfina magnética no ^{207}Pb em matriz de ferro como função da temperatura. Tese mestrado - IF-UFRGS, 1972.
- 66 - LIVI, F.P. e BRITO, R. - (Resumos da XXVIII Reunião Anual da S.B.P.C. - Brasília) em Ciência e Cultura - 28(7) : 21, 1976.

- 67 - SCHAF, J. - "Estudo experimental de CHM em ligas de Heusler" - Tese doutorado, UFRGSul, 1979.
- 68 - SOBCZAK, R. - Monatshefte für chemie, 110:887, 1979.
- 69 - JENA, P. e GELDART, D.J.W. - J. Mag. Mag. Mater., 8: 99 , 1978.
- 70 - CAMPBELL, I.A. e VINCZE, I. - Phys. Rev., B13:4178, 1976.
- 71 - MAYO, W.R. e DUNLAP, R.A. - J. Appl. Phys. 53(11): 8082 , 1982.
- 72 - JHA, S.; SEYOUM, H.M. et alli - Hyp. Inter., 16:685, 1984.
- 73 - GELDART, D.J.W.; CAMPBELL, C.C.M.; POTHIER, P.J. e LEIPER, W. - Can. J. Phys., 50:206, 1972.
- 74 - TENHOVER, M.; BOOLCHAND, P. e WANG, J. - J. Mag. Mag. Mater. 20:158, 1980.
- 75 - IHA, S.; SEYOUM, H.M.; JULIAN, G.M.; DUNLAP, R.A.; VASQUEZ, A.; da CUNHA, J.G.M.; RAMOS, S.M.M. - Phys. Review B, 32(5):3279 , 1985.
- 76 - DUNLAP, R.A. e STROINK, G. - J. Appl. Phys., 53(11): 1982.
- 77 - SILVA, R. - O CHM no sítio do ^{181}Ta nas ligas de Heusler Co_2HfAl e Co_2HfGa - Dissertação mestrado, IEA/ USP 1979, e Hyperfine Interactions 9:489, 1981.
- 78 - RAMOS, S.M.M. - Estudo sistemático dos campos hiperfinos em ligas de Heusler do tipo Rh_2YZ com impureza de ^{119}Sn por espectroscopia Mössbauer - Dissertação mestrado - IF-UFRGS, 1985.

- 79 - SHINOGI, A.; TANEKA, M. e ENDO, K. - J. Phys. Soc. Japan ,
44:774, 1978.
- 80 - SOBCZAK, R. - Monatshefte für chemie, 107:977, 1976.
- 81 - BROOKS, J.S. e WILLIAMS, J.M. - Phys. Stat. Sol. (a) 32:
413, 1975.
- 82 - ENDO, K.; SHINOGI, A.; VINCZE, I. - J. Phys. Soc. Japan,
40(3):674, 1976.
- 83 - FUJITA, Y.; ENDO, K.; TERADA, M.; KIMURA, R. - J. Phys.
Chem. Solids, 33:1443, 1972.
- 84 - GORLICH, E.A.; KMIEC, R. LATKA, K.; MATLAK, T.; RUEBENBA
UER, K.; SZYTULA, A.; TOMALA, K - Phys. Stat. Sol. (a)
30:765, 1975.