



**O CAMPO HIPERFINO MAGNÉTICO NO SÍTIO DO ^{181}Ta
NAS LIGAS DE HEUSLER Co_2HfAl E Co_2HfGa**

Roberto da Silva

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 149
IEA - DT - 149**

FEVEREIRO/1979

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach - Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**O CAMPO HIPERFINO MAGNÉTICO NO SITIO DO ^{181}Ta
NAS LIGAS DE HEUSLER Co_2MnAl E Co_2MnGa**

Roberto da Silva

Dissertação para obtenção do Título de "Mestre - Área de Tecnologia Nuclear" - Orientador Dr. Fernando Claudio Zawislak. Apresenta e defendida em 22 de fevereiro de 1979, no Instituto de Energia Atômica.

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS Categories and Descriptors

A13

TANTALUM 181: Perturbed angular correlation

HYPERFINE STRUCTURE: Magnetic fields

HEUSLER ALLOYS: Hyperfine structure

NOTA: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

	Página
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I	
O CAMPO HIPERFINO MAGNÉTICO EM LIGAS DE HEUSLER	2
I.1 – Introdução	2
I.2 – Campos Hiperfinos Magnéticos	3
I.3 – Ligas de Heusler	5
I.4 – Modelos Teóricos de Campos Hiperfinos Magnéticos	10
I.4.1 – Introdução	10
I.4.2 – Modelo de Daniel-Friedel	11
I.4.3 – Modelo de Caroli-Blandin	14
I.4.4 – Modelo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY)	15
I.4.5 – Modelo de Campbell-Blandin. Revisão de Manohar-Kelkar	17
I.4.6 – Modelo de Jena-Geldart	18
I.4.7 – Comentários Finais	19
CAPÍTULO II	
CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA	20
II.1 – Introdução	20
II.2 – Correlação Angular Direcional	20
II.3 – Correlação Angular Perturbada	23
II.3.1 – Interações Quadrupolares Estáticas	27
II.3.2 – Interações Magnéticas Estáticas	28
CAPÍTULO III	
O PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
III.1 – Preparação das Amostras	33
III.2 – O Núcleo Prova Utilizada	33
III.3 – Descrição do Equipamento Empregado	35

	Página
III.4 – As Medidas Efetuadas	38
III.4.1 – Medidas na Liga Co₂HfAl, na Ausência de Campo Externo	38
III.4.2 – Medidas na Liga Co₂HfAl, na Presença de Campo Externo	40
III.4.3 – Medidas na Liga Co₂HfGa, na Ausência de Campo Externo	40
CAPÍTULO IV	
ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	41
IV.1 – Cálculos dos Coeficientes Experimentais de Correlação Angular Perturbada	41
IV.2 – Ajuste das Curvas pelo Método de Mínimos Quadrados	41
IV.3 – Resultados Experimentais da Liga Co₂HfAl	44
IV.4 – Resultados Preliminares da Liga Co₂HfGa	49
IV.5 – Interpretação dos Resultados Experimentais	51
IV.5.1 – Discussão dos Resultados Relativos às Ligas Co₂HfZ	51
IV.5.2 – Discussão Geral dos Valores de CHM em Ligas Co₂YZ	59
CAPÍTULO V	
CONCLUSÕES	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

O CAMPO HIPERFINO MAGNÉTICO NO SÍTIO DO ^{181}Ta NAS LIGAS DE HEUSLER Co_2HfAl E Co_2HfGe

Roberto da Silva

RESUMO

Os campos hiperfinos magnéticos sobre os núcleos de ^{181}Ta nas ligas de Heusler Co_2HfZ ($Z = \text{Al}$, e Ge) foram medidos por métodos de correlação angular gama-gama perturbada diferencial. Os experimentos com as amostras à temperatura de nitrogênio líquido constatarem campos de -189 e ± 150 kOersted nos compostos Co_2HfAl e Co_2HfGe , respectivamente. Estes números confirmam o conceito de que o campo na posição Y nas ligas de Heusler, é aproximadamente igual ao obtido sobre o elemento como impureza em matrizes de Fe, Co, Ni e Gd. Notamos que as razões $\text{CHM}_{\text{Ta}}/T_c$ e $\text{CHM}_{\text{Ta}}/\mu_{\text{Co}}$ nos compostos Co_2HfZ ($Z = \text{Al}$, Ga , Sn) independem da natureza do elemento Z. Todavia, verificamos que o valor do campo depende do particular elemento s-p no sítio Z. Pela presença de interações quadrupolares, evidenciam-se defeitos na estrutura cristalina das amostras estudadas. A interpretação dos resultados experimentais pelo modelo de Campbell-Blandin sugere que a polarização de spin dos elétrons de condução sobre o Hf tem sinal oposto à existente no Ta.

INTRODUÇÃO

É fato conhecido a ocorrência de vários tipos de ordens magnéticas em sólidos. O mecanismo destes ordenamentos no entanto, ainda não se encontra plenamente estabelecido. Com a finalidade de entender melhor o papel dos elétrons de condução na origem das ordens magnéticas é muito importante obter-se informações sobre a polarização de spin destes elétrons.

O campo hiperfino magnético existente nos núcleos dos átomos nos diversos sítios de um composto ferromagnético, está relacionado com a polarização de spin eletrônico neste sítio. A medida da magnitude e do sinal dos campos hiperfinos magnéticos e a utilização de modelos teóricos possibilitam o estudo desta polarização. Assim sendo, a aferição de campos hiperfinos nos diversos compostos magnéticos contribui para um maior conhecimento da origem das ordens magnéticas.

As ligas de Heusler têm sido intensamente estudadas sobre o ponto de vista de interações hiperfinas magnéticas. Entre estas ligas, as do tipo $X_2\text{MnZ}$, onde X é usualmente um metal de transição e Z um elemento s-p, apresentam uma considerável sistemática experimental, pois foram medidos os campos hiperfinos magnéticos sobre os três sítios em diversas ligas. Estas medidas foram feitas pelas técnicas de NMR, efeito Mossbauer e correlação angular perturbada.

Mais recentemente, um outro tipo de liga de Heusler tem sido estudado. São os compostos de estrutura Co_2YZ , onde em geral Y pertence a um dos grupos IVB ou VB da Tabela Periódica e Z é um elemento s-p. O quadro dos valores encontrado na literatura indica que o campo sobre os elementos Y é negativo, em Z é positivo, e no Co pode assumir um dos dois sentidos. Todavia, há ainda a necessidade de uma investigação sistemática mais completa neste tipo de liga, no intuito de se obter informações que possam ser correlacionadas entre si e com a nossa atual visão das propriedades magnéticas das ligas de

Heusler. Baggio-Saitovitch e colaboradores⁽⁴⁾ mediram a intensidade do campo sobre o ^{181}Ta no sítio Y do composto Co_2HfSn . No presente trabalho, serão apresentadas medidas neste sítio nas ligas Co_2HfZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$). O isótopo ^{181}Ta é obtido por decaimento β^- a partir do ^{181}Hf .

A medida de campo hiperfino magnético é feita com a utilização de técnica de correlação angular perturbada diferencial, com a qual é possível aferir o período de rotação do spin nuclear do ^{181}Ta sob a ação do campo hiperfino magnético investigado. Foram feitos experimentos na ausência e com campo magnético externo polarizador, a temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido. As amostras sofreram diversos tipos de tratamentos térmicos, pois é conhecido o efeito destes tratamentos nas propriedades magnéticas dos compostos de Heusler.

Existem vários formalismos teóricos que procuram explicar os valores de campos hiperfinos magnéticos encontrados em ligas de Heusler $X_2\text{MnZ}$. No entanto, alguns autores^(27,33) já os empregaram com algum sucesso na interpretação de resultados experimentais relativos às ligas Co_2YZ . Neste trabalho, faremos breves considerações utilizando o modelo de Campbell e Blandin⁽¹⁵⁾.

No Capítulo I, apresentamos as principais características das ligas de Heusler, bem como os formalismos teóricos existentes sobre campos hiperfinos magnéticos nestes compostos. A teoria da técnica de correlação angular gama-gama é descrita no Capítulo II. O Capítulo III contém o método de preparação das amostras, dá as características nucleares do isótopo ^{181}Ta , descreve o equipamento e as medidas experimentais. No Capítulo IV, podem ser apreciadas a análise e a interpretação dos resultados dos experimentos. E a seguir, são apresentadas as conclusões.

A numeração das equações, figuras e tabelas se inicia em cada capítulo.

CAPÍTULO I

O CAMPO HIPERFINO MAGNÉTICO EM LIGAS DE HEUSLER

1.1 – Introdução

O magnetismo é um dos fenômenos mais antigos da Ciência. Seu estudo sistemático teve início no século XVI quando W. Gilbert descobriu que um ímã perde seu magnetismo a altas temperaturas. Com o desenvolvimento da física atômica e da mecânica quântica, foi possível obter-se uma visão mais detalhada e satisfatória das propriedades magnéticas da matéria. Contudo, à medida que cresce o número de dados experimentais, as teorias tornam-se mais complexas e novas questões surgem para serem resolvidas.

As substâncias que podem ser magnetizadas, em maior ou menor intensidade, por um campo magnético são chamadas substâncias magnéticas. Existem vários tipos de magnetismo, e cada um deles é caracterizado por sua estrutura magnética. Genericamente, podemos dizer que esta magnetização se origina do movimento orbital e spin eletrônicos.

Um dos ordenamentos magnéticos existentes é o ferro-magnetismo, onde os spins atômicos encontram-se alinhados, resultando em uma magnetização espontânea. Inicialmente, o ferromagnetismo foi explicado pela teoria do campo molecular de Weiss⁽⁸³⁾, um campo magnético interno; embora esta teoria consiga explicar a variação da magnetização com a temperatura, ela não oferece uma origem física para o campo molecular. Com o advento da mecânica quântica, Heisenberg⁽³⁸⁾ teve condições para 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 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. De maneira diversa do caso de um átomo simples, o cálculo da integral de troca para um sólido é muito complicado pelo número extremamente alto de elétrons envolvidos. Com o objetivo de simplificar e tornar possíveis os cálculos, foram então considerados somente alguns grupos de elétrons mais relevantes; no grupo do ferro, por exemplo, o ferromagnetismo foi atribuído inicialmente ao comportamento dos elétrons 3d. Todavia, verificou-se que a interação de troca direta entre os elétrons 3d não era de magnitude suficiente para explicar a existência do ferromagnetismo. 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 íons, onde o acoplamento era feito através da banda de condução. A idéia desta interação de troca indireta é no entanto contestada pelos cálculos de estrutura de bandas e medidas de superfícies de Fermi, que indicam que os elétrons 3d estão nos metais de transição em bandas largas e podem ser considerados como elétrons itinerantes, e não localizados.

Na prática, podemos ainda considerar mais duas interações de troca: uma é a 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. A quarta interação de troca, a interação de troca itinerante, 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 portanto não são bem distintos os quatro tipos de interação de troca, podendo a levar a erros pensar neles como quatro mecanismos independentes.

Em 1929, Dirac⁽²³⁾ mostrou que em certas condições a interação de troca pode ser descrita adicionando um termo extra, H_{exch} , à energia do sistema. Podemos escrever este termo na seguinte forma:

$$H_{\text{exch}} = -2 \sum_{i \neq j} J \cdot \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.1)$$

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 já não pode ser feita, e a descrição das origens das propriedades magnéticas torna-se mais difícil, sendo feita baseada no modelo do elétron coletivo ou itinerante, ou seja, elétron que pertence coletivamente a todos os átomos do cristal, tais como os elétrons de condução.

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

Para os estudos das características magnéticas de uma substância, podemos fazer uso de interações hiperfinas, existentes entre o núcleo atômico e o seu meio envolvente.

1.2 – Campos Hiperfinos Magnéticos

O núcleo atômico é um sistema que possui características eletromagnéticas devido às distribuições de carga e de correntes elétricas 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.

No caso da interação hiperfina magnética, podemos fazer um tratamento teórico considerando o campo magnético gerado pelos elétrons, o qual chamaremos campo hiperfino magnético (CHM), interagindo com o momento de dipolo magnético nuclear $\vec{\mu}_I$. O CHM tem duas origens principais:

- a) o movimento orbital dos elétrons de camadas atômicas não completas, responsável por uma densidade de corrente eletrônica que gera um campo magnético clássico sobre o núcleo. No caso de núcleos dos elementos do grupo do ferro, a ordem de grandeza desta contribuição é de 10 kOersted (o momento angular eletrônico orbital é atenuado em parte pelo campo cristalino), e nos núcleos das terras raras a contribuição chega a 10^3 kOersted (momento orbital não atenuado).
- b) o spin eletrônico. Esta contribuição, que está intimamente ligada às interações de troca existentes nas estruturas magnéticas, leva à uma energia de interação hiperfina que pode ser expressa na forma: $W = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_s$, onde \vec{B}_s é um campo magnético aparente associado ao spin eletrônico. Podemos fazer duas subdivisões para classificar \vec{B}_s :
 - i) a contribuição para \vec{B}_s devido à polarização de spin dos elétrons quando estes estão fora do núcleo; parte desta contribuição deve-se aos elétrons 3d de íons vizinhos que geram um campo da ordem de 10 kOersted, mas que se anula em um sistema de simetria cúbica.
 - ii) a contribuição para \vec{B}_s causada pela interação de contato de Fermi, existente entre $\vec{\mu}_I$ e a densidade de magnetização de spin eletrônico dentro do núcleo atômico. Um elétron s somente consegue interagir magneticamente com um núcleo através deste tipo de interação, gerando um campo de aproximadamente 10^2 kOersted. Podemos novamente dividir em três subcontribuições:
 - dos elétrons s do carvão atômico (no grupo do ferro, elétrons 1s, 2s e 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 característica s devido à hibridização s-d na banda de condução de metais de transição (no grupo do ferro, elétrons 3d).

Se for aplicado um campo magnético externo sobre a amostra magnética, o CHM terá uma terceira componente, que é o campo magnético local \vec{B}_{local} , da ordem de alguns kOersted. A contribuição do campo local é devido aos campos externo, de demagnetização, e de Lorentz:

$$\vec{B}_{local} = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_{dem} + \vec{B}_{Lor} \quad (1.2)$$

onde: $\vec{B}_{dem} = -D \cdot \vec{M}$ (1.3)

sendo D o fator de demagnetização (depende da forma geométrica da amostra) e \vec{M} a magnetização da amostra; o último termo é:

$$\vec{B}_{Lor} = \frac{4\pi}{3} \cdot \vec{M}' \quad (1.4)$$

onde \vec{M}' é a magnetização em cada domínio.

Vemos pelo exposto acima que a contribuição mais importante ao CHM atuante sobre núcleos de átomos não magnéticos incorporados em compostos magnéticos com simetria cúbica é a originada da 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.

Medidas do CHM em núcleos de impurezas em matrizes de Fe, Co, Ni e Gd⁽⁵⁹⁾ feitas nas mais diversas concentrações, e por diversos métodos, mostram para todas as matrizes um comportamento semelhante do CHM versus o número atômico da impureza. Na Figura 1.1, podemos apreciar os valores de CHM em impurezas em matriz de ferro. Nas medidas onde o sentido do campo não foi aferido, foi suposto um sinal de acordo com a sistemática dos núcleos vizinhos. O modelo feito por Daniel e Friedel, que será apresentado posteriormente, procura dar uma explicação teórica aos valores de CHM medidos.

Constata-se porém dificuldades em estabelecer as origens do CHM; desta forma, devido à complexidade do problema, é interessante estabelecer a sistemática destes campos em outros sistemas magnéticos. Assim justificam-se medidas de CHM nos íons de ligas de Heusler, que são compostos metálicos magnéticos cujas características iremos detalhar na seção seguinte. Estas ligas são sistemas simples pois são cúbicos, e sua magnetização está em geral associada à uma única espécie de seus íons. Um sumário das medidas de CHM em ligas de Heusler pode ser apreciado na referência⁽¹¹⁾. O grande número de medidas realizadas, e a realizar, estimulam o prosseguimento de tais trabalhos afim de se obter um quadro de valores que evidencie de maneira mais completa, as origens e o comportamento do CHM, resultando num melhor conhecimento das propriedades magnéticas da matéria.

1.3 – Ligas de Heusler

Em 1903, F. Heusler⁽³⁹⁾ concluiu ser possível a confecção de ligas que apresentavam ferromagnetismo (mesmo à temperatura ambiente), a partir de constituintes não ferromagnéticos. As primeiras ligas foram Cu_2MnAl e Cu_2MnSn . Investigações posteriores demonstraram que as propriedades magnéticas destas ligas estavam relacionadas com a sua estrutura química⁽⁸⁾ e à ordem magnética dos átomos de manganês em uma estrutura cúbica⁽²⁹⁾. As ligas de Heusler⁽⁸⁰⁾ possuem a maioria das propriedades metálicas (tais como brilho metálico e alta condutibilidade), mas sendo um composto possuem também uma estrutura ordenada, e esta estrutura, juntamente com as suas propriedades magnéticas (magnetização de saturação, força coerciva, indução residual, etc.), podem ser bastante alteradas quando variamos a sua composição ou o tratamento térmico empregado.

Quanto à ordem química, estas ligas são compostos ternários cuja estrutura cristalina pode ser descrita como um sistema formado por células tipo CsCl, no qual a posição central de cada célula é ocupada alternadamente por átomos diferentes. Há três arranjos típicos para a estrutura da liga de Heusler, denominados pelos seguintes títulos Strukturbericht: L2₁ e B2 (fórmula química X_2YZ) e C1₀ (fórmula química XYZ), conforme mostra a Figura 1.2.

Em geral, temos a seguinte caracterização para os átomos constituintes das ligas de Heusler: X, metal nobre ou de transição (3d, 4d ou 5d) com a camada d externa quase cheia; Y, metal de transição com a camada d externa menos completa do que para o átomo X; e Z, metal não de transição da série s-p.

Quanto à ordem magnética, podemos encontrar ligas de Heusler ferromagnéticas (Ni_2MnSn), antiferromagnéticas (Pd_2MnIn) e paramagnéticas (Co_2TiSb), mas a grande maioria apresenta a ordem ferromagnética. O estudo do magnetismo nestas ligas torna-se interessante pois podemos investigar as relações existentes entre as ordens química e magnética. Como estas ligas possuem três átomos diferentes

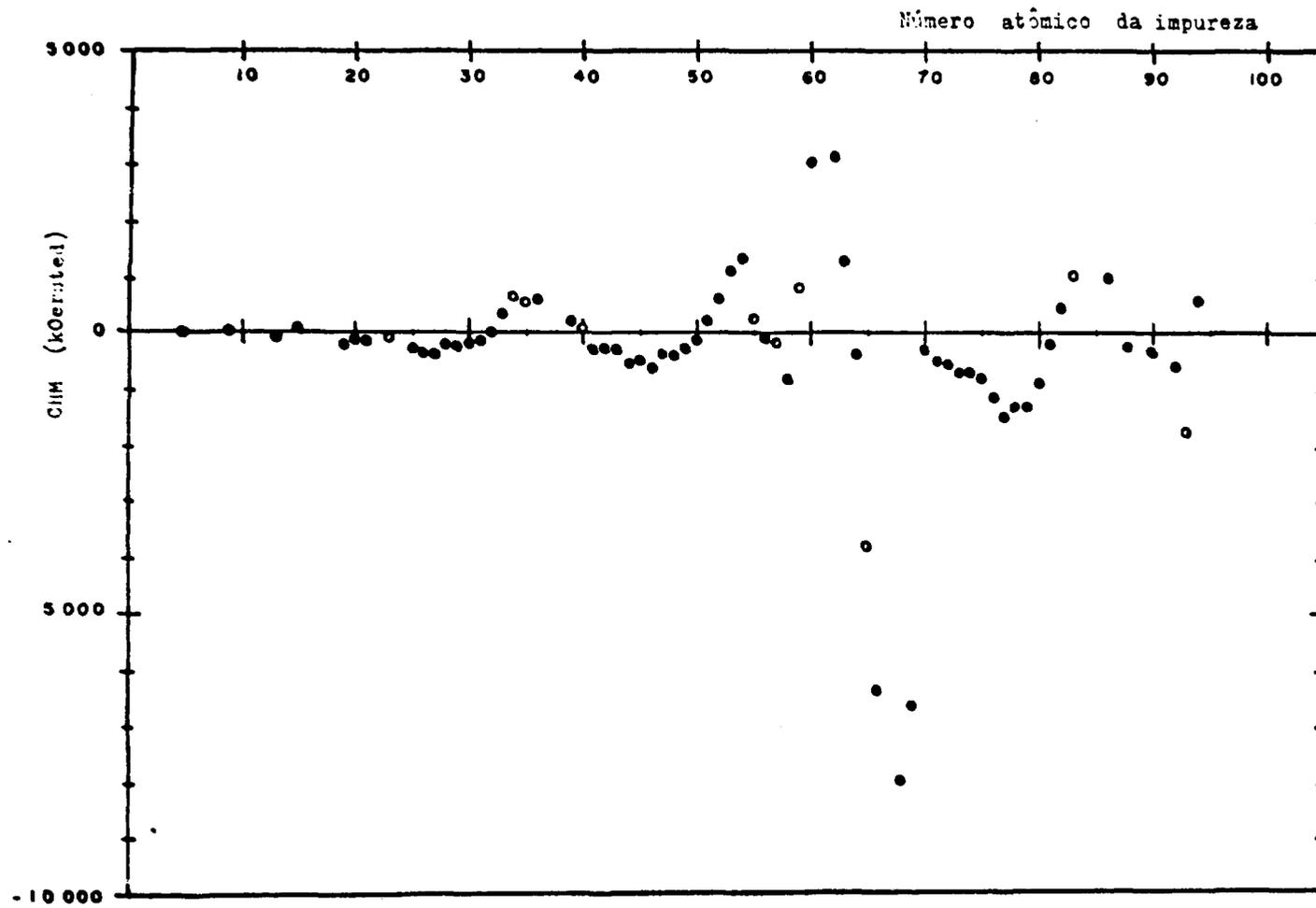


Figura 1.1 — Valores experimentais de campos hiperfinos magnéticos em impurezas de número atômico Z em matriz de ferro. Os pontos indicados por "o" significam que o sinal do campo não foi determinado

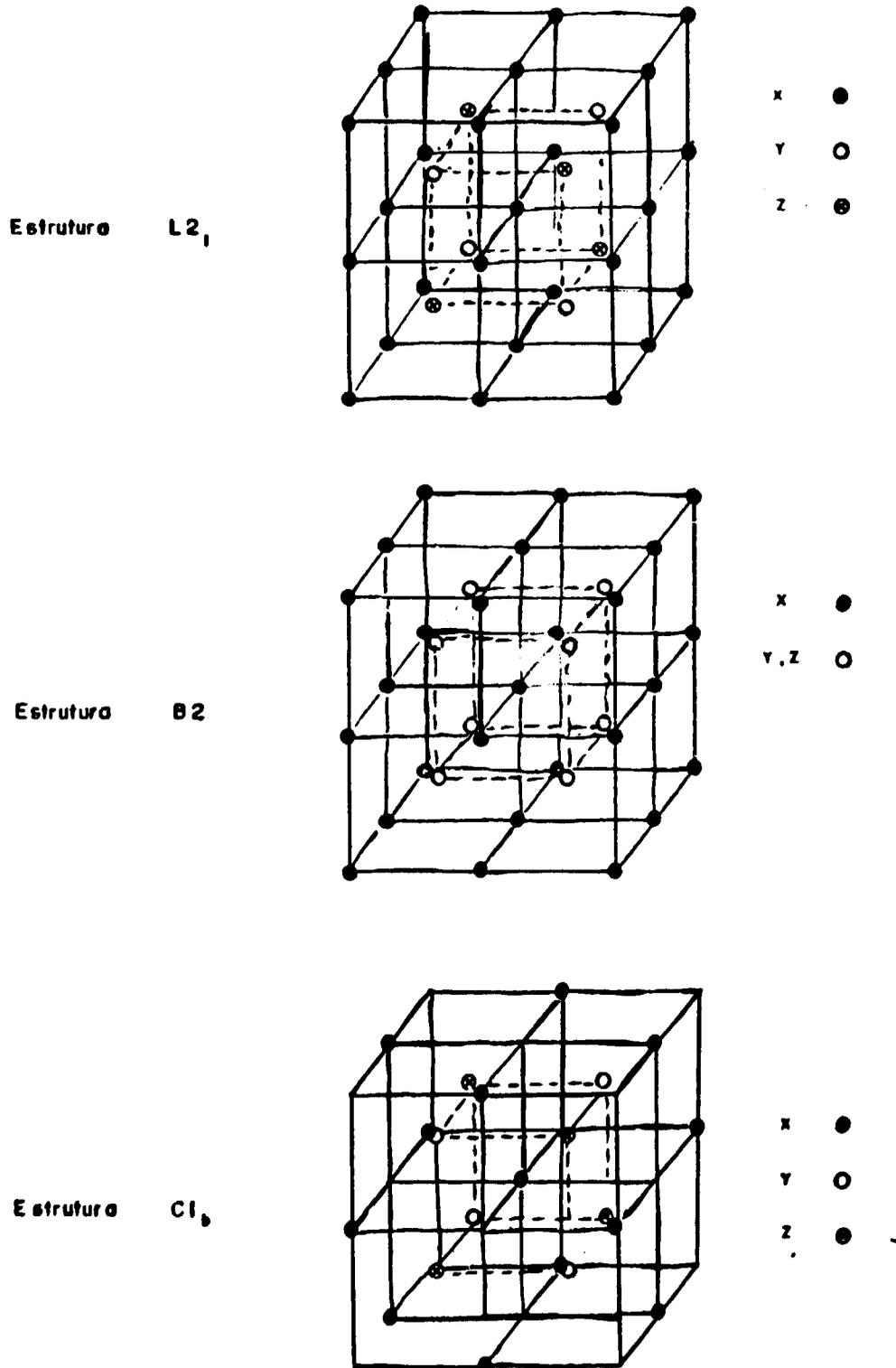


Figura 1.2 - Estruturas Heusler

em sua fórmula química, podemos realizar diversas combinações (mesmo não estequiométricas) afim de estudar o efeito local, como também o de diferentes átomos vizinhos no valor do CHM. Outra vantagem do uso de ligas de Heusler em relação às ligas binárias diluídas para medidas de CHM, está no fato da liga de Heusler ser um composto com estequiometria e estrutura cristalina definidas (conforme podemos verificar por difração de raio X ou de nêutrons), e portanto sabemos exatamente a posição do íon sob aferição em relação aos seus vizinhos, mostrando ainda várias destas ligas uma uniformidade de estrutura, com ausência de imperfeições, que pode não ocorrer em ligas binárias, onde a análise dos resultados experimentais deve considerar com mais cuidado a questão de posições não regulares dos íons.

As técnicas experimentais mais comumente usadas nas investigações das propriedades destas ligas são: difração de raio X, através da qual estudamos a estrutura cristalina e medimos parâmetros da rede^(74,82,87); difração de nêutrons, onde por espalhamento elástico, medimos a magnitude, direção e distribuição de momentos magnéticos localizados nos íons do composto^(81,82,87), podendo ainda estudar a estrutura cristalina^(81,82,87), e por espalhamento inelástico, podemos conseguir a relação de dispersão de ondas de spins⁽⁷³⁾; medidas de magnetometria, onde obtemos valores de susceptibilidades magnéticas^(26,74,82) e da magnetização da amostra^(31,74,87); difração eletrônica, quando é possível estudar a estrutura cristalina^(26,74); e ainda medindo a resistividade elétrica de uma amostra⁽²⁶⁾ podemos avaliar a integral de troca σd que ali ocorre.

Nas medidas de CHM, são usadas três tipos de técnicas que se complementam:

- a) Ressonância nuclear magnética (NMR): seu princípio é a absorção ressonante de radio-freqüência; pode determinar a freqüência de Larmor com alta precisão. Esta técnica somente se aplica para níveis nucleares estáveis ou isoméricos^(17,19,27).
- b) Correlação angular perturbada gama-gama (TCPAC): usada neste trabalho, é baseada na dependência angular entre dois gamas em cascata. Podemos usar esta técnica quando a vida média do nível nuclear intermediário está no intervalo de 10^{-3} s a 10^{-12} s, em amostras grandes ou de até somente 10^6 núcleos (importante no estudo de amostras dopadas com impurezas), e trabalhando com raios gamas desde 10 KeV. A freqüência de Larmor porém não pode ser determinada com a mesma precisão da técnica de NMR^(4,12,63).
- c) Efeito Mossbauer: baseado na absorção ressonante de radiação gama. Pode ser usada em níveis nucleares de 10^{-6} s a 10^{-9} s. Possui a desvantagem da necessidade de se usar fótons de no máximo 150 KeV para uma seção de choque de ressonância razoável, como também para existir condições de emissão ou absorção gama sem recuo. Há ainda que existir na amostra um número de núcleos de interesse de maneira que a absorção ocorra numa taxa suficiente para a medida^(4,13,44).

Há dois tipos de ligas de Heusler mais intensamente estudadas: as baseadas no manganês (X_2MnZ), e as no cobalto (Co_2YZ).

O motivo do intenso estudo sistemático em ligas de Heusler do tipo X_2MnZ deve-se a dois fatores: 1) o momento magnético do composto está localizado somente nos átomos de Mn (a não ser nos casos de $X = Fe, Co, Ni$), e 2) a distância mínima Mn-Mn numa liga X_2MnZ é aproximadamente 1,62 vezes maior que no manganês puro ou com impurezas diluídas. Devido a estas considerações, acredita-se que o ferromagnetismo nestas ligas não deve a sua origem à superposição direta de orbitais d, mas provém de interações indiretas entre os momentos associados aos átomos de Mn através da banda de condução, interações estas que precisam ser melhor conhecidas. Conseguimos isto ao medir o CHM transferido aos diversos sítios da liga, o que nos traz informações sobre a polarização de spins dos elétrons de condução. Os estudos já existentes revelam que para as ligas de Heusler baseadas no manganês, o ponto de Curie é de algumas centenas de graus Kelvin, o momento magnético localizado no Mn é da ordem de $4 \mu_B$ e o parâmetro de rede a_0 é próximo a 6 Å. As medidas existentes de CHM no

sítio do Mn nestas ligas mostram valores negativos (~ -300 kOe), ou seja de mesmo sinal e ordem de grandeza dos campos medidos sobre o Mn nas matrizes de Fe, Co e Ni. Quanto aos sítios na posição X, verifica-se na literatura campos negativos (~ -160 kOe). Na posição Z, notamos também que os valores de CHM são similares àqueles encontrados em sistemas ferromagnéticos simples: a mesma mudança do sinal do campo com a valência do átomo em questão, sugerindo a idéia de explicar os valores encontrados nos vários sistemas de uma maneira unificada. Quanto às ligas XMnZ, de estrutura Cl_b , podemos destacar os altos valores absolutos dos campos na Pt (~ 700 kOe) nas ligas PtMnSn e PtMnSb⁽⁴⁷⁾.

Mais recentemente, um outro tipo de liga de Heusler têm sido estudada: Co_2YZ , onde o momento magnético está localizado no átomo de cobalto (posição X da liga de Heusler), de forma diferente das ligas X_2MnZ (momento magnético localizado na posição Y). Outra diferença entre estas duas ligas está no fato de que a menor distância entre os átomos de Co nas ligas Co_2YZ é cerca de apenas 1,17 vezes maior que no cobalto puro ou com impurezas diluídas, sugerindo que possa ocorrer alguma superposição d-d direta. O novo ambiente magnético existente na liga de Heusler Co_2YZ , estimulou pesquisas sistemáticas no intuito de melhor conhecer o ferromagnetismo nestas ligas. Apresentaremos a seguir algumas características existentes na literatura sobre estas ligas Co_2YZ .

Quanto aos parâmetros de rede, para Y entre Ti e Fe ($22 \leq Z \leq 26$), temos um valor em torno de $a_0 = 5,8$ Å, enquanto para Y = Zr, Nb e Hf ($Z = 40, 41$ e 72), o parâmetro oscila em $a_0 = 6,1$ Å. Por outro lado, não se verificou com os dados existentes, nenhum comportamento sistemático do valor do parâmetro da rede variando o átomo Z. Os valores de temperatura de Curie, momento magnético localizado sobre o cobalto e CHM medidos em compostos Co_2YZ , podem ser apreciados na Tabela IV.4. Os valores para T_c e μ_{Co} estão entre 90 e 1100 K, e 0,3 e $1,0 \mu_B$, respectivamente. Verifica-se também que o campo no sítio do cobalto é positivo e pequeno para Y = Ti e V (Grupos IV e VB da Tabela Periódica), mas negativo e alto (dez vezes maior) para Y = Mn e Fe (Grupos VII e VIII B), o que insinua que o campo transferido dos átomos de Co é positivo, ao passo que o transferido dos átomos Y = Mn e Fe, seria negativo. Outra interpretação⁽¹⁹⁾ diz que nos compostos onde o CHM sobre o Co é positivo, a razão seria que nestas ligas o momento local no sítio do Co (devido à contribuição orbital dos elétrons) origina um termo positivo no CHM, maior que o termo negativo de polarização de carvão geralmente dominante nos elementos de transição nos compostos metálicos. É interessante também notar a mudança da ordem de grandeza do CHM no Sn, embora sempre positivo, nas ligas Co_2YSn : para Y = Ti, Zr, Hf (Grupo IVB) temos um CHM sete vezes maior do que para Y = V e Nb (Grupo VB); isto sugere novamente um formalismo unificado baseado na valência atômica. Não conseguimos localizar medidas de CHM em ligas do tipo $CoYZ$.

Para concluir este item, colocamos na Tabela I.1, algumas das propriedades da série de ligas Co_2HfZ , Co_2HfGa e Co_2HfSn , da qual este trabalho se propõe a fornecer informações tendo em vista uma investigação sistemática.

Tabela I.1

Propriedades da Série Co_2HfZ ($Z = Al, Ga, Sn$)

Propriedades	Co_2HfAl	Co_2HfGa	Co_2HfSn
Ponto Curie (K)	193 \pm 4	186 \pm 3	394 \pm 4
μ_{Co} (μ_B)	0,40 \pm 0,10	0,30 \pm 0,10	0,80 \pm 0,10
Estrutura cristalina	$L2_1^5$	$L2_1$	$L2_1$
Parâmetro de rede (Å)	6,019	6,032	6,218

5 : com alguma contribuição possível de Hf_2Co

Fonte: (87)

Apresentaremos a seguir, alguns modelos teóricos fenomenológicos desenvolvidos nos últimos anos, que procuram estabelecer uma explicação para os valores experimentais de CHM.

1.4 – Modelos Teóricos de Campos Hiperfinos Magnéticos

1.4.1 – Introdução

A interação de contato de Fermi depende, como já foi mencionado, da polarização dos elétrons envolvidos. Os mecanismos de polarização dos elétrons são diferentes para os elétrons do carôço e para os elétrons de condução, especialmente em ligas. A polarização de uma camada s interna de um átomo magnético depende principalmente da magnetização local no átomo, através da interação de troca entre estes elétrons e os da camada magnética. Esta interação causa uma repulsão entre os elétrons com spins antiparalelos, originando uma densidade de spin negativa sobre o núcleo⁽⁷⁸⁾. Por interação de contato, esta densidade de spins gera um CHM negativo sobre o núcleo. Cálculos desta contribuição indicam os seguintes resultados para o CHM devido à polarização de carôço⁽⁷⁹⁾:

$$\text{Mn}^{2+} : - 700 \text{ kOersted}$$

$$\text{Fe}^{3+} : - 630 \text{ kOersted}$$

$$\text{Fe}^{2+} : - 550 \text{ kOersted}$$

Por outro lado, na banda de condução, além desta interação de troca s-d, é preciso considerar também a hibridização das camadas s e d, como ainda a interação de longo alcance com impurezas. Quando uma liga é feita pela substituição de alguns átomos de uma matriz M de valência z_M , por átomos de uma impureza I cuja valência é z_I , de modo que surge uma carga iônica extra $Z_{\text{eff}} = z_I - z_M$, os elétrons de condução da matriz serão perturbados na vizinhança do átomo I. A principal característica de um material metálico é a existência da banda de condução. Esta banda consiste de estados eletrônicos ocupados até uma certa energia máxima E_F que define o nível de Fermi do metal (pelo menos a baixas temperaturas). Os elétrons de condução comportam-se em primeira aproximação, em muitos aspectos como elétrons livres. O principal efeito do rearranjo eletrônico devido à presença da impureza é a blindagem do excesso de carga Z_{eff} pelos elétrons de condução. Na maioria dos casos, a blindagem é realizada dentro da célula atômica da impureza, mas simultaneamente, produz na matriz uma oscilação na densidade de carga eletrônica, cuja amplitude decresce assintoticamente com o inverso do cubo da distância à impureza⁽⁷⁷⁾. Para descrever a blindagem discutida acima usando o método de ondas parciais, podemos supor a impureza como um potencial V esfericamente simétrico que provoca o espalhamento dos elétrons de condução. Seja η_L o deslocamento de fase produzido por V na onda parcial de momento angular L de um elétron de condução no nível de Fermi. Os deslocamentos de fase estão relacionados à carga blindada Z_{eff} através da regra da soma de Friedel (uma condição autoconsistente):

$$Z_{\text{eff}} = \frac{2}{\pi} \cdot \sum_L (2 \cdot L + 1) \cdot \eta_L(E_F) \quad (1.5)$$

Usualmente, os η_L são negligenciáveis para $L > 3$ ou 4. A grandes distâncias r da impureza, as oscilações da densidade de carga n' na matriz são dadas assintoticamente por:

$$n' \rightarrow \frac{c}{r^3} \cdot \cos(2k_F \cdot r + \phi)$$

onde: e (carga do elétron) = h = m (massa do elétron) = 1

$k_F = (2 E_F)^{1/2}$, raio de Fermi na banda de condução

$$C = \frac{-1}{2\pi^2 \cdot \sin \phi} \cdot \sum_L (-)^L \cdot (2 \cdot L + 1) \cdot \sin^2 \eta_L(E_F)$$

$$\text{tg } \phi = \frac{\sum_L (-)^L \cdot (2 \cdot L + 1) \cdot \sin^2 \eta_L(E_F)}{\sum_L (-)^L \cdot (2 \cdot L + 1) \cdot \sin \eta_L(E_F) \cdot \cos \eta_L(E_F)}$$

No caso de uma impureza ser um metal de transição dissolvido em um metal simples (Mg, Al, Cu, etc.), haverá a formação de estados d ligados virtuais, quando a componente d das funções de onda dos elétrons de condução é a principal responsável pela blindagem da impureza. Os elétrons destes estados d virtuais estão fortemente localizados no sítio da impureza de transição e ali experimentam forças de troca que tendem a separar os estados virtuais em duas partes de spins opostos, isto é, $Z_{\text{eff}} = z\uparrow + z\downarrow$, onde $z\uparrow(\downarrow)$ é o número de elétrons de condução com spin $\uparrow(\downarrow)$ que blindam a impureza. Se estas duas partes não forem igualmente populadas, haverá o aparecimento de um momento magnético μ localizado na impureza, dado por $\mu = z\uparrow - z\downarrow$. Neste caso, os deslocamentos de fase $\eta_{2\uparrow}$ e $\eta_{2\downarrow}$ para spins opostos tornam-se diferentes: como resultado aparecem oscilações na densidade de spin eletrônico na matriz, além das oscilações na densidade de carga. Isto torna possível o acoplamento magnético entre as impurezas de transição separadas a grandes distâncias. Esta polarização da banda de condução induzirá também CHM nos núcleos da matriz vizinhos à impureza, cujo sinal e magnitude dependerá da distância do núcleo da matriz à impureza.

1.4.2 – Modelo de Daniel-Friedel

Vamos supor um átomo não magnético dissolvido em um meio magnético. Para explicar o CHM que atua sobre um núcleo de uma impureza não magnética diluída em um meio magnético, campo este atribuído à polarização da banda de condução, Daniel e Friedel⁽²¹⁾ fizeram um cálculo teórico onde mostram que a polarização média de spins dos elétrons de condução da matriz tem sinal oposto ao do campo local observado, no caso de valores baixos para Z_{eff} . Neste modelo, é considerado que somente os elétrons s da banda de condução constituem os elétrons de valência. No caso de uma matriz de ferro, teríamos um elétron $4s$ para cada átomo de ferro na banda de condução. Desta forma, a valência da impureza será $Z_{\text{eff}} + 1$. Como antes, associamos à diferença de valência Z_{eff} , um potencial de poço quadrado cujo raio é o raio atômico do ferro, com uma profundidade V ajustada para blindar a impureza, de acordo com a regra da soma de Friedel. No metal ferromagnético puro, a polarização da banda de condução por interação $s-d$, abaixa a energia dos elétrons de condução com spin \uparrow de um valor e , e aumenta também de e a energia dos elétrons com spin \downarrow . Como o nível de Fermi é o mesmo para as duas semi-bandas, teremos um excesso de elétrons de condução com spin \uparrow em relação aos de spin \downarrow , sendo polarizada a banda de condução (Figura 1.3.a). A interação $s-d$ não existe no sítio da impureza não magnética. Como resultado, o potencial eletrostático V da impureza é igual em profundidade para os elétrons com spins nos dois sentidos. Todavia, os elétrons com spin \downarrow chegam ao sítio da impureza com uma energia em média maior (correspondente à uma atração pela impureza) do que os elétrons com spin \uparrow . Desta forma, os elétrons com spin \downarrow sentem um potencial efetivo $V\downarrow = V + e$, e os elétrons com spin \uparrow , $V\uparrow = V - e$ (menos atrativo, devido à carga eletrônica ser negativa). Se assim for, no caso de $Z_{\text{eff}} > 0$ que resulta em $V < 0$, teremos $V\uparrow < 0$ e $|V\uparrow| > |V\downarrow|$; assim, os elétrons com spin \downarrow serão atraídos pela impureza em relação aos elétrons com spin \uparrow (Figura 1.3.b).

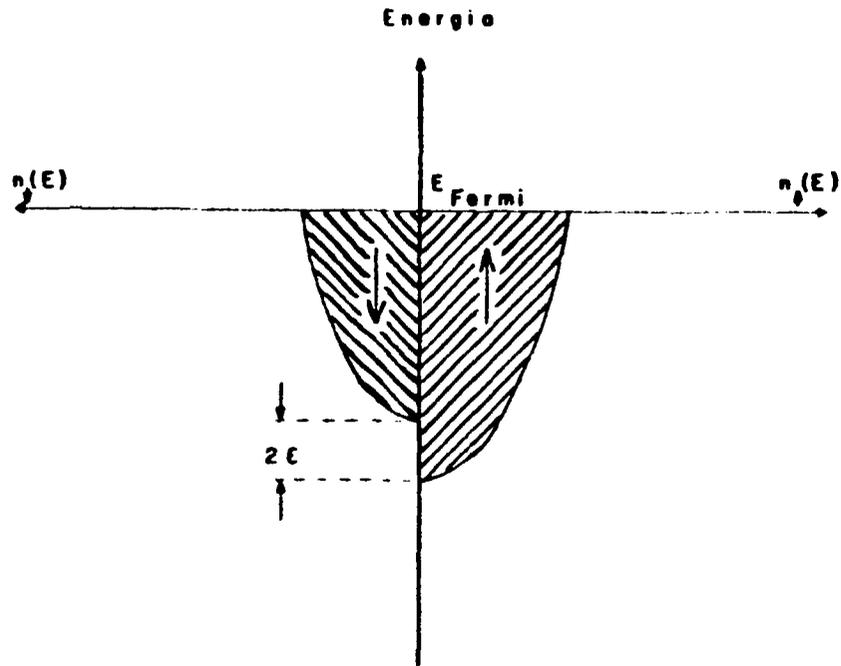


Figura 1.3.a – Polarização de spin dos elétrons de condução de um metal ferromagnético. ↑ (ou ↓) indica a direção do spin dos elétrons de condução, e $n(E)$ é a densidade de estados de energia E

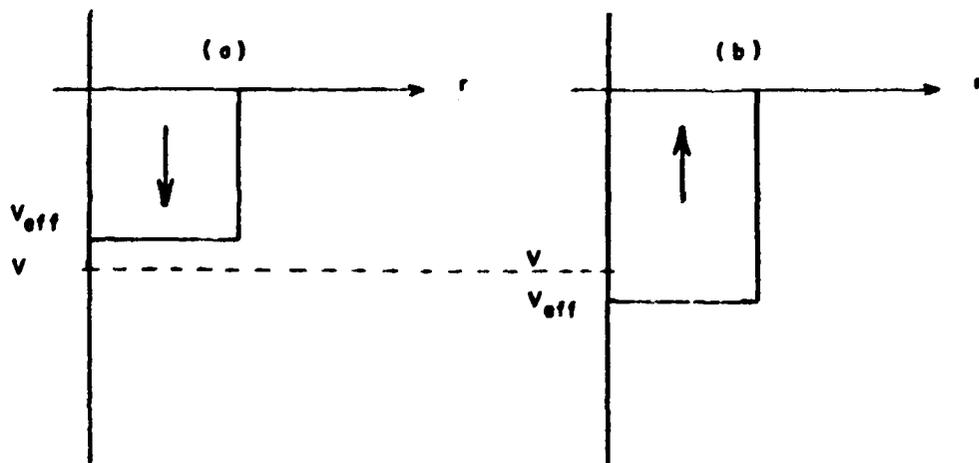


Figura 1.3.b – Potencial efetivo da impureza, agindo sobre os elétrons de condução: (a) com spin ↓, e (b) com spin ↑. Para maior elucidação, isto pode ser apreciado nas Figuras 16 e 17 da referência 64

O CHM no núcleo da impureza pode ser colocado na forma:

$$\text{CHM} \propto \int_0^{E_F} [|\Psi_{\uparrow}(0)|^2 \cdot n_{\uparrow}(E) - |\Psi_{\downarrow}(0)|^2 \cdot n_{\downarrow}(E)] \cdot dE$$

Os dois seguintes casos limites são de interesse:

- a) $|V| \gg \epsilon$, válido para altos valores de Z_{eff} . Temos neste caso $|\Psi_{\uparrow}(0)|^2 \approx |\Psi_{\downarrow}(0)|^2$ e o sinal do CHM será o da diferença:

$$\int_0^{E_F} (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \cdot dE,$$

ou seja, o sinal do CHM será o da polarização de spin média da banda de condução (isto é, o sinal da polarização no sítio da matriz);

- b) $|V| \ll \epsilon$ válido para pequenos valores de Z_{eff} ; a diferença entre $|\Psi_{\uparrow}(0)|^2$ e $|\Psi_{\downarrow}(0)|^2$ torna-se relevante. Neste caso, o CHM do núcleo é oposto à polarização média.

Cálculos numéricos usando este modelo simples para impurezas no ferro, concluíram que o sinal do CHM muda quando Z_{eff} está entre 3 e 4. Isto explicaria a mudança do sinal do CHM entre o Sn e o Sb como impurezas no ferro, observada experimentalmente (Figura 1.1). Como o sinal do campo para valores altos de Z_{eff} (impurezas de Sb a Xe) foi determinado experimentalmente positivo, pode-se deduzir ser também este sinal o da polarização de spin média da banda de condução no ferro.

Este modelo sofreu algumas críticas, que são discutidas na referência⁽¹¹⁾, porém já em 1969, Campbell⁽¹⁴⁾ apresentava um aperfeiçoamento ao modelo de Daniel-Friedel, considerando a hibridização s-d na banda de valência. Experimentalmente a partir de resultados de medidas de deslocamento Knight e susceptibilidade de Pauli em metais nobres⁽⁵¹⁾, sabe-se que somente cerca de 1/3 dos elétrons na superfície de Fermi destes metais, têm característica s. Supondo que existe menos do que um elétron s para cada átomo de ferro da banda de condução, verificou-se que a polarização dos elétrons de condução no sítio de uma impureza com $Z_{\text{eff}} = 0$ tinha o mesmo sentido que a polarização no sítio do ferro. Na versão de Campbell, a banda de condução é composta de quatro elétrons (uma camada s-p) para cada direção de spin, sendo que apenas um dos quatro elétrons é um elétron s, existindo a mesma densidade de estados para todos os elétrons. Tal como na forma de Daniel-Friedel, os elétrons d da matriz polarizam a banda de condução, sendo os potenciais V_{\uparrow} e V_{\downarrow} definidos da mesma maneira (supõe-se que os potenciais são iguais para os elétrons de condução s e para os não s). Além disso, é usado o método "tight-binding" (onde combina-se orbitais atômicos para representar estados eletrônicos não localizados) para explicar o comportamento da densidade eletrônica na banda de condução em torno da impureza. Desta forma, é obtida a polarização dos elétrons de condução no sítio de uma impureza não magnética em função de Z_{eff} (a carga a ser blindada). Verifica-se então um comportamento do sinal da polarização no sítio da impureza em relação à polarização da matriz, oposto ao conseguido por Daniel e Friedel, evidenciando o sinal negativo da polarização dos elétrons de condução na matriz magnética. Para o caso de impurezas s-p em ferro, os valores experimentais de CHM podem ser fitados razoavelmente por esta versão do modelo de Daniel-Friedel, supondo uma polarização negativa dos elétrons de condução nos sítios dos átomos da matriz, e aproximadamente 0,12 elétrons s por átomo nesta banda.

Segundo o próprio autor, a maior inconsistência de seu cálculo, é tratar de bandas híbridas mas supor que os potenciais da impureza não misturam os diversos tipos de elétrons. Não obstante, há a boa concordância com os valores experimentais de CHM medidos em impurezas s-p em meios ferromagnéticos, como também para outros casos (impurezas de transição, tempo de relaxação da interação hiperfina quando um elétron inverte seu spin, etc.). Para isto há a necessidade de bem avaliar três importantes parâmetros: o número de elétrons s na banda de condução da matriz, a polarização

desta banda, e a constante de CHM de momento localizado (para impurezas com momento d não nulo).

A seguir veremos alguns modelos baseados na descrição acima, que procuram interpretar os valores de CHM existentes em ligas de Heusler.

4.3 – Modelo de Caroli-Blandin

Nesta aproximação⁽¹⁶⁾, os autores focalizam as ligas tipo Cu_2MnZ , explicando os valores de CHM sobre o núcleo de cobre e calculando as temperaturas de Curie.

O ponto de partida deste cálculo é a consideração de que as propriedades elétricas e magnéticas de impurezas de transição dissolvidas em metais nobres são bem explicadas quando descrevemos a camada d da impureza de transição como um nível ligado virtual. Podemos então tomar uma liga de Heusler Cu_2MnZ como um sistema formado por uma impureza de Mn dissolvida em uma matriz de Cu_2Z , sendo utilizado a aproximação de Hartree-Fock para explicar as propriedades do manganês. Como no modelo de Daniel-Friedel, relacionam-se pela regra da soma de Friedel a carga a ser blindada Z_{eff} aos deslocamentos de fase das funções de onda dos elétrons de condução devidos ao potencial da impureza. Usando o conceito de estado d ligado virtual, foi concluído que a polarização de spin $P(r)$ da banda de condução depende de dois parâmetros: o vetor de onda k_F ao nível de Fermi da liga (supondo elétrons livres) e dos deslocamentos de fase η_2^σ ($\sigma = \uparrow$ ou \downarrow). Considerações sobre a valência dos constituintes da liga, tornam $P(r)$ dependente do momento magnético localizado no Mn, que por sua vez está relacionado com o número médio n_0 de elétrons de condução por átomo da liga. Podemos então obter a seguinte expressão para o CHM sobre um átomo A não magnético da liga situado a uma distância r_i de um átomo i de Mn:

$$\text{CHM} = \frac{\epsilon}{2 \cdot g_1} \cdot c \cdot \Omega_0 \cdot \sum_i P(r_i) \quad (1.6)$$

onde:

$$\epsilon = \frac{\langle |\Psi(0)|^2 \rangle_{F, \text{metal}}}{\langle |\Psi_A(0)|^2 \rangle_{\text{livre}}}$$

é a razão das densidades de probabilidade dos elétrons de condução ao nível de Fermi no núcleo A em um metal puro em relação a um átomo livre (parâmetro deduzível de medidas de susceptibilidade de Pauli ou de deslocamento Knight);

$$g_1 = \frac{\mu_1}{I \cdot \mu_N}, \quad \text{o fator } g \text{ nuclear nuclear de } A;$$

c : a constante de acoplamento hiperfino para um elétron s em um átomo livre

$$\Omega_0 = \frac{a_0^3}{16}$$

volume atômico para ligas de Heusler tipo L2₁ ou B2, sendo a_0 o parâmetro de rede.

$$P(r_i) = \frac{5}{4\pi^2} \cdot \sin \eta_2^\downarrow \cdot \frac{\cos(2k_F \cdot r_i + \eta_2^\downarrow)}{r_i^3}$$

é a polarização de spin da banda de condução devido ao átomo i de Mn, válido para valores assintóticos de r_i .

$$k_F = \left(3\pi^2 \cdot \frac{n_0}{\Omega_0}\right)^{1/3} \quad (1.8)$$

Observamos por esta aproximação que o campo nos núcleos de cobre tem 68% do seu valor devido aos quatro Mn primeiros vizinhos, 31% devido aos Mn segundos vizinhos, etc..

Este cálculo tem caráter qualitativo, dado as várias aproximações supostas, tais como o uso da expressão assintótica $P(r_i)$ para átomos próximos (distância da ordem de alguns Å), do conhecimento aproximado de ϵ e do momento localizado sobre o átomo de Mn. Apesar destas aproximações, os valores teóricos são razoáveis quando comparados aos resultados experimentais. Gráficos da variação do CHM em função de n_0 podem ser apreciados na referência⁽⁷²⁾.

Por este modelo, obtém-se também uma expressão aproximada de Curie de ligas de Heusler:

$$T_c = \frac{25 E_F}{6\pi k_B} \cdot \sin^2 \phi \cdot \sum_i \frac{\cos(2k_F \cdot r_i + 2\eta_i)}{(k_F \cdot r_i)^3}$$

Para as ligas Cu_2MnZ , os autores do modelo notaram um bom acordo (em torno de 7% de diferença) com os valores experimentais de T_c .

Uma falha do modelo de Caroli-Blandin é não levar em conta a dependência do CHM no particular fon onde ele é medido. Da experiência, vemos que em geral o CHM em um determinado átomo Z na liga $X_2\text{MnZ}$ não depende muito do particular átomo X, variando bastante com o átomo Z (Figura 1.4). Por outro lado, campos medidos em impurezas substitucionais (mesmo não magnéticas) no sítio Z (ou Y) diferem do específico CHM no átomo Z (ou Y). Poderemos verificar isto na Tabela IV.4, pelas medidas feitas nos núcleos de Mn (ou Ta) em situação substitucional no sítio do átomo Z (ou Y). Há portanto, de se levar em conta propriedades locais do fon em particular (tais como nas ligas metálicas binárias), embora não seja imediatamente óbvio quais propriedades locais deveriam ser consideradas).

1.4.4 – Modelo de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY)

A interação entre momentos magnéticos em ligas de Heusler podem ser aproximadamente descritas pela teoria RKKY, que trata do efeito, via interação de troca s-d, do momento magnético eletrônico local na distribuição de spin da banda de condução^(33,77). Segundo esta teoria, a contribuição para o CHM da polarização dos elétrons de condução pode ser escrita como:

$$\text{CHM} = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\mu_B}{h^2} \cdot \left(\frac{3n_0^2 \Omega_0^2}{\pi}\right)^{1/3} \cdot m^0 \cdot J_{s-d} \cdot \langle S_z \rangle \cdot \langle |\Psi(0)|^2 \rangle_F \cdot \sum_{x_i} F(x_i) \quad (1.9)$$

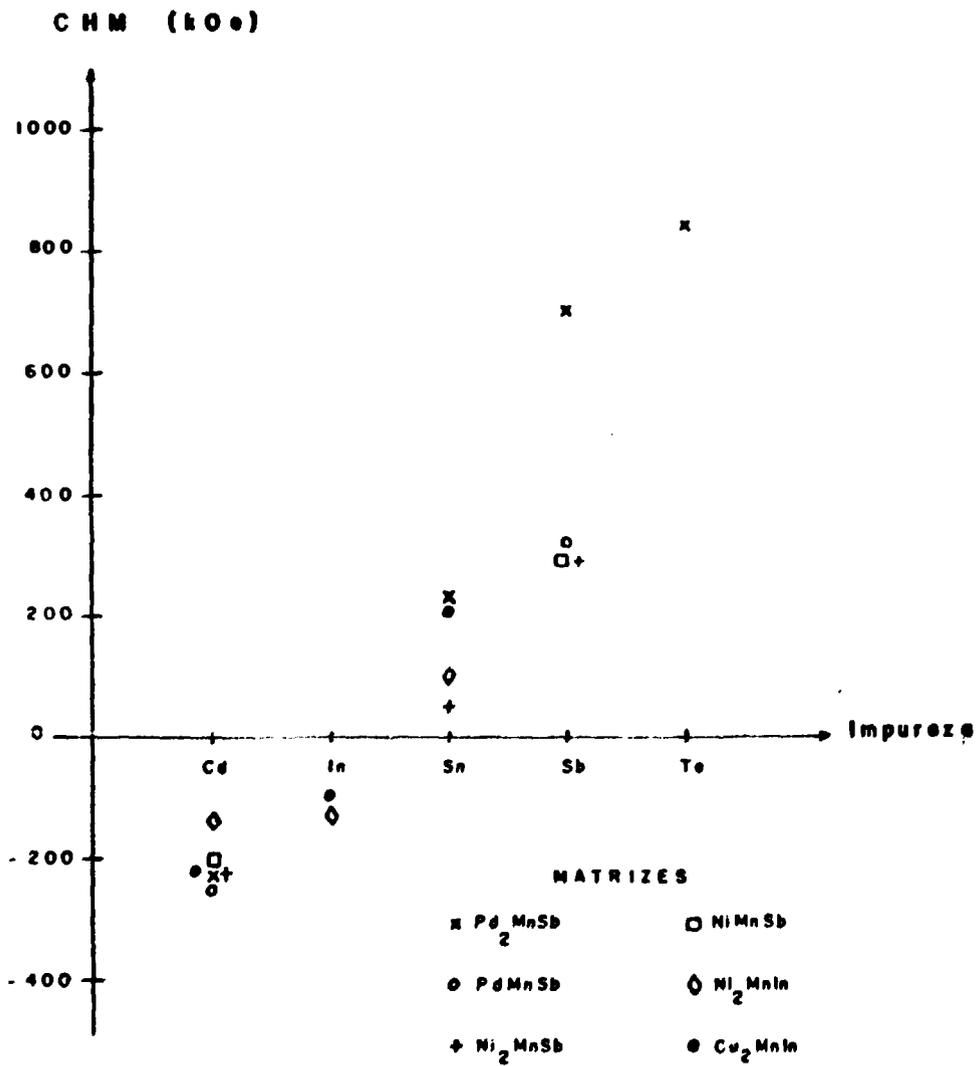


Figura 1.4 - Campos hiperfinos magnéticos em íons de elementos s-p no sítio Z em ligas de Heusler

onde:

m^* : massa efetiva eletrônica

J_{s-d} : integral de troca da interação s-d entre a impureza magnética e a banda de condução

$\langle S_z \rangle$: média temporal da componente z do spin de elétrons d localizados

$x_i = 2 k_F \cdot R_i$, sendo R_i a distância entre átomos magnéticos

$$F(x_i) = \frac{x_i \cdot \cos x_i - \sin x_i}{x_i^4}$$

$\langle |\Psi(0)|^2 \rangle_F$: densidade de probabilidade dos elétrons de condução ao nível de Fermi, no sítio considerado.

Quanto à temperatura de Curie, este formalismo fornece a seguinte relação:

$$T_c = \frac{3}{16 \pi \mu_B \cdot k_B} \cdot \frac{S(S+1) \cdot J_{s-d} \cdot \text{CHM}}{\langle S_z \rangle \cdot \langle |\Psi(0)|^2 \rangle_F} \quad (1.10)$$

1.4.5 – Modelo de Campbell-Blandin. Revisão de Manohar-Kelkar

Este modelo⁽¹⁵⁾ representa uma extensão do modelo de Caroli-Blandin, sendo que aqui duas modificações são realizadas. Em primeiro lugar, os autores passam a considerar explicitamente o efeito da carga Z_{eff} localizada no íon em questão, na polarização de spin da banda de condução. A definição da carga a ser blindada é clara no caso de impurezas em ligas diluídas. Em outros casos, este parâmetro, como também a quantidade n_0 (número médio de elétrons de condução por átomo da liga), não ficam univocamente determinados. Em segundo lugar, este formalismo introduz uma fase pré-assintótica $\alpha(r)$ na expressão da polarização de spin da banda de condução, fase esta que leva em conta a proximidade dos átomos envolvidos. Para pequenas distâncias ($r_i < 10/k_F$), a fase $\alpha(r_i)$ é de aproximadamente $\pi/2$, no caso de ligas $X_2\text{MnZ}$. Podemos expressar o CHM atuante sobre um sítio não magnético na forma seguinte:

$$\text{CHM} \cong - \frac{J_{s-d} \cdot \lambda_0 \cdot K}{8 \pi \cdot \mu_B} \cdot \sum_i \langle S_z \rangle \cdot \frac{\cos [2 k_F \cdot r_i + 2 \eta_0 + \alpha(r)]}{r_i^3} \quad (1.11)$$

sendo: K, o deslocamento Knight no elemento s-p em uma matriz não magnética;

$$2 \eta_0 = \frac{\pi}{4} \cdot Z_{\text{eff}} \quad (1.12)$$

$$Z_{\text{eff}} = z_i - n_0 \quad (1.13)$$

onde z_i é a valência da impureza.

Contudo, vemos nas referências^(33,72) que a introdução da fase pré-assintótica diminui a concordância com os valores experimentais.

O mecanismo fundamental deste modelo é a polarização de spin dos elétrons de condução por uma interação RKKY modificada pelo efeito da carga no sítio s-p. Não existem razões para supor neste sítio um termo de superposição direta como a maior contribuição para o CHM, ao menos para impurezas com até cinco elétrons de valência. Permanece o problema de compreender o mecanismo com que a camada magnética produz a polarização da banda de condução. Os valores experimentais de CHM são consistentes com uma polarização causada por uma integral de troca efetiva J_{s-d} no sítio do metal de transição, mas parece possível explicar os dados com um mecanismo de ressonância d, que aparentemente soa como uma aproximação física mais apropriada.

Outro aspecto deste modelo a considerar, é que em princípio, tal como a aproximação de Caroli-Blandin, ele não pode ser usado em materiais magnéticos concentrados (tais como ligas de Heusler), pois considera interações entre átomos (um magnético e outro não magnético) em um meio não magnético onde são desprezados o espalhamento coerente dos elétrons, bem como efeitos de íons vizinhos. Esta questão é em parte resolvida pelo aperfeiçoamento realizado no modelo de Campbell-Blandin, devido a Monohar e Kelkar⁽⁴⁸⁾, que inclui efeitos de interação de três corpos na polarização de spin, para considerar a mudança do CHM no sítio Z de uma liga X_2MnZ , quando mudamos o elemento no sítio X. Estes autores consideram a existência de um átomo não magnético na origem, que causa um potencial espalhador $V(\vec{r})$ com um raio ρ , e um átomo magnético colocado no ponto R_0 . Desta forma, teremos uma valorização de spin $P(r)$ de forma que para $r < \rho < R_0$, obteremos o resultado de Campbell-Blandin, e para $r > \rho$, ocorrerão efeitos de três corpos. Assim, se considerarmos um átomo X (ou Z) na origem, e um átomo Z (ou X) em r , sendo $r > \rho$, aparecerá um termo adicional devido ao átomo X (ou Z), na polarização em Z (ou X). Os cálculos numéricos da contribuição dos átomos X (ou Z) no CHM existente nos átomos Z (ou X), revelam um valor comparável ao termo RKKY, sendo que foi obtido muito bom acôrdo dos valores teóricos totais com os resultados experimentais do CHM no núcleo do Sb nas ligas de Pd_2MnSb (+ 580 kOe) e Ni_2MnSb (+ 307 kOe), o que torna relevante esta correção. Foi verificado também que em geral, numa liga X_2MnZ , o CHM no sítio Z é mais sensível a uma substituição no sítio X do que o inverso.

1.4.6 – Modelo de Jena-Geldart

Neste cálculo⁽⁴¹⁾, os autores procuram explicar de uma forma diferente das anteriores o CHM nas ligas de Heusler. É sabido que o CHM aumenta com a valência do íon não magnético, ou com a densidade dos elétrons s-p na liga. Em uma liga X_2MnZ , para todos os sítios X e Z, a blindagem da carga iônica é realizada dentro do raio atômico. Desta forma, os autores deste modelo esperam que as características gerais das propriedades locais tal como a polarização de spin, sejam descritas tratando os sítios X e Z como impurezas em um ambiente ferromagnético explicitamente polarizado. Esta é uma versão oposta às anteriores, onde o íon de Mn era considerado como imerso em um meio não magnético. Assim, segundo Jena e Geldart, podemos explicar os valores de CHM usando uma extensão do modelo de Daniel-Friedel, feito originalmente para impurezas não magnéticas em uma matriz metálica ferromagnética.

Para isso, o efeito médio dos processos de polarização (devido à hibridização e à interação de troca direta) é representado por um campo efetivo B_{eff} , existente somente dentro da célula atômica dos íons de Mn. Por outro lado, não existem processos de troca nas células atômicas dos íons não magnéticos, íons estes descritos por potenciais auto-consistentes (tipo Hartree-Fock) para a necessária blindagem local. Além disso, são ainda definidos potenciais dependentes do spin nos sítios X e Z, afim de compensar a polarização uniforme do meio no qual os íons X e Z estão inseridos. Realizando um processo semelhante ao de Daniel-Friedel, pode-se expressar o CHM B_{eff} em termos de funções de onda auto-consistentes dos elétrons de condução:

$$B_{\text{eff}} = \frac{8\pi}{3} \cdot \mu_B \cdot \int_{\text{estados ocupados}} [N_{\downarrow}(E) \cdot |\Psi_{OE}(0)_{\downarrow}|^2 - N_{\uparrow}(E) \cdot |\Psi_{OE}(0)_{\uparrow}|^2] \cdot dE \quad (1.14)$$

onde:

$N_{\downarrow}(E)$: densidade de estados no meio que contém o núcleo em questão, por unidade de energia e para elétrons com spin \downarrow ;

$\Psi_{OE}(r)_{\downarrow}$: função de onda de partícula simples, com momento angular $L = 0$ (ordem de onda parcial), energia E , spin \downarrow .

Esta expressão reproduz a sistemática de CHM observada em ligas de Heusler. Assim, Jena e Geldart estenderam o modelo de Daniel-Friedel para ligas metálicas concentradas. A diferença em relação à aproximação de Daniel-Friedel está no uso de ondas planas ortogonalizadas para o cálculo das funções de onda dos elétrons de Bloch na vizinhança do núcleo em questão. Este cálculo tem ainda a vantagem de incluir todos os efeitos de espalhamento coerente, interações de troca, hibridização, etc., automaticamente, através de um parâmetro que dá a separação média da banda de condução. A desvantagem é que o método requer um conhecimento detalhado do potencial do íon X ou Z, sendo que a forma do potencial torna-se mais ou menos relevante, de acordo com a valência do íon não magnético onde se calcula o CHM.

1.4.7 – Comentários Finais

Ao procurar as origens do CHM, é preciso cuidado ao relacionar os valores dos campos a certos parâmetros atômicos, pois uma aparente ligação entre eles, pode ser devida a uma origem física comum e mais fundamental do que uma efetiva relação causa e efeito. O modelo de Stearns⁽⁶⁸⁾ baseado no volume atômico sofreu críticas⁽⁵⁷⁾ nesse sentido. Por outro lado, se considerarmos o processo da blindagem eletrônica de uma impureza e sua interação com os elétrons polarizados da matriz, como responsáveis pela geração do CHM, um cálculo completo seria suficiente complexo para que, pelo menos em futuro próximo não seja possível confirmar ou negar o papel dominante destes mecanismos.

Os modelos existentes são aproximações, apresentando como positivo somente a reprodução da tendência dos valores de CHM medidos, não sendo justificada nenhuma comparação detalhada entre os valores teóricos e experimentais. O principal problema é a incapacidade atual de se determinar precisamente parâmetros tais como o raio de Fermi ou a carga a ser blindada, usados nas expressões de cálculo dos campos. Há a necessidade de trabalhos teóricos mais completos e detalhados que ofereçam uma base mais rigorosa para a comparação com os resultados experimentais, tomando mais claros pontos tais como o efeito das bandas eletrônicas no valor do CHM, a causa do alinhamento dos momentos magnéticos localizados, etc. Por sua vez, os trabalhos experimentais devem procurar testar fundamentos fenomenológicos e tendências dos modelos já existentes, e não objetivar a verificação de detalhes de cálculos neles baseados.

Apesar destes modelos serem confeccionados inicialmente para ligas do tipo X_2MnZ , se considerarmos o seu caráter qualitativo, podemos usá-los também para as demais ligas de Heusler. Para as ligas do tipo Co_2YZ , este procedimento foi seguido nos trabalhos^(27,33).

CAPÍTULO II

CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA

II.1 – Introdução

A teoria de correlação e distribuição angulares descreve um dos fenômenos nucleares mais compreendidos, pois está baseada nos princípios gerais de simetria de rotação e reflexão que conduz respectivamente à conservação do momento angular e da paridade. Este fato torna a correlação angular um dos métodos mais importantes em espectroscopia nuclear, pois as informações assim obtidas são independentes de modelos nucleares.

Já em 1940, Dunworth⁽²⁵⁾ citou a possibilidade de existirem correlações espaciais de raios gama emitidos sucessivamente por um núcleo. No mesmo ano, Hamilton⁽³⁶⁾ desenvolveu a teoria para correlações direcionais gama-gama usando a teoria de perturbação. Esta descrição foi aperfeiçoada posteriormente com a aplicação da teoria de grupos⁽⁴⁵⁾, da álgebra de Racah^(58,61), e do formalismo de matriz densidade^(30,69).

O primeiro trabalho experimental que observou uma correlação angular entre raios gamas foi realizado em 1947 por Brady e Deutsch⁽⁹⁾. O desenvolvimento dos detectores de radiação gama e da eletrônica nuclear ocorrido posteriormente, realçou a posição da correlação angular gama-gama entre as outras técnicas de investigação nuclear⁽³⁷⁾.

Outro fato a considerar é a perturbação da correlação angular devido às interações do núcleo emissor com os campos eletromagnéticos ao seu redor. O primeiro trabalho teórico sobre este tipo de interação deve-se a Goertzel⁽³²⁾. Diversos autores aperfeiçoaram a teoria, que atualmente é bem compreendida^(70,71). Em 1952, o grupo de Zurich⁽¹⁾ publicou um artigo que apresentava a medida do momento magnético do estado a 247 KeV no ^{111}Cd , o primeiro exemplo deste tipo de aplicação da técnica de correlação angular perturbada. Desde esta data, muitos outros momentos nucleares de níveis excitados foram medidos com o uso da correlação angular perturbada. Além da física nuclear, a correlação angular perturbada teve a sua utilização estendida às áreas da física do estado sólido, do estudo de danos por radiação, da biofísica e da química. Entre as informações extranucleares obtidas com o uso da correlação angular perturbada, podemos citar os estudos de efeitos químicos; medidas de gradientes de campos elétricos cristalinos, e de campos hiperfinos magnéticos; investigações de processo de reflexão; etc. Estes estudos auxiliam na melhor interpretação de inúmeros fenômenos físicos. Além dos experimentos feitos com o uso de núcleos produzidos por decaimento radioativo com uma vida média conveniente, faz-se uso também de reações nucleares em medidas de correlação angular em linha, onde as várias combinações de alvos e projéteis oferecem amplas possibilidades de escolha do nível excitado adequado; utiliza-se ainda reações com uma grande energia de recuo, quando o núcleo prova é implantado no meio desejado, onde ficará sujeito à interação a ser estudada.

A seguir, será apresentado um desenvolvimento teórico sucinto, afim de obter as expressões usadas na análise dos dados experimentais.

II.2 – Correlação Angular Direcional

A probabilidade da emissão de uma radiação eletromagnética em uma dada direção \vec{K} , depende em geral do ângulo entre esta direção e o valor esperado do vetor de momento angular \vec{J} do sistema de radiação. No caso de uma fonte ordinária de radiação, onde os sistemas radiantes (átomos, núcleos, etc.) possuem os vetores \vec{J} orientados ao acaso, a emissão de radiação é isotrópica no espaço. Quando desejamos observar uma anisotropia na emissão da radiação há a necessidade de promover um certo

alinhamento dos vetores de momento angular \vec{J} dos sistemas radiantes em uma determinada direção (eixos de orientação). A intensidade da radiação emitida em uma certa direção dependerá dos ângulos entre os eixos de orientação e a direção de observação \vec{K} da radiação. Neste caso, estaremos estudando a distribuição angular direcional dos raios gamas.

Teremos um conjunto de núcleos orientados em três situações, a saber:

- 1) Orientação extranuclear estática ou dinâmica (orientação por baixa temperatura e altos campos magnéticos, métodos de radiofrequência, etc.)
- 2) Orientação por reações nucleares, excitação coulombiana ou fluorescência ressonante
- 3) No caso de radiações nucleares emitidas sucessivamente, conseguimos uma orientação pela observação de uma certa direção de uma das radiações; isto constitui a correlação angular direcional.

Nas duas primeiras situações, a matriz densidade do estado nuclear inicial é definida pela maneira que obtivemos este estado. No caso da correlação angular direcional, a observação da direção do primeiro gama seleciona um conjunto de núcleos que possuem o segundo estado (estado intermediário da cascata) com uma determinada matriz densidade, o que implicará numa distribuição do segundo gama correlacionada direcionalmente com o primeiro gama.

Em geral, nas medidas de correlação angular direcional gama-gama, iremos supor que o estado inicial I_i (Figura 2.1) é aleatoriamente orientado. Na transição do estado I_i para o estado intermediário I , há a emissão γ_1 na direção \vec{K}_1 , cuja observação torna a orientação do nível I definida através do parâmetro $B_k(\gamma_1)$, denominado coeficiente de orientação direcional. No caso da correlação angular direcional não perturbada, temos que $B_k(\gamma_1, 0) = B_k(\gamma_1, t_0)$, onde t_0 é o tempo de existência do estado nuclear intermediário. Isto ocorre quando o t_0 é muito pequeno ($\sim 10^{-10}$ s), ou quando a perturbação extranuclear for desprezível (fontes líquidas de pequena viscosidade, redes cristalinas cúbicas, etc.). Por outro lado, na transição do estado intermediário I para o estado I_f , há a emissão de γ_2 na direção \vec{K}_2 , cuja distribuição pode ser expressa pelos fatores $A_k(\gamma_2)$, denominados coeficientes de distribuição direcional.

Podemos definir os coeficientes de correlação angular:

$$A_{kk} = B_k(\gamma_1) \cdot A_k(\gamma_2) \quad (11.1)$$

Desta forma, quando usamos detectores insensíveis à polarização do raio gama, ou seja, no caso de correlação angular direcional, existe uma simetria axial em torno das direções \vec{K}_1 e \vec{K}_2 , que simplifica a forma da função de correlação direcional:

$$W(\theta) = \sum_{k=0}^{k_{\text{máx}}} A_{kk} \cdot P_k(\cos \theta) \quad (11.2)$$

onde:

$W(\theta)$ é o número de coincidências entre γ_1 e γ_2 , sendo θ o ângulo entre \vec{K}_1 e \vec{K}_2 ;

k , número par, cujo valor máximo é igual ao mínimo de $\{2\bar{L}_1, 2\bar{L}_2, 2I\}$ onde \bar{L}_i é a multipletividade de mais baixa ordem de γ_i ;

$P_k(\cos \theta)$, polinômio simples de Legendre de ordem k .

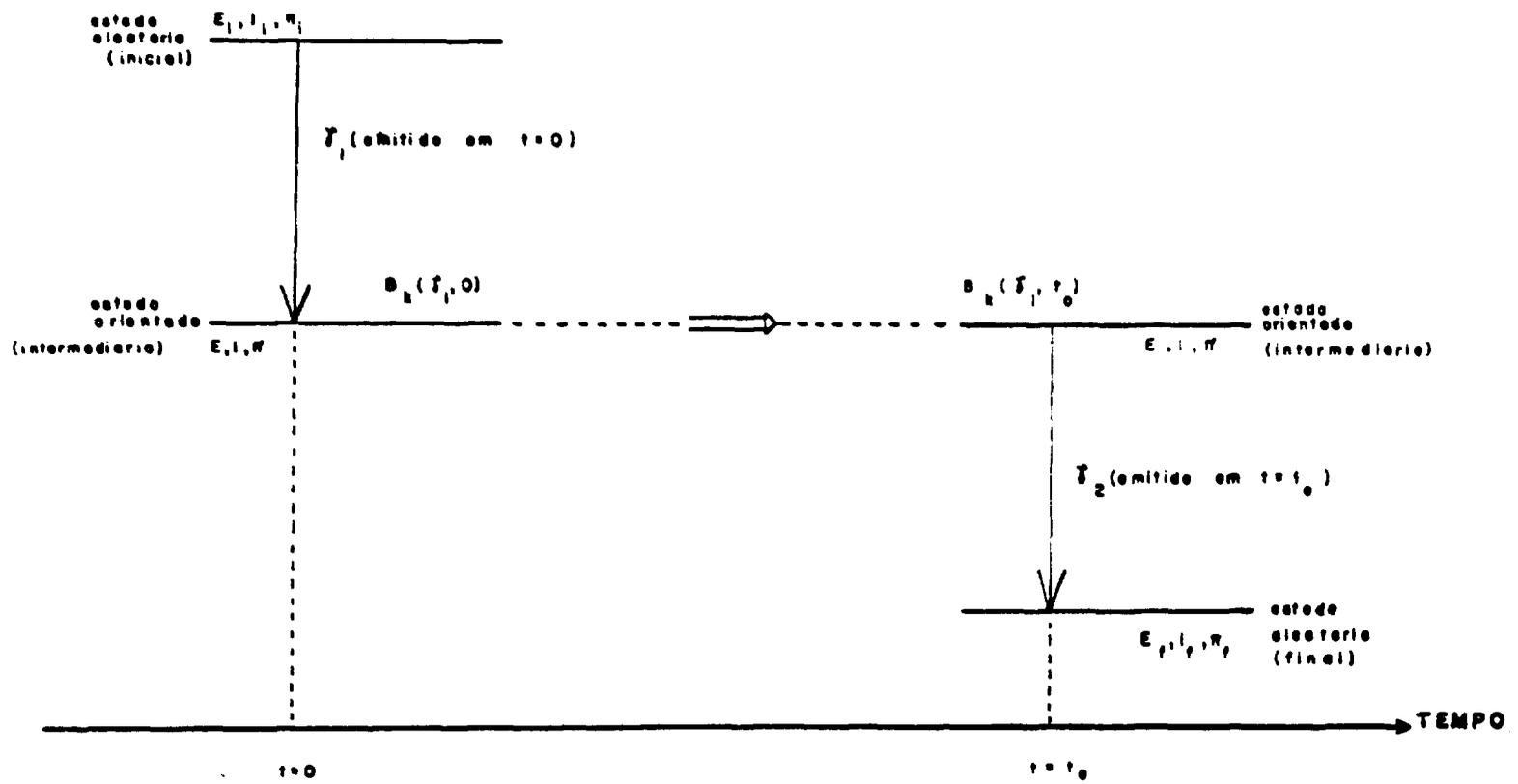


Figura 2.1 — Cascata gama-gama (E, l, π : energia, momento angular e paridade de nível nuclear)

O arranjo experimental para obter $W(\theta)$ é mostrado esquematicamente na Figura 2.2. Uma vez determinado o valor experimental de A_{kk} , realizamos a correção para o ângulo sólido $d\Omega$ através do qual a amostra vê o detetor⁽²⁸⁾; isto é realizado dividindo o valor obtido para A_{kk} por um fator de geometria Q_{kk} , encontrado na referência⁽⁷¹⁾. Usando a técnica de correlação angular direcional gama-gama não perturbada, é possível obter informações sobre spins de níveis nucleares excitados, mistura de multipolaridades dos raios gama envolvidos, etc..

11.3 – Correlação Angular Perturbada

Em várias experiências de correlação angular⁽⁶⁾, o tempo decorrido entre a formação do estado intermediário orientado e o instante de emissão do segundo gama é suficientemente longo para causar uma mudança apreciável na orientação do spin nuclear, em virtude das interações dos momentos eletromagnéticos do núcleo com campos eletromagnéticos extranucleares. As perturbações extranucleares podem ser divididas em duas classes de acordo com o comportamento temporal dos campos extranucleares:

- a) Interações estáticas, causadas pelo acoplamento dos momentos nucleares com campos extranucleares estáticos, ou seja, campos que são constantes em magnitude e direção durante o tempo de existência do nível nuclear exposto, como acontece em campos magnéticos externos estáticos, gradientes eletrostáticos em cristais não cúbicos, campos hiperfinos estáticos, etc.
- b) Interações dependentes do tempo, causadas por campos variáveis em tempo, tais como os campos experimentados pelos núcleos em um líquido ou no fenômeno de relaxação de spin, campos externos de radio-freqüência, etc..

Em medidas integrais, quando a resolução em tempo τ_R do equipamento é maior do que a vida média τ do nível intermediário ($10^{-12} \text{ s} < \tau < 10^{-9} \text{ s}$), as interações estáticas podem atenuar a correlação angular até um ponto mínimo chamado valor "caroço duro". Estas interações não podem independentemente de τ e da intensidade do campo extranuclear, anular completamente a orientação de um conjunto de núcleos, o que tornaria a correlação isotrópica. Por outro lado, as interações dependentes do tempo podem destruir totalmente a orientação. Isto acontece quando eventualmente a flutuação na direção dos campos extranucleares faz com que todos os subestados magnéticos fiquem populados para qualquer escolha de eixo de quantização, anulando a correlação direcional.

O efeito do campo extranuclear sobre o nível intermediário de uma cascata gama-gama, pode ser explicado com o uso dos coeficientes de orientação direcional $B_k(\gamma_1)$, que neste caso dependem do tempo, e podem ser apresentados na forma:

$$B_{k_2}(\gamma_1, t) = \sum_{k_1, N_1} B_{k_1}(\gamma_1, 0) \cdot G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \quad (11.3)$$

onde $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$ são os coeficientes de perturbação, que descrevem completamente a influência da interação extranuclear. A expressão geral para $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$ é a seguinte:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a, m_b} (-1)^{2l + m_a + m_b} \cdot [(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)]^{1/2} \cdot$$

$$\left(\begin{array}{c} i \\ m'_a - m_a N_1 \end{array} \right) \cdot \left(\begin{array}{c} i \\ m'_b - m_b N_2 \end{array} \right) \cdot \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \cdot \langle m'_b | \Lambda(t) | m'_a \rangle^* \quad (11.4)$$

onde $\Lambda(t)$ é o operador de evolução temporal que descreve a mudança na população dos subestados magnéticos $|m_a\rangle$ e $|m_b\rangle$ com o tempo. Este operador satisfaz a equação de Schrodinger:

$$\frac{\delta}{\delta t} \Lambda(t) = -\frac{i}{\hbar} \cdot H \cdot \Lambda(t) \quad (11.5)$$

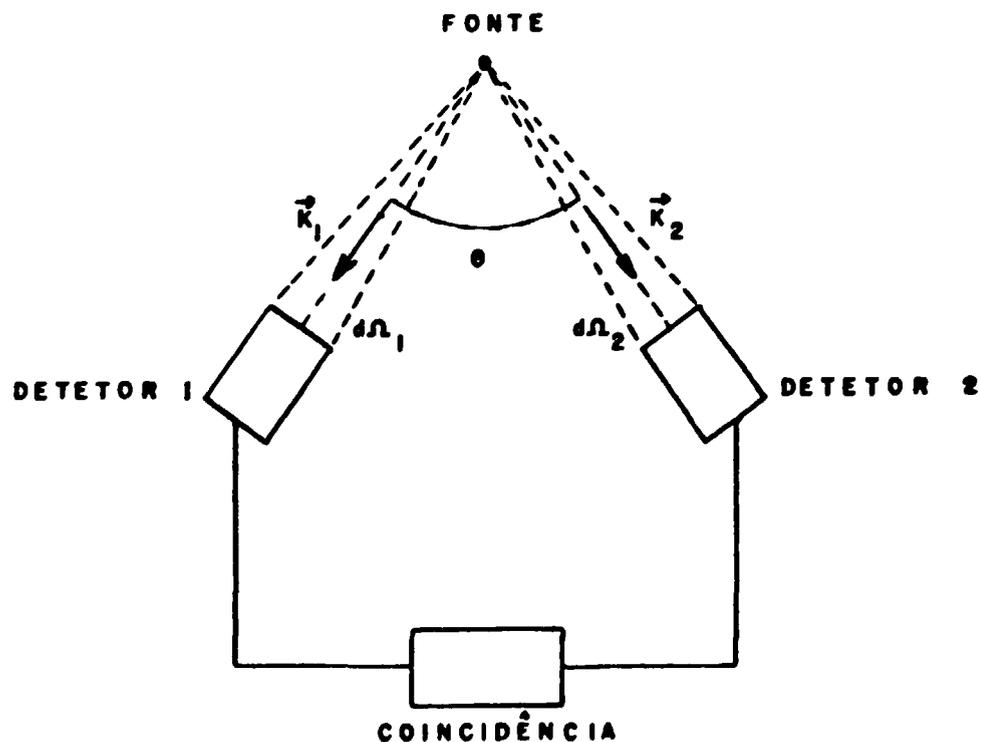


Figura 2.2 – Esquema do sistema para medidas de correlação angular

e se a Hamiltoniana de interação extranuclear H for constante no tempo (interação estática), teremos a seguinte solução:

$$\Lambda(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot H \cdot t\right) \quad (11.6)$$

Para o caso de uma correlação angular direcional perturbada, teremos a seguinte função geral:

$$\begin{aligned} W(\vec{K}_1, \vec{K}_2, t) = & \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ N_1 N_2}} B_{k_1}(\gamma_1, 0) \cdot A_{k_2}(\gamma_2) \cdot G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \cdot \\ & \cdot [(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)]^{-1/2} \cdot Y_{k_1}^{N_1}(\theta_1, \phi_1) \cdot \\ & \cdot Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2) \end{aligned} \quad (11.7)$$

Os argumentos θ e ϕ dos harmônicos esféricos referem-se às direções de observação \vec{K}_1 e \vec{K}_2 das duas radiações gama em relação a um eixo de quantização z previamente escolhido (Figura 2.3). A expressão (11.7) representa a correlação angular perturbada diferencial, medida quando $\tau_R < \tau$.

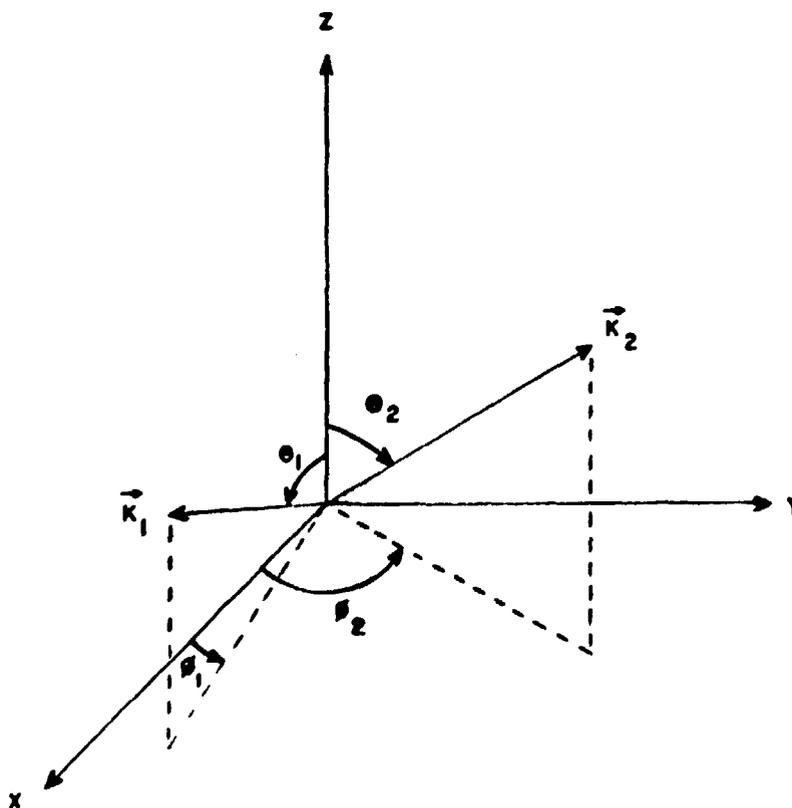


Figura 2.3 -- Coordenadas angulares das direções de propagação \vec{K}_1 e \vec{K}_2

No caso de uma perturbação invariante sobre uma rotação tridimensional (fontes líquidas ou em pó na ausência de campo externo aplicado), os coeficientes de perturbação $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$ reduzem-se aos coeficientes de atenuação:

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \cdot \sum_{N_1=-k_1}^{k_1} G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \cdot \delta_{k_1 k_2} \cdot \delta_{N_1 N_2} \quad (11.8)$$

Assim sendo, para uma amostra policristalina, da equação (11.7) vem:

$$W(\theta, t) = \sum_k A_{kk} \cdot G_{kk}(t) \cdot P_k(\cos \theta) \quad (11.9)$$

onde:

$$A_{kk} = B_k(\gamma_1, 0) \cdot A_k(\gamma_2) \quad (11.10)$$

Por outro lado, os campos extranucleares podem possuir, ou não, simetria axial; isto significa que a interação possui, ou não, um eixo de simetria que pode ser colocado paralelo ao eixo z, usado como eixo de quantização das autofunções da Hamiltoniana H.

Se a interação estática for axialmente simétrica, o operador de evolução será diagonal, possuindo os seguintes elementos:

$$\langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle = \exp\left(-i \frac{E_m}{\hbar} \cdot t\right) \cdot \delta_{m m_a} \cdot \delta_{m m_b} \quad (11.11)$$

onde E_m são os autovalores de H. Daí, da expressão (11.4) vem que:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_m [(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)]^{1/2} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 1 & k_1 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 1 & k_2 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \cdot \exp(-i \cdot \omega_{mm'} \cdot t) \quad (11.12)$$

sendo:

$$\omega_{mm'} = \frac{E_m - E_{m'}}{\hbar} \quad (11.13)$$

Para uma amostra policristalina, onde os campos interagentes têm um eixo de simetria dentro de cada microcristal, os coeficientes de atenuação são:

$$G_{kk}(t) = \overline{G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)}^{\alpha, \beta} = \sum_{m m'} \begin{pmatrix} 1 & 1 & k_1 \\ m' & -m & P \end{pmatrix}^2 \cdot \exp(i \cdot \omega_{mm'} \cdot t) \quad (11.14)$$

onde α, β são ângulos de Euler, entre o sistema de referência e o sistema de cada microcristal.

Se de outra forma, os campos estáticos não forem axialmente simétricos, podemos usar uma representação especial $[n]$ na qual H é diagonal. Conforme pode ser visto na referência⁽⁷¹⁾, obtemos uma expressão para $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$, que no caso de uma amostra policristalina, sem simetria axial, se reduz à forma:

$$G_{kk}(t) = \overline{G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)}^{\alpha, \beta, \gamma} = \sum_{N=-k}^k \sum_{\substack{m_a m_b \\ n n'}} (-1)^{2l+m_a+m_b} \cdot \begin{pmatrix} l & l & k \\ m'_a & -m_a & N \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} l & l & k \\ m'_b & -m_b & N \end{pmatrix} \cdot \langle n | m_b \rangle^* \cdot \langle n | m_a \rangle \cdot \langle n' | m'_b \rangle \cdot \langle n' | m'_a \rangle^* \cdot \exp(-i \cdot \omega_{nn'} \cdot t) \quad (11.15)$$

onde $\langle n | m \rangle$ são os elementos da matriz unitária que diagonalizam a Hamiltoniana H .

11.3.1 – Interações Quadrupolares Estáticas

As perturbações quadrupolares estáticas são causadas pela interação do momento de quadrupolo elétrico Q do estado intermediário (com spin l) com o gradiente de campo eletrostático (GCE), que é descrito pelo tensor de segunda ordem V_2^q com componentes:

$$V_{ij} = - \frac{\delta E_j}{\delta x_i} = \frac{\delta^2 V}{\delta x_i \cdot \delta x_j} \quad (11.16)$$

onde V é o potencial eletrostático e E_j é a componente j do vetor de campo elétrico \vec{E} . O GCE se origina principalmente de distribuições de cargas devido a íons vizinhos em uma rede cristalina de simetria não cúbica, como também das próprias camadas atômicas fechadas distorcidas (efeito Sternheimer), cu dos elétrons de condução no caso de metais com estrutura não cúbica.

O Hamiltoniano que descreve a interação do GCE com o momento Q de um certo estado nuclear é dado por⁽⁷¹⁾:

$$H_Q = \frac{4}{5} \cdot \pi \cdot \sum_q (-1)^q \cdot T_2^q \cdot V_2^{-q} \quad (11.17)$$

onde T_2^q é o operador tensorial de segunda ordem do momento de quadrupolo nuclear. O tensor V_2^q sempre pode ser expresso em um sistema de coordenadas xyz (sistemas de eixos principais) de forma que os elementos não diagonais se anulam. Os elementos diagonais obedecem à equação de Poisson:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (11.18)$$

Podemos definir o parâmetro η de assimetria do tensor GCE:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (11.19)$$

sendo: $0 \leq \eta \leq 1$. As componentes do tensor GCE V_2^q ficam conhecidas, quando forem determinadas as grandezas V_{zz} e η , pelo uso das expressões⁽⁷⁵⁾:

$$\begin{aligned} V_2^0 &= V_{zz}/2 \\ V_2^{\pm 1} &= 0 \\ V_2^{\pm 2} &= (\frac{1}{2}\sqrt{6}) \cdot \eta \cdot V_{zz} \end{aligned} \quad (11.20)$$

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

No caso deste trabalho, tivemos o spin I do nível intermediário igual a $5/2$. A interação quadrupolar separa este nível em três subníveis, cujas energias dependerão da frequência quadrupolar ω_Q e do parâmetro η , sendo:

$$\omega_Q = \frac{e \cdot Q \cdot V_{zz}}{4I(2I-1) \cdot h} \quad (11.21)$$

As frequências de transição entre os três subníveis, no caso de uma amostra policristalina, podem ser obtidas tratando a correlação angular perturbada na forma (11.9), onde o $G_{kk}(t)$ obedecerá à expressão (11.15), que para o caso de $I = 5/2$, terá a forma^(3,75):

$$G_{kk}(t) = \sigma_{k0} + \sigma_{k1} \cdot \cos \omega_1 t + \sigma_{k2} \cdot \cos \omega_2 t + \sigma_{k3} \cdot \cos \omega_3 t \quad (11.22)$$

onde os coeficientes σ_{ki} são função só de η , estando tabelados na referência⁽³⁾. No cálculo de $G_{kk}(t)$ experimental, desaparecem os fatores exponencial da vida média do nível intermediário. Do ajuste da curva (11.22) com os valores experimentais de $G_{kk}(t)$, obtemos entre outros parâmetros: ω_1 (a frequência da transição de menor energia), η e a distribuição δ de ω_1 ⁽⁷¹⁾. A partir destes valores, podemos obter a frequência angular elétrica ω_0 como função de ω_1 e η ⁽⁷⁵⁾. Para $\eta = 0$, temos $\omega_0 = \omega_1$. Deduzimos a frequência quadrupolar ω_Q a partir da relação $\omega_Q = \omega_0/6$ (11.23), válida para spin semi-inteiro. Daí, usando a expressão (11.21), é possível extrair o valor do produto $Q \cdot V_{zz}$. Do conhecimento prévio de Q , calculamos o valor de V_{zz} , que, juntamente com o valor de η , leva à determinação do tensor gradiente de campo elétrico.

11.3.2 – Interações Magnéticas Estáticas

A Hamiltoniana que descreve a interação do momento de dipolo nuclear $\vec{\mu}$ com um campo magnético \vec{B} paralelo ao eixo de quantização z, é a seguinte:

$$H_B = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z \cdot B \quad (11.24)$$

onde $\vec{\mu} = g \cdot \vec{I} \cdot \mu_N$ é o operador do momento de dipolo magnético nuclear, sendo g o fator giromagnético do nível intermediário, e μ_N o magneton nuclear. Sendo a interação H diagonal na representação $|m\rangle$, e considerando a definição convencional do momento de dipolo magnético $\mu = \langle I | \mu_z | I \rangle$, teremos a seguinte representação para os autovalores de energia:

$$E_m = \langle I m | H | I m \rangle = -\mu \cdot B \cdot \frac{m}{I} \quad (11.25)$$

Sendo a frequência de Larmor ω_L definida por:

$$\omega_L = \frac{E_{m+1} - E_m}{h} = -g \cdot B \cdot \frac{\mu_N}{h} \quad (11.26)$$

em uma interpretação semi-clássica, podemos dizer que durante o tempo t de existência do nível intermediário nuclear da cascata gama-gama, o spin nuclear precessiona em torno do campo com uma frequência ω_L , devido à interação entre o momento magnético $\vec{\mu}$ associado do spin nuclear e o campo magnético \vec{B} . O ângulo de rotação do spin é $\Delta\theta = \omega_L \cdot t$, que, em virtude da dependência entre o spin nuclear e a direção do gama emitido, causará uma rotação no padrão de correlação angular direcional gama-gama.

A determinação experimental da frequência de Larmor ω_L , nos fornecerá o valor do produto $(g \cdot B)$; desta forma, o conhecimento prévio do fator g nuclear fixará o valor do campo magnético B atuante sobre o núcleo, ou vice-versa.

As considerações expostas acima podem ser utilizadas na descrição das interações de um núcleo com campos hiperfinos magnéticos existentes num ambiente ferromagnético. Como neste trabalho usamos amostras ferromagnéticas policristalinas (em pó), aplicaremos este formalismo. A seguir, discutiremos os métodos empregados para a medida de CHM pela técnica de correlação angular direcional gama-gama perturbada:

a) sem a aplicação de campo magnético externo sobre a amostra ferromagnética⁽⁵⁰⁾:

Neste caso, os domínios magnéticos estão orientados aleatoriamente e a teoria é similar àquela de uma fonte policristalina. A função correlação para cada domínio é dada pela expressão (11.7), e o fator de perturbação segue a expressão (11.4). O efeito da interação magnética aleatória pode ser calculado tomando um sistema de referência em cada um dos domínios ferromagnéticos, e calculando a média sobre todas as direções. A função correlação então terá a forma (11.9). Da expressão (11.14), usando a propriedade de ortogonalidade dos símbolos (3-1), e considerando somente a parte real de $G_{kk}(t)$, vem (Figura 2.4):

$$\begin{aligned} G_{kk}(t) &= \frac{1}{2k+1} \cdot \sum_{N=-k}^k \cos(N \cdot \omega_L \cdot t) = \\ &= \frac{1}{2k+1} \cdot [1 + 2 \cdot \sum_{N=1}^k \cos(N \cdot \omega_L \cdot t)] \end{aligned} \quad (11.27)$$

Usando a expressão (II.27), e determinando experimentalmente $G_{kk}(t)$, cuja curva possui um período $T = 2\pi/\omega_L$, obtemos o valor de ω_L .

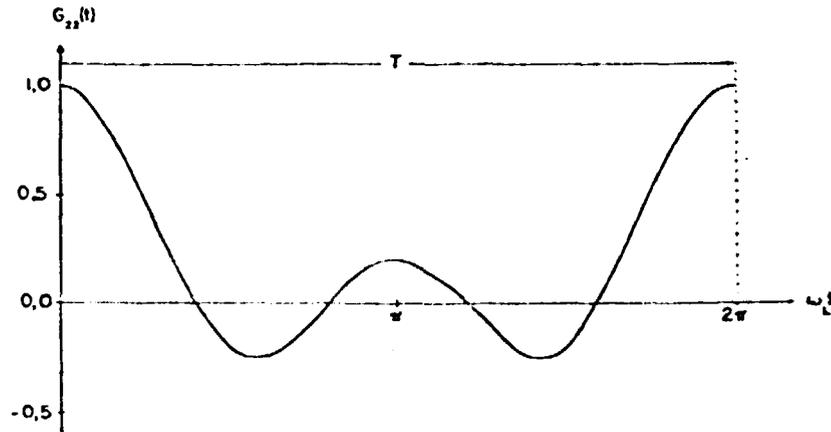


Figura 2.4 – Variação de $G_{22}(t)$ com o tempo, onde T é o período da curva

b) aplicação de campo magnético externo sobre a amostra ferro-magnética.

Nesta situação, os domínios da amostra mostram-se alinhados pelo campo externo. Podemos supor que cada átomo está sujeito a um campo magnético total B_{total} na direção do eixo de quantização z . Usando as expressões (II.4) e (II.7), e considerando o campo externo aplicado perpendicularmente ao plano dos detectores, podemos colocar a função correlação angular perturbada na forma seguinte:

$$W(\theta, t, B) = 1 + \sum_{k=2}^{k_{máx}} b_k \cdot \cos[k \cdot (\theta - \omega_L \cdot t)] \quad (II.28)$$

onde θ é o ângulo entre os detectores, e para $k_{máx} = 4$, vem⁽⁷¹⁾:

$$b_2 = \frac{\frac{3}{4} \cdot A_{22} + \frac{5}{16} \cdot A_{44}}{1 + \frac{1}{4} \cdot A_{22} + \frac{9}{64} \cdot A_{44}} \quad (II.29)$$

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

A partir destas expressões, podemos construir a seguinte razão, para um determinado ângulo θ_0 :

$$R(t, \theta_0) = 2 \cdot \frac{W(\theta_0, t, +B) - W(\theta_0, t, -B)}{W(\theta_0, t, +B) + W(\theta_0, t, -B)} \quad (11.30)$$

onde $W(\theta_0, t, \pm B)$ é o número de coincidências obtidas em $\theta = \theta_0$, no tempo t , com o campo B para cima (sinal $+$) ou para baixo (sinal $-$). No cálculo desta razão, desaparece o fator exponencial da vida média do nível intermediário. Para $\theta_0 = 135^\circ$ (ângulo medido na direção anti-horária a partir do detetor relativo ao primeiro raio gama da cascata), teremos:

$$R(t, 135^\circ) = \frac{(12 A_{22} + 5 A_{44}) \cdot \sin(2 \omega_L t)}{8 + 2 \cdot A_{22} + \frac{1}{8} \cdot A_{44} (9 - 35 \cdot \cos 4 \omega_L t)} \quad (11.31)$$

e considerando $A_{22} \gg A_{44}$, vem:

$$R(t, 135^\circ) = 2 \cdot b_2 \cdot \sin(2 \omega_L \cdot t) \quad (11.32)$$

$$\text{O período da curva (11.32) será } T = \frac{\pi}{\omega_L} \quad (11.33)$$

representado na Figura 2.5.

O período T neste método é a metade do anterior porque quando a precessão comum de todo o sistema de spins alinhado atinge 180° , o padrão de correlação angular se repete. No método anterior, não tínhamos 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 de alinhamento inicial. O resultado disto é que no método sem campo externo, o período da curva experimental é o dobro do obtido no método com campo externo, possibilitando a medida de uma precessão mais rápida devido à presença de um produto $(g \cdot B)$ maior, com a mesma resolução experimental. O último método (com campo externo) permite por outro lado, a medida do sinal do CHM; devido $R(t, \theta_0)$ depender do $\sin(2 \omega_L t)$ e não do $\cos(N \omega_L t)$, para um tempo $t \rightarrow 0$, teremos da equação (11.32):

$$R(t, 135^\circ) \cong 4 \cdot b_2 \cdot \omega_L \cdot t \quad (11.34)$$

Desta forma, para $t \rightarrow 0$, se $R(t, 135^\circ)$ e b_2 tiverem sinais iguais (opostos), teremos um sinal positivo (negativo) para a frequência de Larmor ω_L , o que significa pela equação (11.26) que o produto $(g \cdot B)$ terá um sinal negativo (positivo). Conhecendo o sinal do fator g do nível intermediário, obteremos o sinal do campo B , dado não determinável pelo método de amostra não polarizada por campo externo.

Em ambos os métodos, a existência concomitante de campos magnéticos e gradientes de campo elétrico atuantes sobre os núcleos, ocasionam a interação mista, representada pela Hamiltoniana:

$$H_{\text{total}} = H_B + H_Q \quad (11.35)$$

onde consideramos não haver termos cruzados de interferência.

No caso de amostra não polarizada por campo externo, para se obter a forma explícita de $G_{kk}(t)$, usamos a expressão (11.15), onde a diagonalização da Hamiltoniana H_{total} e o cálculo dos autovetores são feitos por computadores e os resultados não podem ser expressos em formas analíticas. Como boas referências sobre o assunto, podemos citar^(7,70). Definido β_0 , o ângulo entre o campo magnético e o gradiente de campo elétrico, e:

$$\gamma = \frac{\omega_L}{\omega_0} = \frac{\text{frequência de Larmor}}{\text{frequência angular elétrica}} \quad (11.36)$$

percebe-se que as curvas de $G_{kk}(t)$ obtidas são eventualmente bem distorcidas sob a ação destes dois parâmetros, β_0 e γ , sendo que agora $G_{kk}(t)$ dependerá do spin do nível intermediário, pois a perturbação elétrica possui este parâmetro, diferentemente do caso da perturbação magnética pura (expressão 11.27).

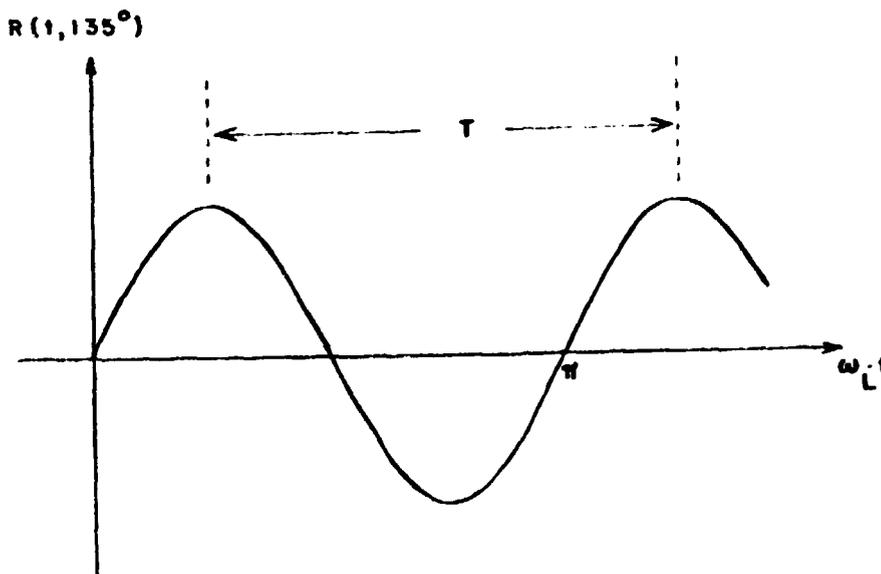


Figura 2.5 - Curva $R(t, 135^\circ)$, para $b_2 \cdot \omega_L > 0$

Quanto ao método de amostra polarizada, é possível também as interações magnéticas estarem acompanhadas por interações elétricas, devido à presença de gradientes de campo elétrico. O formalismo é semelhante ao já apresentado acima, estando bem desenvolvido nas referências^(68,70). Como antes, a curva de $R(t, \theta_0)$ pode aparecer bastante modificada pela presença de gradientes elétricos.

CAPÍTULO III

O PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O método de correlação angular gama-gama perturbada diferencial foi utilizado para medir o CHM existente sobre os núcleos de ^{181}Ta em ligas de Heusler. Face as temperaturas de Curie das amostras serem da ordem de -80°C ⁽⁸⁷⁾, as medidas de interações hiperfinas magnéticas foram feitas com a amostra na temperatura do nitrogênio líquido ($-195,8^\circ\text{C}$). Por outro lado, medidas foram realizadas também a temperatura ambiente, onde na ausência do CHM, podemos estudar as interações hiperfinas de natureza elétrica e a partir daí, verificar sua possível interferência nas medidas de CHM, como também obter informações a respeito da distribuição de cargas e da estrutura cristalina da liga.

III.1 – Preparação das Amostras

A amostra de Co_2HfAl utilizada foi confeccionada no Instituto de Física da UFRGS. Os componentes da liga eram espectrograficamente puros, a menos do háfnio que apresentou uma pureza de 99,9% (com exceção da presença de $\sim 3\%$ de Zr). Parte do Hf metálico fôra irradiado por nêutrons no reator de pesquisa IEA-R1 do Instituto de Energia Atômica, sendo produzido ^{181}Hf , que é o isótopo usado para estas medidas de correlação angular. Os elementos foram misturados em quantidades estequiométricas, e prensados em forma de pastilha, sendo a seguir fundidos em um forno de indução em atmosfera de argônio; durante estes processos, houve uma perda de 1,4% da massa da amostra. Em nosso laboratório, a amostra foi pulverizada em um almofariz de ágata. A seguir, a liga sofreu um tratamento térmico a 800°C por 17 horas, selada em um tubo de quartzo com atmosfera inerte, sendo então rapidamente esfriada ("quenched") introduzindo-se o tubo porta-amostra dentro de um recipiente com água.

Posteriormente, uma parte desta liga sofreu um tratamento térmico adicional a 300°C durante 24 horas em atmosfera de hélio, seguido de um resfriamento lento até a temperatura ambiente. Para notação, chamaremos esta amostra de Co_2HfAl (300/24). Uma outra amostra de Co_2HfAl foi tratada analogamente, porém a temperatura de 400°C por 50 horas. Estes recozimentos deveriam eliminar defeitos como por exemplo vacancias, produzidas durante o esfriamento rápido.

Fizemos ainda estudos na liga de Heusler Co_2HfGa . A amostra deste composto por nós utilizada foi cedida pelo Dr. P. J. Webster, da Universidade de Salford (Inglaterra). A liga foi preparada em um forno de arco, pulverizada e acondicionada em uma ampola de quartzo, posteriormente evacuada e selada; a seguir, a amostra foi homogeneizada a 800°C por 24 horas, sendo então rapidamente esfriada em água gelada. A atividade de ^{181}Hf foi introduzida por irradiação da liga por nêutrons durante uma hora no IEA-R1. Como consequência, a amostra continha uma certa quantidade de outras atividades, principalmente de ^{60}Co , que perturbaram as medidas. Após a irradiação, realizamos em uma parte da amostra, um adicional tratamento térmico a 300°C por 24 horas em atmosfera de hélio com posterior resfriamento lento.

III.2 – O Núcleo Prova Utilizado

O isótopo ^{180}Hf , presente no háfnio metálico na abundância de 35%, ao ser irradiado por nêutrons térmicos, sofre a reação nuclear $^{180}\text{Hf} (n, \gamma) ^{181}\text{Hf}$. O ^{181}Hf decai por β^- para o ^{181}Ta com uma meia vida de 42,5 dias. A maior parte deste decaimento coloca o ^{181}Ta no seu estado excitado a 615 KeV, onde é iniciada a sequência de raios gama utilizada neste trabalho: a cascata gama (133-482) KeV. Na Figura 3.1, apresentamos algumas características do esquema de níveis nucleares do ^{181}Ta (2,49,53,67,54).

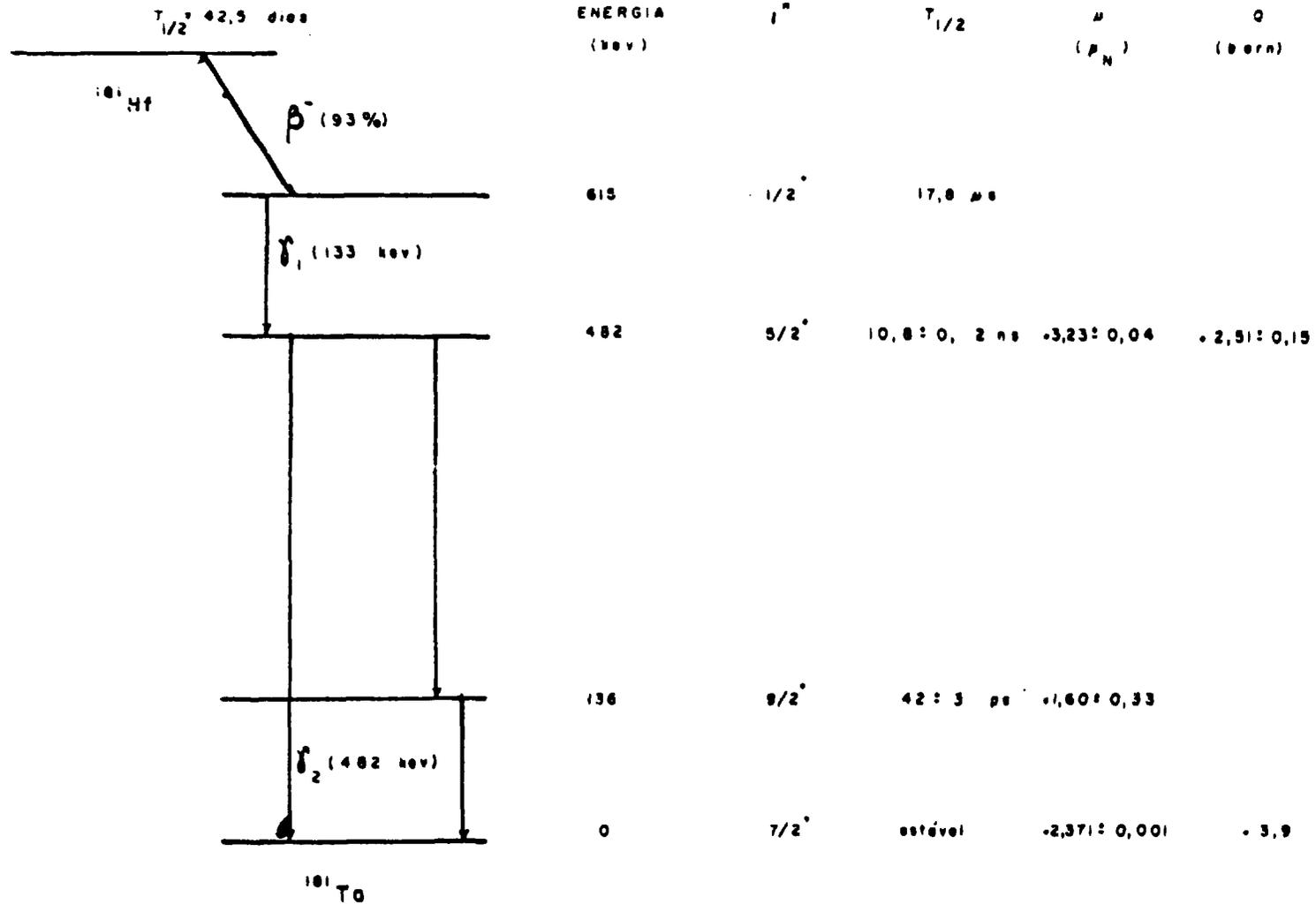


Figura 3.1 - Esquema simplificado de níveis nucleares do ^{181}Ta

Os coeficientes de correlação angular gama-gama não perturbada para a cascata (133-482) KeV foram medidos nos trabalhos^(22,34,46), sendo obtidos os seguintes resultados médios:

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

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

III.3 – Descrição do Equipamento Empregado

Nas medidas de correlação angular gama-gama perturbada diferencial foi utilizado um espectrômetro gama⁽⁶²⁾, constituído essencialmente de uma mesa automática de medidas (Figura 3.2) onde são colocados os detetores gama e a amostra, de um conjunto de módulos eletrônicos, e de um analisador multicanal.

Utilizamos dois detetores de 2" x 2" de NaI(Tl); o uso deste tipo de detetores deve-se à sua alta eficiência e boa resolução em tempo. Os detetores foram protegidos por colimadores cônicos de chumbo com uma abertura de 2,5 cm de diâmetro, para suprimir a detecção de fótons espalhados. Um dos detetores é fixo na mesa, estando acoplado a uma fotomultiplicadora RCA 8850, instalada sobre uma base Ortec 265, sendo aplicada uma voltagem negativa de 2500 a 3000 volts. O segundo detetor foi montado sobre um apoio móvel que o coloca em ângulos convenientemente pré-selecionados. Este detetor é acoplado em uma fotomultiplicadora RCA-8575, sendo usado o mesmo tipo de base e a mesma ordem de alta voltagem já citados. A medida em cada ângulo é feita em um número de vezes e em uma duração estabelecidos no controle do espectrômetro, através de um Preset-count Nuclear Chicago 27105 e um Preset-time Nuclear Chicago 27102. As chaves de parada do detetor móvel nos ângulos de medida são usadas também para acionar um conjunto de reles que seleciona uma parte da memória do multicanal, parte esta onde é acumulada a informação coletada no respectivo ângulo.

A amostra fica localizada no centro da mesa automática. Nas medidas à temperatura ambiente, é usado um porta-amostra de lucite preso a um pino que gira com uma velocidade de 2 rpm, afim de diminuir efeitos de não simetria na amostra. A distância da amostra aos detetores é de 5,5 cm. Tomamos o cuidado ainda de usar uma quantidade de atividade de modo a não saturar os detetores. Para as medidas a temperatura de nitrogênio líquido usamos um criostato, esquematizado na Figura 3.3, que mantém a amostra a ser medida na temperatura adequada, com uma autonomia de aproximadamente 26 horas sem a necessidade de recarregá-lo de nitrogênio líquido.

Em cada base da fotomultiplicadora, existem duas saídas: uma do ânodo, de onde se obtém um sinal negativo que traz a informação do tempo de chegada do fóton no detetor, e 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 3.4), sendo que cada ramo possui uma linha para cada detetor. Os pulsos do ânodo são amplificados em um Quad Amplifier EGG AN 201/N e analisados em um Discriminador Diferencial EGG TD101/N nos modos ungated LLT (Lower Level Timing: determinação do tempo pelo nível inferior). Este discriminador fornece um pulso lógico relacionado à informação de tempo; os pulsos lógicos da linha do detetor fixo (que corresponde no caso, ao primeiro gama da cascata) e da linha do detetor móvel (que corresponde ao segundo gama) são injetados em um Conversor de Tempo em Amplitude TPHC Ortec 437A usado com um "range" de 0,2 μ s e uma amplitude de 10 volts. Antes porém de chegarem ao TPHC, os pulsos de parada (relativos ao segundo gama) sofrem um atraso convenientemente escolhido em uma Caixa de Atraso EGG DB 463. O TPHC 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. O pulso linear do TPHC é enviado ao multicanal onde é digitalizado e armazenado no canal correspondente. Todavia para a admissão no multicanal, os pulsos do TPHC são selecionados por intermédio de um sinal "gate". Esta

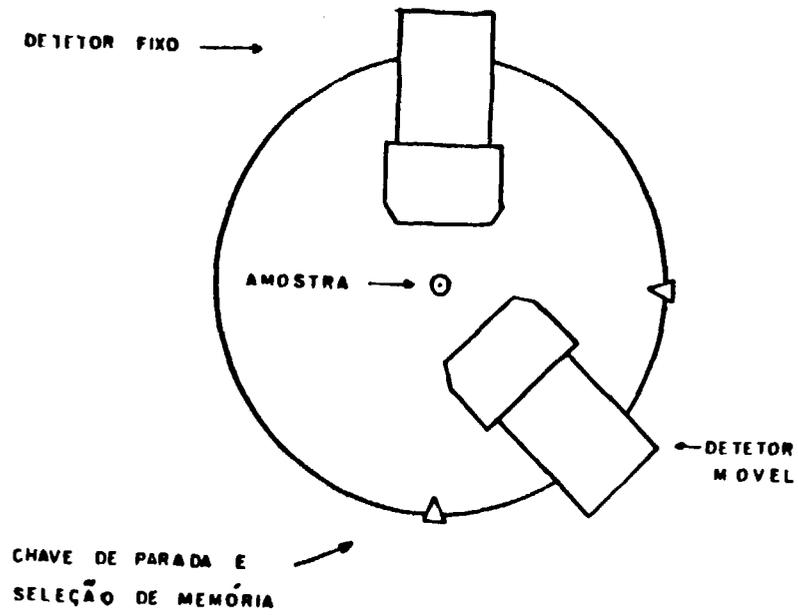


Figura 3.2 - Visão esquemática da mesa de medidas utilizada

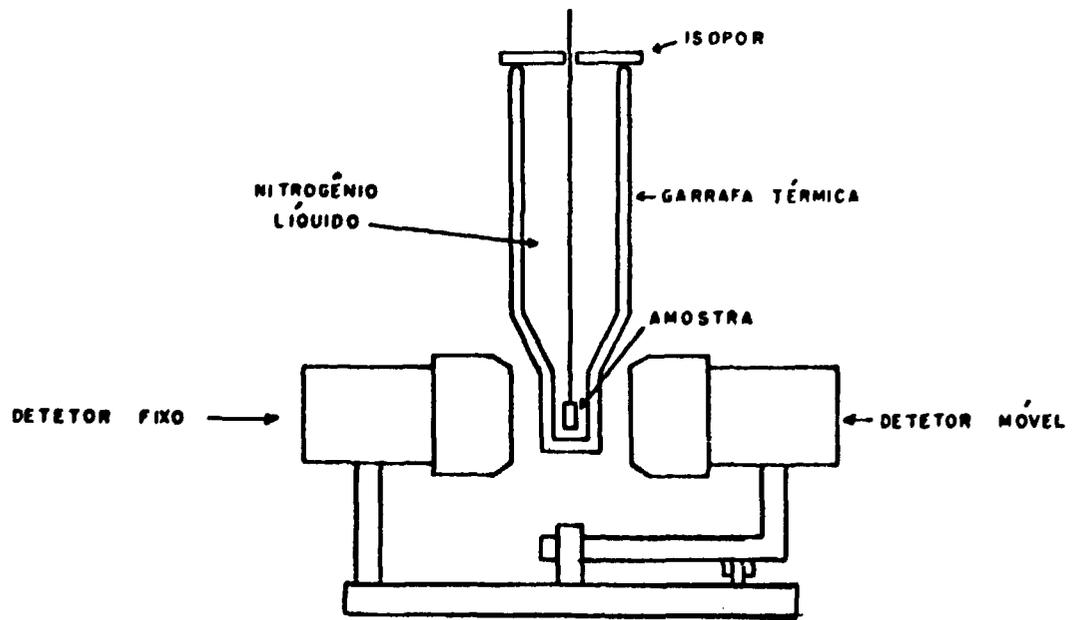


Figura 3.3 - Criostato usado nas medidas a baixa temperatura

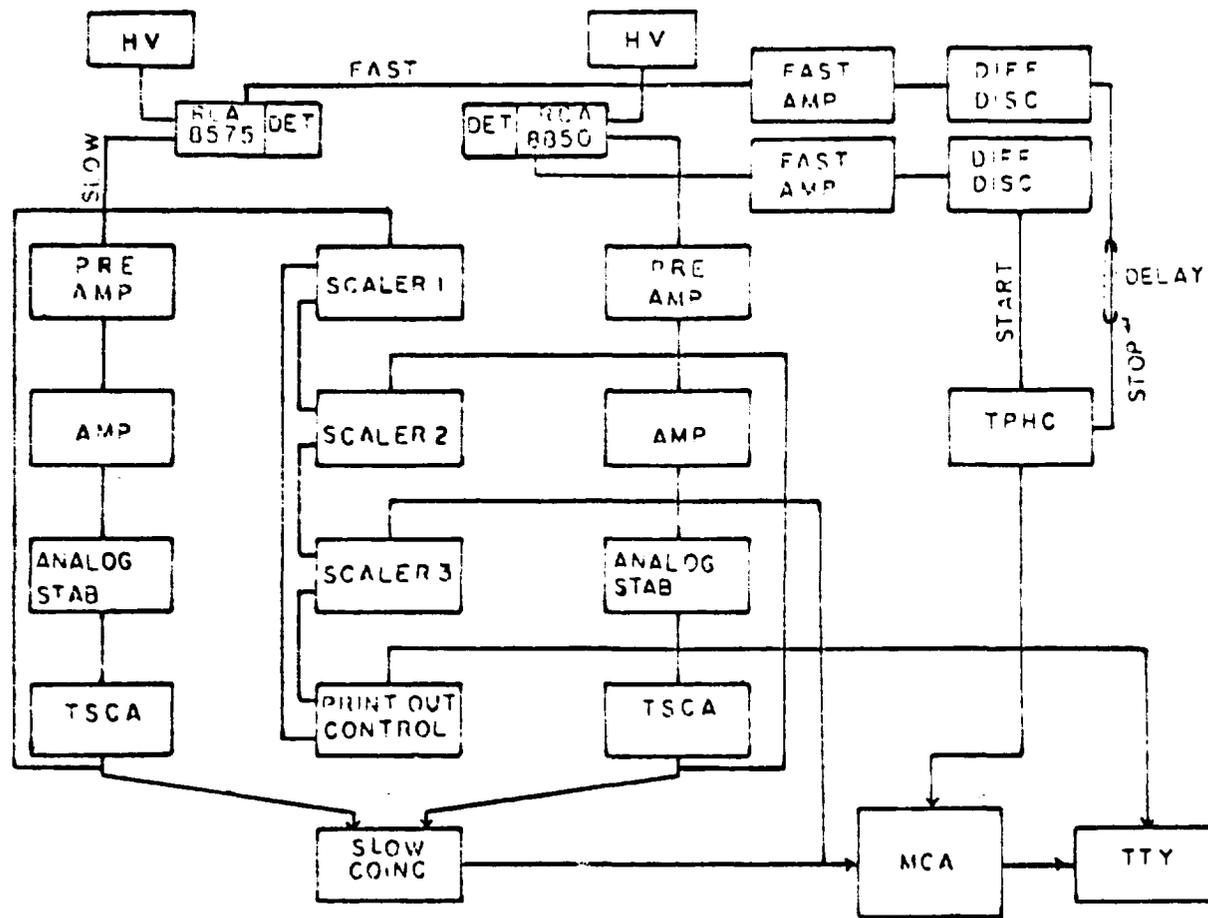


Figura 3.4 – Esquema do conjunto de módulos eletrônicos

seleção é no sentido de não ser aceito pelo multicanal (na ausência de um sinal "gate") um pulso do TPHC devido a raios gamas oriundos de núcleos diferentes. O sinal "gate" enviado ao multicanal é produto de um tratamento realizado nos pulsos provenientes dos dinodos das bases das fotomultiplicadoras. Este tratamento dos pulsos proporcionais às energias dos raios gamas, é iniciado em um Pré-amplificador Ortec 113, a seguir ocorre uma nova amplificação em um Amplificador Ortec 440, passando então o pulso linear através de um Estabilizador Analógico Camberra 1520 para correção de eventuais variações de ganho, de onde segue para um Analisador Monocanal TSCA Ortec 420 onde selecionamos a região de interesse do espectro de energia. O TSCA produz então pulsos lógicos relacionados com os sinais da região escolhida (esta região é o fotopico do primeiro raio gama para a linha do detetor fixo, e o fotopico do segundo raio gama para o detetor móvel). Estes pulsos lógicos são fornecidos a uma unidade de coincidência lenta Ortec 409 com $1 \mu\text{s}$ de tempo de resolução. Os pulsos lógicos de saída da unidade de coincidência são usados como "gate" no multicanal para os sinais provenientes do TPHC.

No multicanal, usamos grupos de memória de 1024 canais para cada ângulo. A curva obtida é a função correlação angular direcional perturbada diferencial (expressão 11.9, onde θ é ângulo entre os dois detetores) multiplicada pelo fator $e^{-t/\tau}$ devido ao decaimento exponencial do nível intermediário da cascata gama-gama (τ é a vida média do nível intermediário da cascata gama).

O número de contagens simples dos dois detetores provenientes dos analisadores monocanais TSCA, e o número total de coincidências da saída da unidade de coincidência, são registrados por contadores Ortec e impressos automaticamente numa teletipo Teletype 33TC, após o fim de uma medida em cada ângulo. Esses números são utilizados para a correção do decaimento radioativo do ^{181}Hf e da centralização da amostra; todavia, as medidas alternadas de uma hora por ângulos e o cuidado no posicionamento da amostra tornaram esta correção da ordem de 0,5%. Os resultados acumulados no analisador multicanal são impressos em uma listagem que fornece o número de pulsos acumulados em cada canal, e ainda perfurados em uma fita de papel, modo pelo qual os dados são levados à análise por computador.

A curva de coincidências obtida no multicanal não é uma curva ideal, porque cada evento está relacionado a uma incerteza na sua determinação. Uma das causas desta incerteza é a flutuação estatística das características dos pulsos eletrônicos originados no conjunto detetor-fotomultiplicadora. Para aferir a resolução em tempo do equipamento, fazemos uso de uma fonte de ^{22}Na , que ao decair por β^+ para o ^{22}Ne , causa a formação de dois fótons de aniquilação de 511 KeV em direções opostas. Com o detetor móvel a 180° , medimos o espectro pronto devido à detecção destes fótons, selecionando nos analisadores monocanais as energias dos raios gama da cascata usada do ^{181}Ta . O alargamento desta curva dá a resolução em tempo do equipamento, pois deve-se a eventos ocorridos praticamente ao mesmo tempo (a formação dos dois fótons). O posicionamento desta curva quando introduzimos atrasos conhecidos da linha de stop, nos serve também para executar a calibração de tempo por canal dos espectros experimentais.

III.4 – As Medidas Efetuadas

III.4.1 – Medidas na Liga Co_2HfAl , na Ausência de Campo Externo

O espectro gama total de energia advindo da amostra é mostrado na Figura 3.5, onde podemos verificar a predominância dos dois raios gamas da cascata utilizada do ^{181}Ta , (133-482) KeV, como ainda um pico de raio-X a baixa energia, e um fotopico a 343 KeV do ^{175}Lu proveniente do ^{175}Hf por captura de elétrons ($T_{1/2} = 70$ dias), somado ao fotopico a 346 KeV do ^{181}Ta , sendo que estes últimos picos não interferem na presente medida. Constatamos uma resolução (FWHM: largura a meia altura) em energia de 28 KeV para o fotopico de 133 KeV, e uma resolução de 57 KeV para o fotopico a 482 KeV.

As medidas diferenciais nas amostras foram feitas nos ângulos $\theta = 90^\circ$, 135° e 180° . A resolução típica em tempo do equipamento foi de 2,22 ns, e obtivemos um total para cada medida de

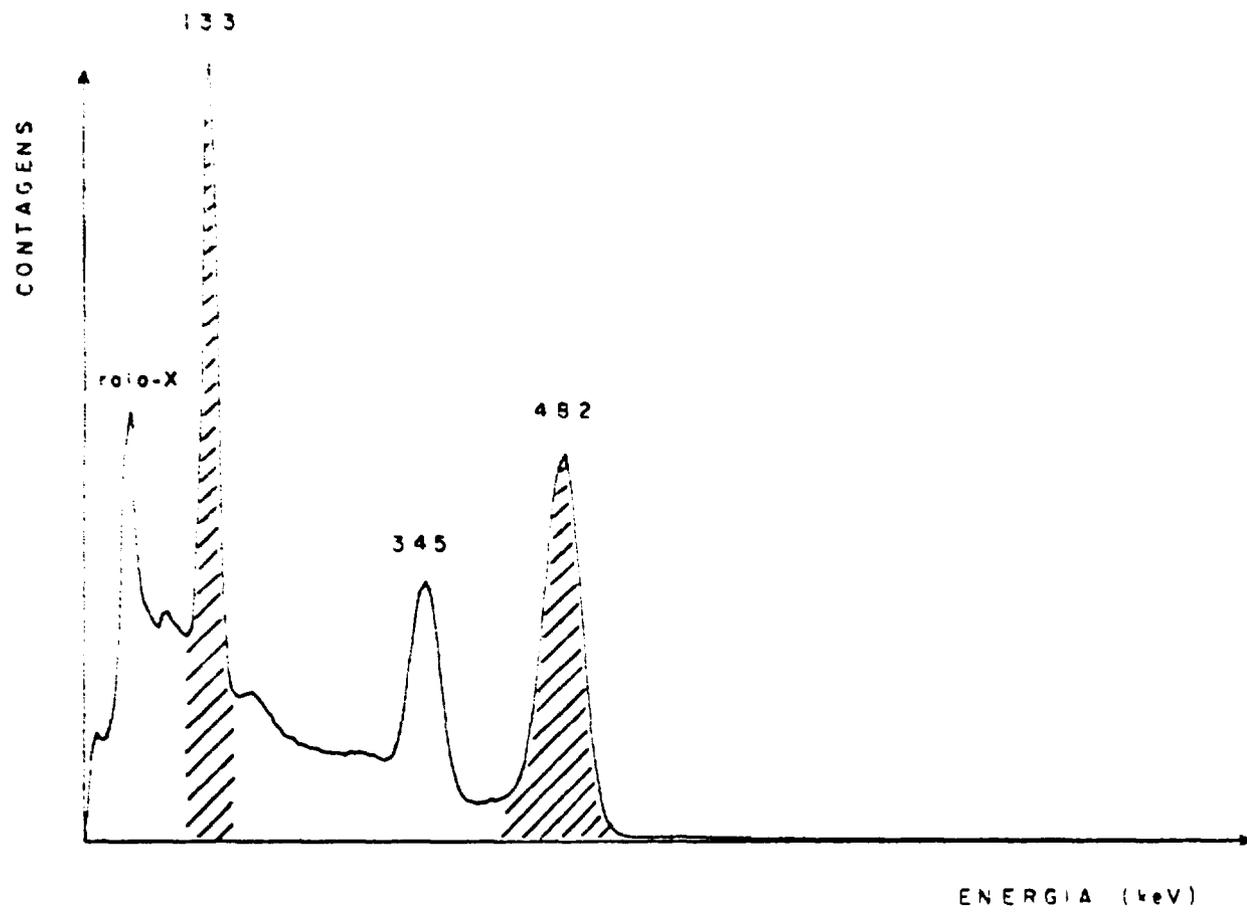


Figura 3.5 - Espectro gama de energia da amostra Co_2HFA .

aproximadamente 10^5 contagens por canal no tempo zero em $\theta = 90^\circ$ (com uma taxa em torno de 2000 contagens verdadeiras por canal hora), com 2% de contagens espúrias.

Realizamos tais medidas em amostras de Co_2HfAl , Co_2HfAl (300/24) e Co_2HfAl (400/50), nas temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido. Nas medidas a temperatura ambiente, objetivamos estudar as interações quadrupolares no sítio do ^{181}Ta , e dos experimentos a temperatura de nitrogênio líquido extraímos o valor do CHM existente naquele sítio.

III.4.2 – Medidas na Liga Co_2HfAl , na Presença de Campo Externo

Para a verificação do sinal do CHM atuando no núcleo de ^{181}Ta nesta liga, medidas foram feitas no Instituto de Física da UFRGS em um sistema de correlação angular gama-gama semelhante ao anteriormente descrito. Existem porém algumas diferenças, tais como:

- o criostato empregado foi um dedo frio de cobre, que mantém a amostra a aproximadamente -180°C ;
- o ângulo θ entre os detectores é fixo e igual a 135° ;
- a amostra foi colocada entre os polos de um eletroímã, que neste caso forneceu um campo externo magnético de 5 kOersted, perpendicular ao plano dos detectores;
- um dos detectores empregados foi de plástico dopado com chumbo, cuja resolução em energia e eficiência são bem piores do que as do $\text{NaI}(\text{TI})$, mas por outro lado possui um alto poder de resolução em tempo, que determinou uma resolução em tempo do equipamento de 1,45 ns.

O parâmetro experimental diretamente medido é o descrito pela expressão (II.28) multiplicada pelo fator $e^{-t/\tau}$. O sentido do campo magnético externo foi revertido periodicamente de forma a obter os valores de $W(135^\circ, t, \pm B)$. Justificamos o uso aqui do detector plástico pelo fato de que esta medida o período da curva a ser aferido (expressão II.32) é a metade do período da curva no método sem campo externo (expressão II.27). Foi obtida baixa estatística (da ordem de $2 \cdot 10^4$ contagens no canal zero), mas o suficiente para se extrair o sinal do CHM.

III.4.3 – Medidas na Liga Co_2HfGa , na Ausência de Campo Externo

Com o objetivo de aferir a magnitude do CHM sobre os núcleos de ^{181}Ta existentes nesta liga, realizamos medidas nas temperaturas ambiente e do nitrogênio líquido, em amostras de Co_2HfGa e Co_2HfGa (300/24), em condições idênticas às descritas no item III.4.1.

O principal problema encontrado neste estudo foi devido à irradiação por nêutrons da liga já pronta, quando ativamos os três componentes da liga. De fato, o cobalto existente na amostra é o isótopo ^{59}Co , que por reação (n, γ) origina o ^{60}Co . Ocorre então por decaimento β^- a formação do estado excitado do nível a 2506 KeV do ^{60}Ni , onde se inicia a cascata (1173-1333) KeV, cujo estado intermediário tem uma meia vida de 0,7 ps. A presença destes dois fótons em sequência tem uma dupla inconveniência. Em primeiro lugar, a amostra apresenta uma atividade incrementada pela presença do ^{60}Co ativado ($T_{1/2} = 5,2$ anos), o que causa uma rápida saturação dos detectores quando procuramos otimizar a taxa de contagens provenientes do decaimento do ^{181}Hf . Em segundo lugar, os pulsos provenientes do efeito Compton dos gamas do ^{60}Ni são admitidos pelo conjunto de módulos eletrônicos do espectrômetro, e a coincidência destes pulsos tem o efeito de alterar os espectros de coincidências atrasadas medidos na região inicial dos tempos até aproximadamente $t = 5$ ns, região esta onde está o maior número de coincidências que trazem informações sobre o núcleo de ^{181}Ta , e que torna-se não aproveitável. Face a estes problemas a medida do CHM não é completamente satisfatória, sendo que somente obtivemos a ordem de grandeza deste campo.

CAPÍTULO IV

ANÁLISE E INTERAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

IV.1 – Cálculos dos Coeficientes Experimentais de Correlação Angular Perturbada

Os resultados das medidas foram analisadas inicialmente em dois passos; em primeiro lugar, foi verificado se as medidas realizadas em cada dia não apresentavam variações devido a instabilidades do equipamento. Para isso, periodicamente medimos a resolução em tempo do equipamento, obtendo-se sempre o mesmo valor. Além disso, os centróides das curvas de coincidências de várias medidas registradas no multicanal apresentaram um desvio médio de apenas 0,15 ns em torno do valor médio. Foram descontadas das curvas experimentais, as coincidências acidentais registradas em tempos negativos e em tempos longos. Ainda as coincidências obtidas em cada ângulo foram corrigidas normalizando-se às contagens simples provenientes do detetor móvel. Esta última correção procura sanar erros tais como má centralização da amostra, pequenas variações da janela no fotopico, etc., além de executar o ajuste para decaimento da fonte radioativa durante o tempo de medida. Feitos estes acertos, obtém-se as curvas experimentais das coincidências atrasadas a serem usadas nos cálculos dos parâmetros experimentais.

Em segundo lugar, para as medidas efetuadas sem a aplicação de campo externo, possuíamos três conjuntos de valores (um para cada ângulo de medida) de $c(\theta, t)$, as curvas experimentais de coincidências atrasadas, onde:

$$c(\theta, t) = [A_{00} + A_{22} \cdot G_{22}(t) \cdot P_2(\cos \theta) + A_{44} \cdot G_{44}(t) \cdot P_4(\cos \theta)] \cdot e^{-t/\tau} \quad (IV.1)$$

constituindo um sistema de três equações a três incógnitas⁽⁸⁴⁾, que resolvido por computador para cada tempo t , nos fornece os valores de $A_{22}(t)$ e $A_{44}(t)$ definidos pelas expressões:

$$A_{kk}(t) = \frac{A_{kk} \cdot G_{kk}(t) \cdot e^{-t/\tau}}{A_{00} \cdot e^{-t/\tau}} = \frac{A_{kk}}{A_{00}} \cdot G_{kk}(t) \quad (IV.2)$$

onde $k=2$, e 4 . Para efeito de notação, chamaremos A_{kk}/A_{00} por A_{kk} . Desta forma, a análise inicial dos dados experimentais nos fornece duas curvas: $A_{22}(t) = A_{22} \cdot G_{22}(t)$ e $A_{44} \cdot G_{44}(t)$. Considerando-se que a amplitude de $A_{22}(t)$ é maior que a de $A_{44}(t)$, e que o erro da primeira curva é menor que o da segunda⁽⁸⁴⁾, os valores de $A_{22}(t)$ foram usados para dali se extrair as frequências hiperfinas, bem como os demais parâmetros experimentais.

Quanto às medidas com campo externo, as curvas de $W(\theta, t, \pm B)$ (expressão 11.28) após serem corrigidas para coincidências acidentais, e normalizadas, fornecem a quantidade $R(\theta, t)$ definida pela expressão (11.30).

IV.2 – Ajuste das Curvas pelo Método de Mínimos Quadrados

As curvas experimentais $A_{22}(t)$ e $R(\theta, t)$ foram ajustadas às expressões teóricas, usando-se programas de computador no Instituto de Física da UFRGS. Estes programas seguem um procedimento

descrito na referência⁽⁶⁰⁾, onde são considerados alguns efeitos que modificam a forma da função teórica usada para o ajuste. A priori, temos as seguintes funções teóricas:

a) Interação hiperfina elétrica:

$$A_{22}(t) = A_{22} \cdot G_{22}^0(t) = A_{22} \cdot \sum_{n=0}^3 a_{kn} \cdot \cos \omega_{kn} \cdot t \quad (IV.3)$$

(expressão II.22) onde $\omega_{k0} = 0$. 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.

b) Interação hiperfina magnética na ausência de campo magnético externo:

$$A_{22}(t) = A_{22} \cdot G_{22}^1(t) = A_{22} \cdot 0,2 \cdot [1 + 2(\cos \omega_L \cdot t + \cos 2 \omega_L \cdot t)] \quad (IV.4)$$

(expressão II.27).

c) Interação hiperfina magnética na presença de campo magnético externo:

$$R^0(135^\circ, t) = 2 b_2 \cdot \sin(2 \omega_L \cdot t) \quad (IV.5)$$

(expressão II.32).

Estas expressões básicas, que chamaremos genericamente de $f^0(t)$, sofrem porém algumas modificações que aperfeiçoam 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 no valor de gradiente de campo elétrico ou de CHM atuante sobre os núcleos, variação esta em torno de um valor médio. Isto implica na distribuição das frequências hiperfinas, distribuição esta que pode assumir a forma de uma gaussiana de centróide ω_0 e largura $\delta \cdot \omega_0$:

$$P(\omega) = (2\pi \cdot \omega_0^2 \cdot \delta^2)^{-1/2} \cdot \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\delta^2 \cdot \omega_0^2} \right] \quad (IV.6)$$

ou a forma de uma lorentziana:

$$P(\omega) = \frac{(\delta \cdot \omega_0)^{-1}}{2\pi} \cdot \left[1 + \frac{(\omega - \omega_0)^2}{\delta^2 \cdot \omega_0^2} \right]^{-1} \quad (IV.7)$$

entre outras formas. Para considerar este efeito, toma-se a convolução das curvas experimentais com a distribuição que for mais indicada, obtendo-se a função $f_0^0(t)$ tal que:

$$f_D^O(t) = \frac{\int_0^\infty f^O(t) \cdot P(\omega) \cdot d\omega}{\int_0^\infty P(\omega) \cdot d\omega} \quad (IV.8)$$

- 2) Outro aperfeiçoamento importante no ajuste é a consideração do efeito da resolução em tempo finita 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):

$$R(t-t') = (2\pi \cdot \tau_R^2)^{-1/2} \cdot \exp\left[-\frac{(t-t')^2}{2 \cdot \tau_R^2}\right] \quad (IV.9)$$

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

$$f(t) = \frac{\int_0^\infty R(t-t') \cdot e^{-t'/\tau} \cdot f_D^O(t') \cdot dt'}{\int_0^\infty R(t-t') \cdot e^{-t'/\tau} \cdot dt'} \quad (IV.10)$$

onde τ é a vida média do nível intermediário da cascata 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 ao resultado experimental:

$$F(t) = \sum_J \frac{f_J(t)}{K_J} \quad (IV.11)$$

onde:

$F(t)$ é a função teórica que traduz o resultado experimental total

J é o índice que identifica cada sítio

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

$$\sum_J \frac{1}{K_J} = 1 \quad (1 \leq K_J < \infty) \quad (IV.12)$$

e $100/K_J$, a percentagem do sítio J na amostra.

Outros parâmetros podem ser introduzidos no ajuste, como por exemplo a possibilidade de se obter o zero do eixo dos tempos, perturbações dependentes do tempo, etc.. Com o uso das

aproximações, o ajuste é feito pelo método de mínimos quadrados, sendo obtido juntamente com os parâmetros, os seus respectivos desvios. Na análise dos dados deste trabalho, usamos a distribuição lorentziana de frequência.

IV.3 – Resultados Experimentais da Liga Co_2HfAl

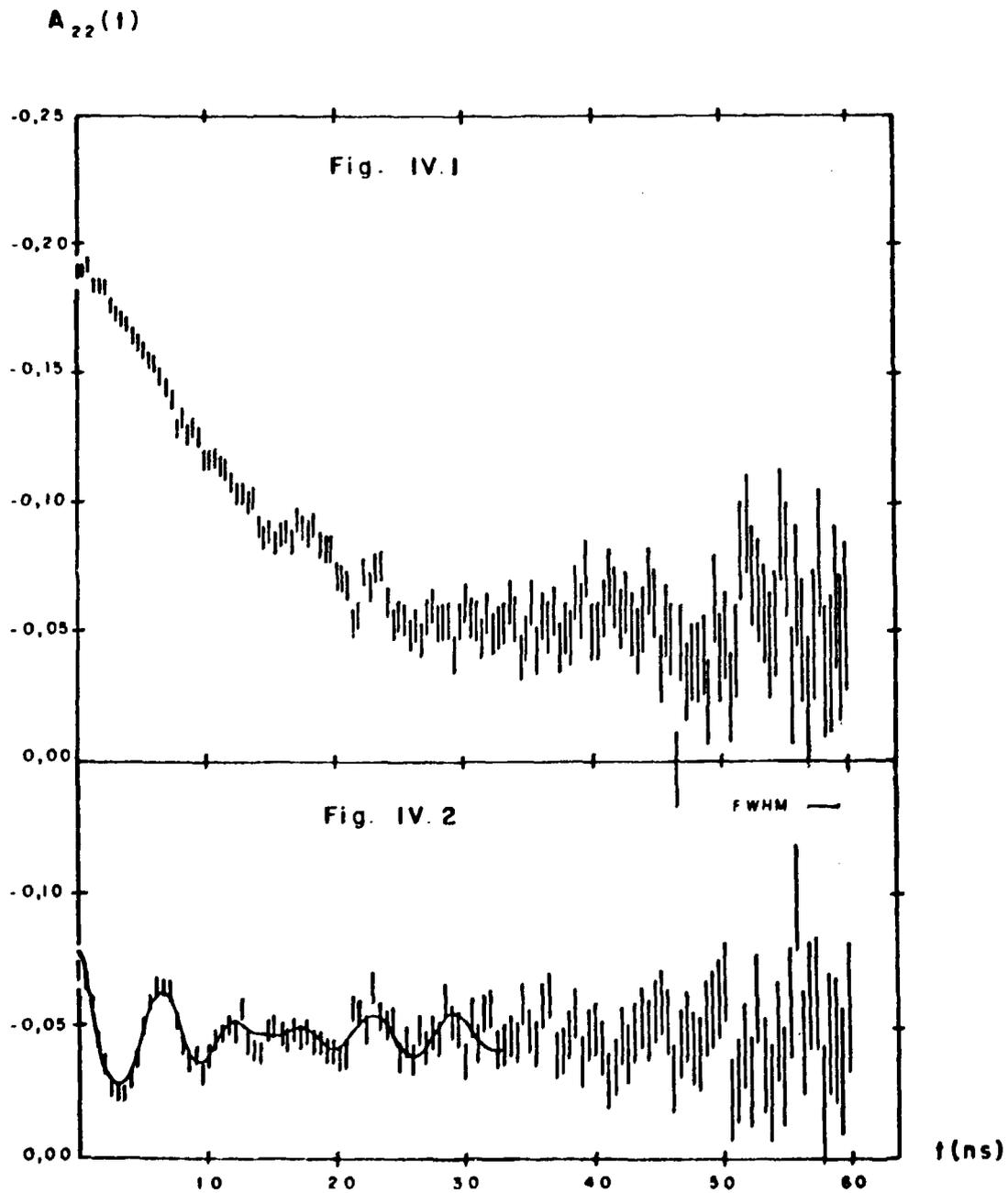
Os resultados das medidas de $A_{22}(t)$ para a liga Co_2HfAl , nas temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido, são apresentados nas Figuras 4.1 a 4.6.

As curvas obtidas a temperatura ambiente (Figuras 4.1, 3 e 5) mostram que há uma pequena diferença entre a amostra resfriada rapidamente e as ainda tratadas a 300° ou 400° C. Nota-se a diminuição nas amplitudes das oscilações rápidas, juntamente com um aumento progressivo com a duração do tratamento térmico, dos valores de $A_{22}(t)$ das amostras recozidas em relação a que somente sofreu "quenching". Estas alterações nas curvas refletem o fato de que o tratamento térmico seguido de resfriamento lento, diminui as imperfeições da estrutura da amostra, idealmente cúbica, aumentando a simetria do sistema, e diminuindo os valores de gradientes de campo elétrico ali presentes. Do ajuste da curva da Figura 4.3, obtivemos os parâmetros constantes da Tabela IV.1.

Acreditamos que a presença de gradiente de campo elétrico (GCE) deve-se principalmente a desordem entre os átomos da amostra, bem como a imperfeições (tais como lacunas), já que a liga sendo cúbica não deveria apresentar GCE. O gradiente do sítio B, sentido por 13% dos átomos de Ta, deve ter a sua origem na desordem Hf-Co de primeiros vizinhos. Uma desordem deste tipo de 1 a 2% seria suficiente para explicar o fato de que 13% dos átomos sofrem este gradiente. Dificilmente esta desordem seria aferida por análise de raios-X. O gradiente do sítio A é aproximadamente sete vezes menor, com uma distribuição de 40% e pensamos que seja gerado por desordem e imperfeições de vizinhos distantes.

As curvas dos coeficientes de correlação angular perturbada obtidas a temperatura de nitrogênio líquido (Figuras 4.2, 4 e 6) mostram claramente o surgimento da interação magnética nas amostras de Co_2HfAl . Em todas as medidas, a oscilação harmônica devido à precessão de Larmor apresenta uma amplitude dependente do tempo. Esta ondulação pode ter duas origens; uma é a distribuição de campos magnéticos (equações IV.6 e 7), e a outra seria um batimento com frequências quadrupolares. A estatística das medidas é alta nestas experiências em termos de correlação angular perturbada (280 000 contagens no canal de tempo zero no caso das amostras recozidas), mas ainda é insuficiente para distinguir qual dos dois fenômenos é preponderante na modulação das curvas. Desta forma, a análise desses dados foi feita com um programa computacional que analisa distribuição de frequências, já que não possuímos um programa adequado para interações magnética e elétrica combinadas. Apesar de termos usado esta análise, é certa a presença de interações elétricas, como mostram os resultados das medidas a temperatura ambiente. Pensamos que seja esta a razão mais provável da variação da amplitude em função do tempo das curvas magnéticas. Uma análise de interações combinadas forneceria a razão entre as frequências magnética e elétrica ($\gamma = \omega_L/\omega_0$), como também o ângulo β_0 entre as direções do campo magnético e o gradiente de campo elétrico. Como podemos constatar pelos valores das Tabelas IV.1 e IV.3, teríamos $\gamma \approx 26$ ($\nu_0 = 7,2$ MHz) no caso da amostra Co_2HfAl (300/24). Por comparação de nossas curvas com a Figura 4.c da referência⁽⁷⁾, é possível sugerir um ângulo β_0 em torno de 30° . Todavia, para a realização de um ajuste dos parâmetros γ e β_0 , ainda haveria a necessidade de uma estatística cerca de oito vezes a existente. Com o nosso sistema de medidas, isto demandaria dois meses de trabalho, razão pela qual seria indicado o uso de um sistema mais eficiente (por exemplo, o uso de três ou quatro detectores de raios gamas). De qualquer modo, o valor obtido para o CHM provém de frequência da curva de $A_{22}(t)$, e seria praticamente o mesmo em ambas análises.

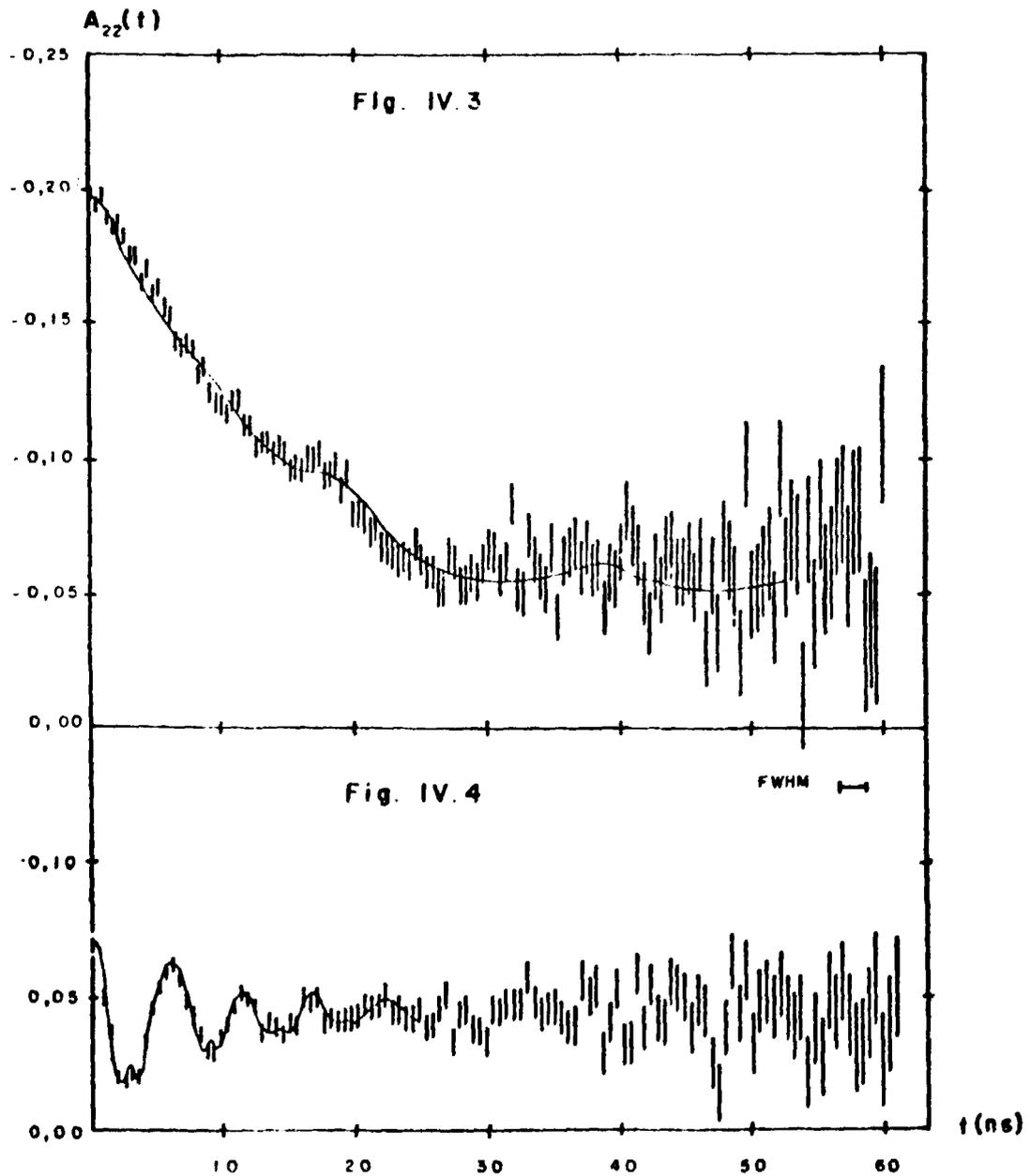
Nas Tabelas IV.2 e IV.3, estão os parâmetros fitados para as medidas a temperatura de nitrogênio líquido nas amostras Co_2HfAl e Co_2HfAl (300/24). Observamos que na amostra recozida a



Varição de $A_{22}(t)$ com o tempo, relativa à amostra Co_3HfAl

Figura 4.1 — Medida a temperatura ambiente

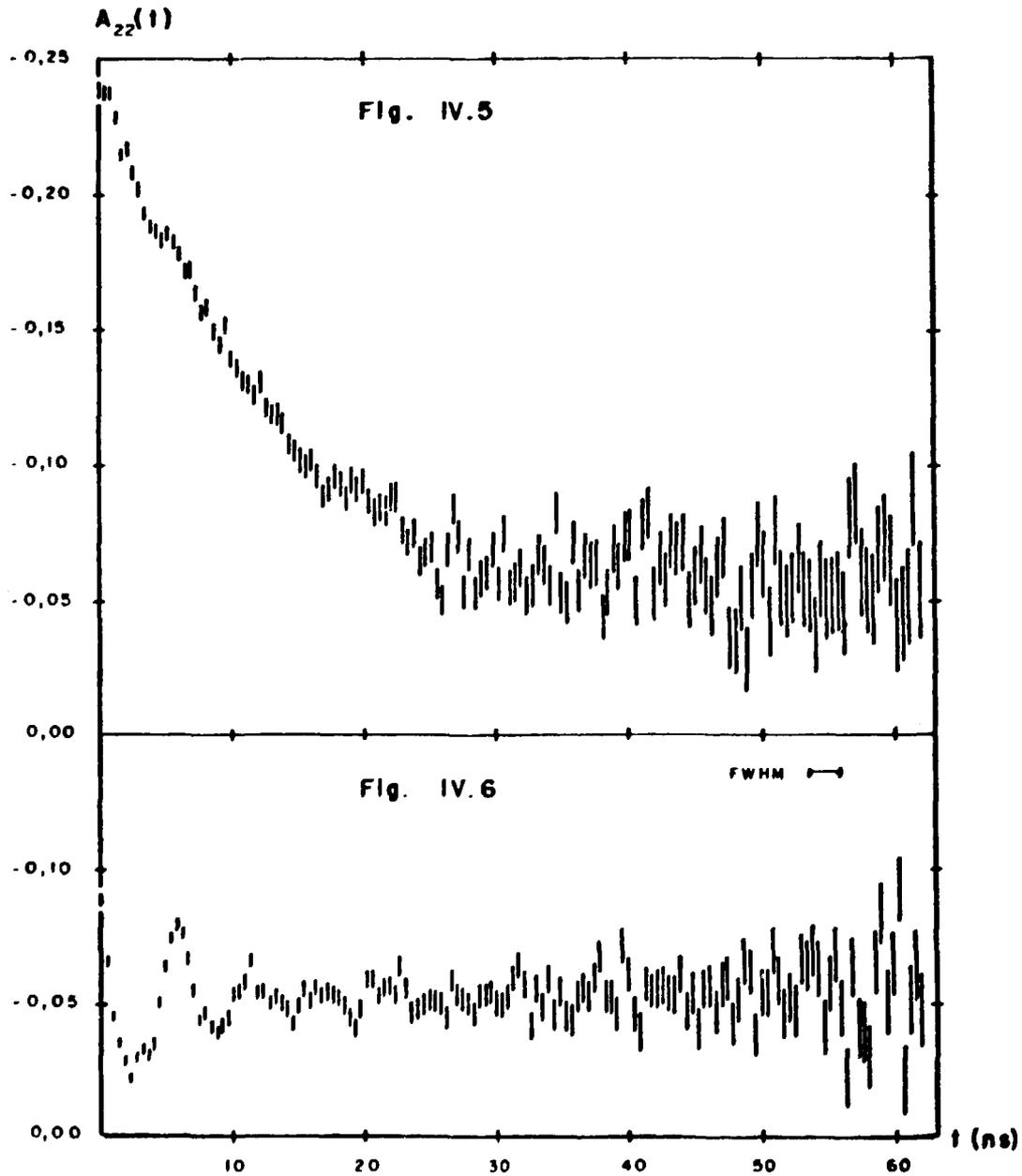
Figura 4.2 — Medida a temperatura de nitrogênio líquido



Varição de $A_{22}(t)$ com o tempo, relativa à amostra Co_2HfA tratada a 300°C por 24 horas

Figura 4.3 – Medida a temperatura ambiente

Figura 4.4 – Medida a temperatura de nitrogênio líquido



Varição de $A_{22}(t)$ com o tempo, relativa à amostra Co_2HfAl tratada a 400°C por 50 horas

Figura 4.5 – Medida a temperatura ambiente

Figura 4.6 – Medida a temperatura de nitrogénio líquido

300°C, temos uma única frequência magnética, ao passo que na amostra somente com "quenching" aparecem duas frequências para o melhor ajuste. Desta forma, tal como nos resultados das medidas a temperatura ambiente, notamos que o recozimento tornou a amostra mais homogênea ou livre de defeitos. Quanto às medidas magnéticas da amostra tratada a 400°C (não analisadas por computador) verifica-se uma oscilação cujo período (≈ 13 canais) equivale aproximadamente a um CHM de 180 kOersted, em concordância com a medida da amostra tratada a 300°C.

Tabela IV.1

Parâmetros Ajustados Relativos à Medida de Interações Quadrupolares na Amostra Co_2HfAl (300/24)

Sítio	%	ν_1 (MHz)	η	δ	ν_0 (MHz)	V_{zz} (10^{17} V/cm ²)
A	87	$7,7 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$
B	13	$51,3 \pm 0,1$	$0,0 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$51,3 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,3$

% : percentagem do sítio indicado

ν_1 : menor frequência de transição entre os subníveis nucleares separados pela interação quadrupolar

η : parâmetro de assimetria do tensor gradiente de campo elétrico

δ : largura relativa da distribuição de frequência

ν_0 : frequência elétrica

V_{zz} : componente zz do tensor gradiente de campo elétrico

Tabela IV.2

Parâmetros Ajustados Relativos à Medida de Interações Magnéticas na Liga Co_2HfAl (Medidas à Temp. de Nitrogênio Líquido)

Sítio	%	ν_{Larmor} (MHz)	δ	CHM (kOersted)
C	63	173 ± 2	$0,04 \pm 0,01$	175 ± 4
D	37	139 ± 2	$0,04 \pm 0,01$	141 ± 4

ν_{Larmor} : frequência de Larmor

Tabela IV.3

Parâmetros Ajustados Relativos à Medida de Interações Magnéticas na Liga Co_2HfAl (300/24). (Medidas à Temp. de Nitrogênio Líquido)

Sítio	%	ν_{Larmor} (MHz)	δ	CHM (kOersted)
E	100	186 ± 2	$0,12 \pm 0,01$	189 ± 4

Na Figura 4.7 estão os dados obtidos para $R(t, 135^\circ)$ (expressão 11.32), parâmetro da medida efetuada com a amostra de Co_2HfAl não recozida. O experimento foi realizado com a amostra a aproximadamente -180°C e submetida a um campo magnético externo polarizador de 5 kOersted. Apesar de se tratar de dados de baixa estatística, observa-se claramente a oscilação da função proporcional a $\sin(2\omega_p t)$, com um período de cerca de 3 ns. Isto representa duas vezes o tempo de resolução experimental, fato este que atenua a amplitude da oscilação. Assim sendo, não foi possível um bom ajuste da curva; contudo, a análise por computador revelou que há um campo magnético de -169 ± 10 kOersted, com uma distribuição de 15%, agindo sobre os núcleos de ^{181}Ta . A linha cheia da Figura 4.7 mostra o ajuste com estes parâmetros. É claro que o "fitting" desta curva atenuada por uma distribuição de 15% pode não representar a realidade física, pois, como discutimos acima, a amostra tanto pode ter outro sítio com campo magnético diferente (vide Tabela IV.2), como pode tratar-se de uma interação combinada. De qualquer modo, o sinal do campo é plenamente determinado como negativo. O valor encontrado requer a correção devido à contribuição de campo local (expressão 1.2):

$$\vec{B}_{\text{local}} = \vec{B}_{\text{ext}} + \vec{B}_{\text{dem}} + \vec{B}_{\text{Lor}}$$

onde $B_{\text{ext}} = 5\text{kOe}$, sendo \vec{B}_{dem} e \vec{B}_{Lor} dados pelas expressões (1.3) e (1.4), respectivamente. Supondo a amostra como possuindo a forma de um cilindro circular longo, e a magnetização \vec{M} da amostra só longitudinal, temos que o fator de desmagnetização é nulo⁽⁴²⁾; isto causa $B_{\text{dem}} = 0$. Quanto ao campo de Lorentz \vec{B}_{Lor} , supondo $\vec{M} = \vec{M}'$ (um só domínio ferromagnético) e usando dados da referência⁽⁸⁷⁾, obtém-se $B_{\text{Lor}} = 0,57$ kOe. Logo, temos $B_{\text{local}} = +6$ kOe. Podemos colocar o campo magnético medido na forma seguinte:

$$B_{\text{medido}} = \text{CHM} + B_{\text{local}}$$

$$\Rightarrow \text{CHM} = (-169) - (+6) \approx -175 \pm 10 \text{ kOersted}$$

em acordo com o CHM predominante encontrado na medida na amostra Co_2HfAl sem campo externo polarizador (Tabela IV.2).

Em resumo, concluímos que o CHM sobre os núcleos de ^{181}Ta na liga Co_2HfAl , a temperatura de nitrogênio líquido e com a sua estrutura cristalina razoavelmente homogênea, assume o valor de -189 ± 4 kOersted. Obtivemos o módulo deste valor do experimento sem campo externo (que possui alta estatística), e o sinal é dado pelas medidas com campo externo polarizador.

Supondo que o CHM segue a mesma dependência com a temperatura que a magnetização macroscópica da amostra, podemos extrapolar para zero Kelvin o valor do campo encontrado à temperatura do nitrogênio líquido. Como não conhecemos a variação da magnetização da liga Co_2HfAl , usamos a curva da magnetização do composto Co_2TiAl ⁽⁸²⁾, supondo uma similaridade de ambas as ligas, já que o Ti e o Hf pertencem ao mesmo grupo da Tabela Periódica. Obtivemos assim, o valor de -210 ± 10 kOersted para o CHM nos núcleos de ^{181}Ta na liga Co_2HfAl , a zero absoluto.

IV.4 – Resultados Preliminares da Liga Co_2HfGa

As medidas feitas nesta liga não foram bem sucedidas. Por razões já apresentadas (item III.4.3), e possivelmente devido à existência de interações quadrupolares que dificulta a análise dos dados experimentais, estes não possuíam precisão suficiente para a determinação do CHM atuante sobre os núcleos de ^{181}Ta nesta liga.

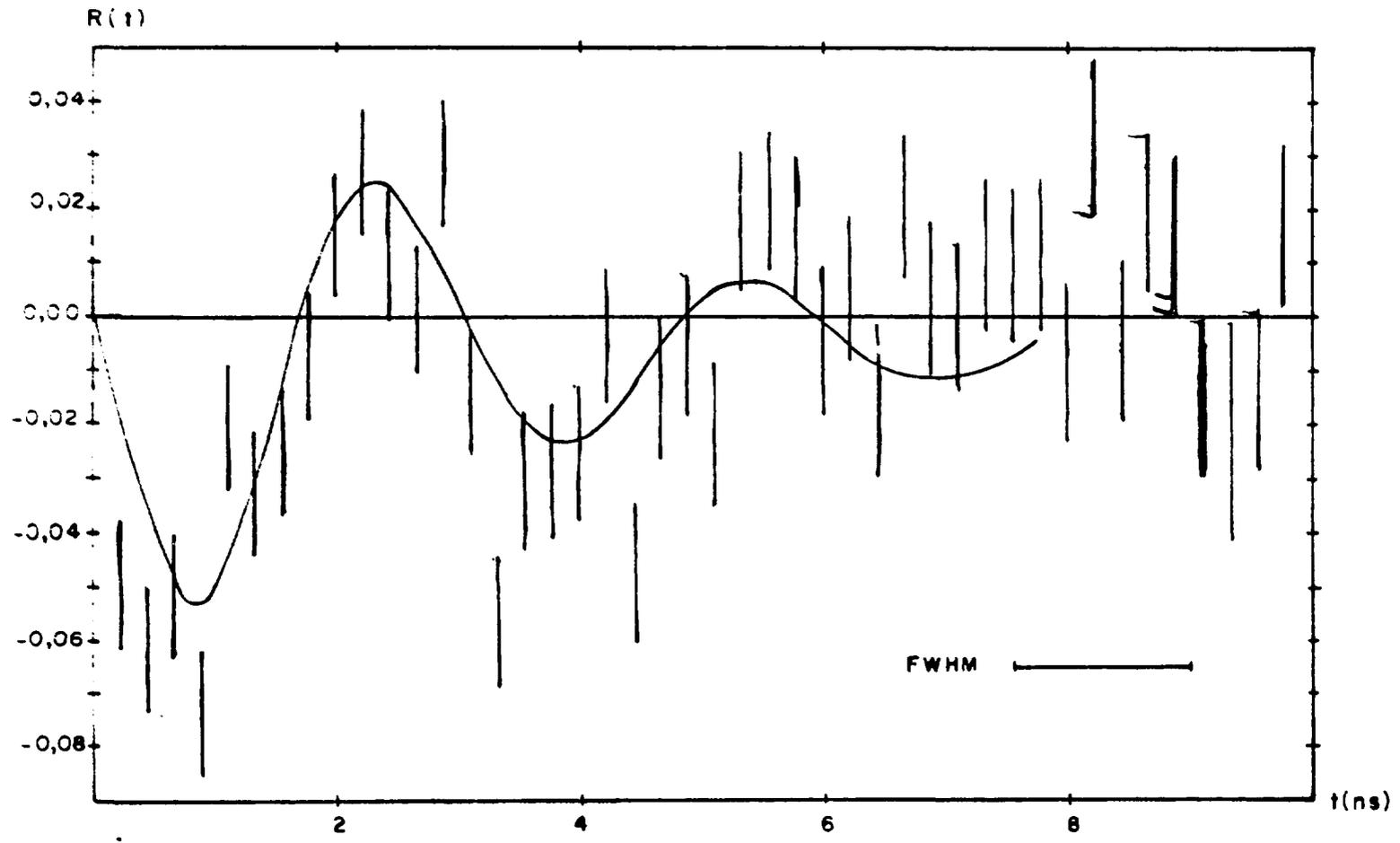


Figura 4.7 - Variação da função $R(t, 135^\circ)$ com o tempo, obtida na medida da amostra Co_2HfAl à temperatura de nitrogênio líquido, na presença de campo magnético externo

As curvas experimentais de $A_{22}(t)$ permitem apenas estimar um campo hiperfino magnético da ordem de 150 kOersted. Devido à semelhança entre as ligas Co_2HfGa e Co_2HfAl , espera-se que este campo seja negativo. Estes resultados preliminares serão confirmados em futuro próximo, em condições mais favoráveis de medida.

A extrapolação do CHM a zero foi feita identicamente ao caso anterior, usando a curva de magnetização da liga Co_2TiGa ⁽⁸²⁾. Estabelecemos o valor de 165 kOersted sobre os núcleos de ^{181}Ta no composto Co_2HfGa , a zero absoluto.

Pretendemos concluir futuramente o estudo sistemático dos valores de campos hiperfinos magnéticos existentes na série de ligas de Heusler Co_2HfZ , com $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb, etc.}$.

IV.5 – Interpretação dos Resultados Experimentais

Nos últimos anos, os campos hiperfinos magnéticos em vários núcleos nos sítios das ligas Co_2YZ foram aferidos com o uso da técnica de Mossbauer, NMR ou correlação angular perturbada. Os dados existentes na literatura, juntamente com os resultados deste trabalho, são apresentados na Tabela IV.4.

IV.5.1 – Discussão dos resultados Relativos às Ligas Co_2HfZ

Os valores de CHM sobre o núcleo de ^{181}Ta no sítio Y das ligas Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Sn}$) a zero absoluto são respectivamente -210, 1651, e 4281 kOersted. Acreditamos que os dois últimos valores sejam negativos. O campo no sítio do Ta no Co_2HfSn a zero Kelvin foi estimado pelos autores da referência⁽⁴⁾. Verificamos para estas três ligas, que a razão entre o CHM sobre o Ta a zero absoluto e a temperatura de Curie ($\text{CHM}_{\text{Ta}}/T_c$) é aproximadamente constante (Tabela IV.5). Fato idêntico acontece com a razão entre o CHM no Ta a zero absoluto e o momento magnético localizado no cobalto ($\text{CHM}_{\text{Ta}}/\mu_{\text{Co}}$) (Tabela IV.5). Apesar da incerteza nos valores desta última razão (devido principalmente aos erros da ordem de 25% nas medidas de μ_{Co}), a proporcionalidade entre o momento magnético localizado nos átomos de cobalto e o CHM transferido através dos elétrons de condução, sugere uma certa semelhança das bandas de condução das ligas da série Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Sn}$).

A seguir, usaremos o modelo de Campbell e Blandin (CA 75b) nos cálculos de parâmetros das ligas da série Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Sn}$) a partir de dados experimentais conhecidos. Estimaremos o deslocamento Knight do Hf, o número médio n_D de elétrons de condução por átomo das ligas, a polarização de spin destes elétrons nos sítios do Hf e Ta, bem como o produto $J_{s-d} \cdot \langle S_z \rangle$ (integral de troca multiplicada pela média temporal da componente z do spin dos elétrons d localizados). Inicialmente para isso, na expressão do campo em um sítio não magnético (I.11), consideramos o termo $\langle S_z \rangle$ como constante para todos os átomos de cobalto da amostra. Desta forma, obtém-se a seguinte fórmula para o CHM B:

$$B = - \frac{a_0^3}{128 \pi \cdot \mu_B} \cdot J_{s-d} \cdot K \cdot \langle S_z \rangle \cdot P(n_0, a_0, z_1) \quad (\text{IV.13})$$

onde:

a_0 é o parâmetro da rede

K , o deslocamento Knight no núcleo em estudo em uma matriz não magnética

$P(n_0, a_0, z_1)$, a polarização de spin dos elétrons de condução, supondo n_0 elétrons de condução por átomo, a_0 como parâmetro da rede e z_1 como a valência do elemento onde se calcula a polarização. Temos a seguinte expressão para a polarização P:

Tabela IV.4

Propriedades Magnéticas das Ligas Co_2YZ

Liga	T_c (K)	μ_{Co} (μ_B)	Co	Y	CHM Z	Impureza (dopagem)	Referências
Co_2TiGa	130	0,40	+ 12		5		(17,19,82)
Co_2TiSn	367	1,01	+ 21		+ 81		(10,31,82) (4,11,33) (27)
Co_2Vsi						Mn(Y) – 336	(18)
Co_2VGa	349	1,05	+ 14	- 73			(19,87)
Co_2VSn	88	0,28			+ 9		(4,31,33) (76)
Co_2MnSi	985	0,75	-146	-336	32	Mn(Z) – 401	(17,19,55) (11)
Co_2MnGa	694	0,52	-173	-280	< 5	Mn(Z) – 350	(11,19,55)
Co_2MnGe	905	0,75	-141	-339			(19,55)
Co_2MnSn	825	0,75		352	+130		(55,66,85)
Co_2MnSb	600	0,75			+277		(11,55)
Co_2FeGa	1060		-202	310	+ 41		(40)
Co_2ZrSn	427	0,71			+ 85		(11,33,74) (27,55)
Co_2NbSn	119	0,32			+ 15		(4,74,76)
Co_2HfAl	193	0,40				Ta(Y) – 189 [§]	(87)
Co_2HfGa	186	0,30				Ta(Y) – 150 [§]	(87)
Co_2HfSn	423	0,78		-470	+106	Ta(Y) – 347	(11,74,87) (4,27,33)

Obs.: §, resultado deste trabalho, medida à temperatura do nitrogênio líquido.

Na coluna "Impureza (dopagem)", é indicado o átomo substituinte, o sítio onde ocorreu a substituição, e o CHM aferido. Os valores de CHM sem sinal são apenas conhecidos em módulo.

Tabela IV.5

Valores das Razões (CHM/T_c) e (CHM/μ_{Co}) a Zero Kelvin, Relativos ao CHM no Ta nas Ligas Co_2Hfz . Os Erros são de 9% nas Razões CHM/T_c e de 26% nas (CHM/μ_{Co})

Átomo Z	CHM/T_c (kOe/K)	CHM/μ_{Co} (kOe/ μ_B)
Al	1,09	525
Ga	0,89	550
Sn	1,01	549

$$P(n_o, a_o, z_i) = \sum_i \frac{\cos[2k_F \cdot r_i + 2\eta_o + \alpha(r_i)]}{r_i^3} \quad (IV.14)$$

Supondo a aproximação de elétron livre, o vetor de onda de Fermi toma o seguinte valor (expressão 1.8):

$$k_F = \frac{(3\pi^2 \cdot n_o)^{1/3}}{\Omega_o} = \frac{7,796 n_o^{1/3}}{a_o} \quad (IV.15)$$

Quanto ao termo $2\eta_o$, responsável pelo efeito da blindagem da carga local na polarização $P(n_o, a_o, z_i)$, pode ser colocado na forma (1.12):

$$2\eta_o = \frac{\pi}{4} \cdot (z_i - n_o) \quad (IV.16)$$

Assim a polarização tem a seguinte forma:

$$P(n_o, a_o, z_i) = \sum_i \frac{\cos[15,591 b_i \cdot n_o^{1/3} + (\pi/4)(z_i - n_o) + \alpha_i]}{b_i^3 \cdot a_o^3} \quad (IV.17)$$

onde $b_i \cdot a_o = r_i$ (distância do átomo não magnético em consideração ao vizinho magnético i , isto é, ao átomo de cobalto i).

A correção pré-assintótica α_i depende de b_i e n_o da seguinte forma⁽³³⁾:

$$\text{Para } b_i < \frac{1,283}{n_o^{1/3}} \Rightarrow \alpha_i = \frac{\pi}{2} \quad (IV.18)$$

$$\text{Para } b_i > \frac{1,283}{n_o^{1/3}} \Rightarrow \alpha_i = 0$$

Calculamos os valores de $P(n_o, a_o, z_1)$ para $z_1 = 4$ (Hf) e $z_1 = 5$ (Ta). Os núcleos de ^{181}Tl estudados neste trabalho se originam do ^{181}Hf . As estruturas eletrônicas destes átomos são as seguintes:



O háfnio existe nas ligas Co_2HfZ na forma do íon Hf^{4+} que possui uma estrutura eletrônica de camadas fechadas, face aos seus quatro elétrons de valência. Após a desintegração do núcleo de ^{181}Hf , há a emissão de uma partícula β^- . O núcleo de ^{181}Ta surge no seu estado excitado a 615 KeV (de $T_{1/2} = 17,8 \mu\text{s}$) na maioria dos casos, e o íon de tântalo nos mais diversos estados iônicos. Todavia, medidas de interações quadrupolares do ^{181}Ta provenientes do $^{181}\text{Hf}^{(75)}$, indicam que o íon de tântalo encontra-se no estado Ta^{5+} . Desta forma, no cálculo da polarização sobre o núcleo de tântalo, iremos tomar a valência do elemento como $z_1 = 5$. Contudo, os valores de n_o e a_o são os relativos à liga Co_2HfZ , já que estes parâmetros essencialmente não sofrem alteração quando ocorre o decaimento beta em consideração.

Ainda no cálculo da polarização, tomamos a contribuição magnética a um núcleo de Hf (ou Ta) de aproximadamente 7.10^4 átomos de cobalto existentes dentro de uma esfera de $10 a_o$ ($\approx 60 \text{ \AA}$) de raio, obtendo-se uma convergência de $10^{-2}\%$ no valor da polarização P . O valor de n_o calculado pelas valências normais dos átomos dos compostos Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga, Sn}$), assume os seguintes valores: $2,5 \leq n_o \leq 3,5$. Para os compostos Co_2TaZ , temos: $2,75 \leq n_o \leq 3,75$. Todavia, calculamos a polarização P em função de n_o , cujo valor foi incrementado em passos de 0,05 a partir de zero.

O sinal da polarização $P(n_o, a_o, z_1)$, como também a razão $P(n_o, a_o, z_1)/P(n_o, a_o, z_1)$ não dependem do específico parâmetro a_o (vide expressão IV.17). Nas Figuras 4.8 e 4.9, apresentamos as curvas da variação em função de n_o , da razão polarização no sítio do Ta sobre a polarização no sítio do Hf.

$$\frac{P(n_o, a_o, 5)}{P(n_o, a_o, 4)}$$

considerando (Figura 4.8), e desprezando (Figura 4.9) a correção pré-assintótica.

No cálculo do CHM sobre os núcleos de Hf ou Sn na liga Co_2HfSn pela expressão de Campbell-Blandin (IV.13), temos os seguintes parâmetros comuns: $a_o, J_{s-d}, \langle S_z \rangle$, e $P(n_o, a_o, z_1)$. Os três primeiros fatores são características intrínsecas do composto, assim como o número n_o . Por outro lado, $z_1 = 4$ para o Hf e Sn. Assim sendo, temos a seguinte relação:

$$\frac{\text{CHM}_{\text{Hf}}}{\text{CHM}_{\text{Sn}}} = \frac{K_{\text{Hf}}}{K_{\text{Sn}}} \quad (\text{IV.19})$$

Usando o deslocamento Knight no estanho como $K_{\text{Sn}} = 0,72\%$ (composto de referência: $\text{SnCl}_2^{(24)}$), e os valores dos campos hiperfinos magnéticos a zero absoluto⁽⁴⁾, vem que: $K_{\text{Hf}} = 3,2\%$. Este sinal do K_{Hf} explicaria o CHM negativo no Hf na liga Co_2HfSn . Embora valores negativos de deslocamento Knight

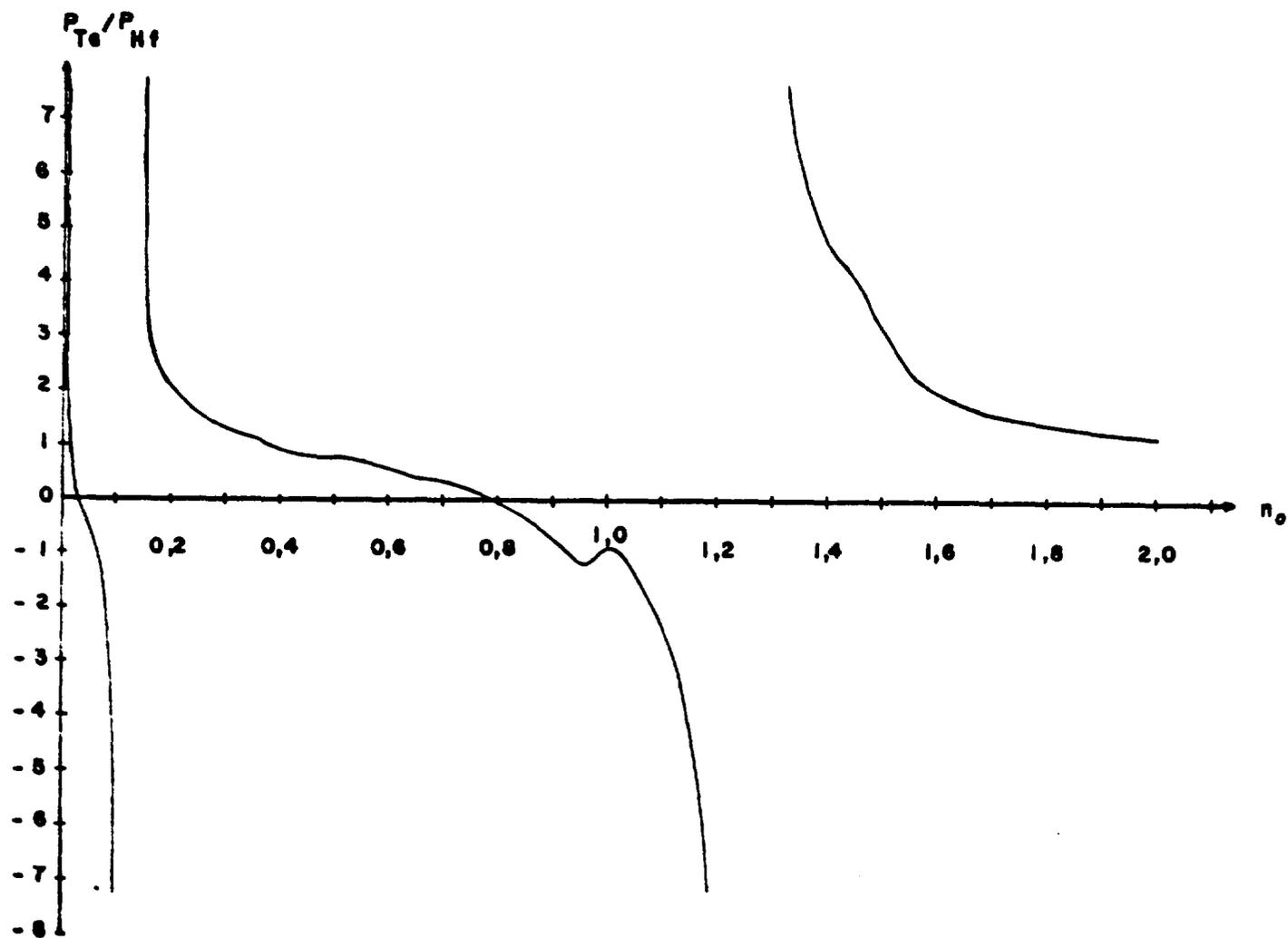


Figura 4.8 - Razão da polarização de spin dos elétrons de condução no sítio de Ta sobre a polarização no sítio do Hf versus o número médio de elétrons de condução por átomo da liga. Foi incluída a correção pré-assintótica

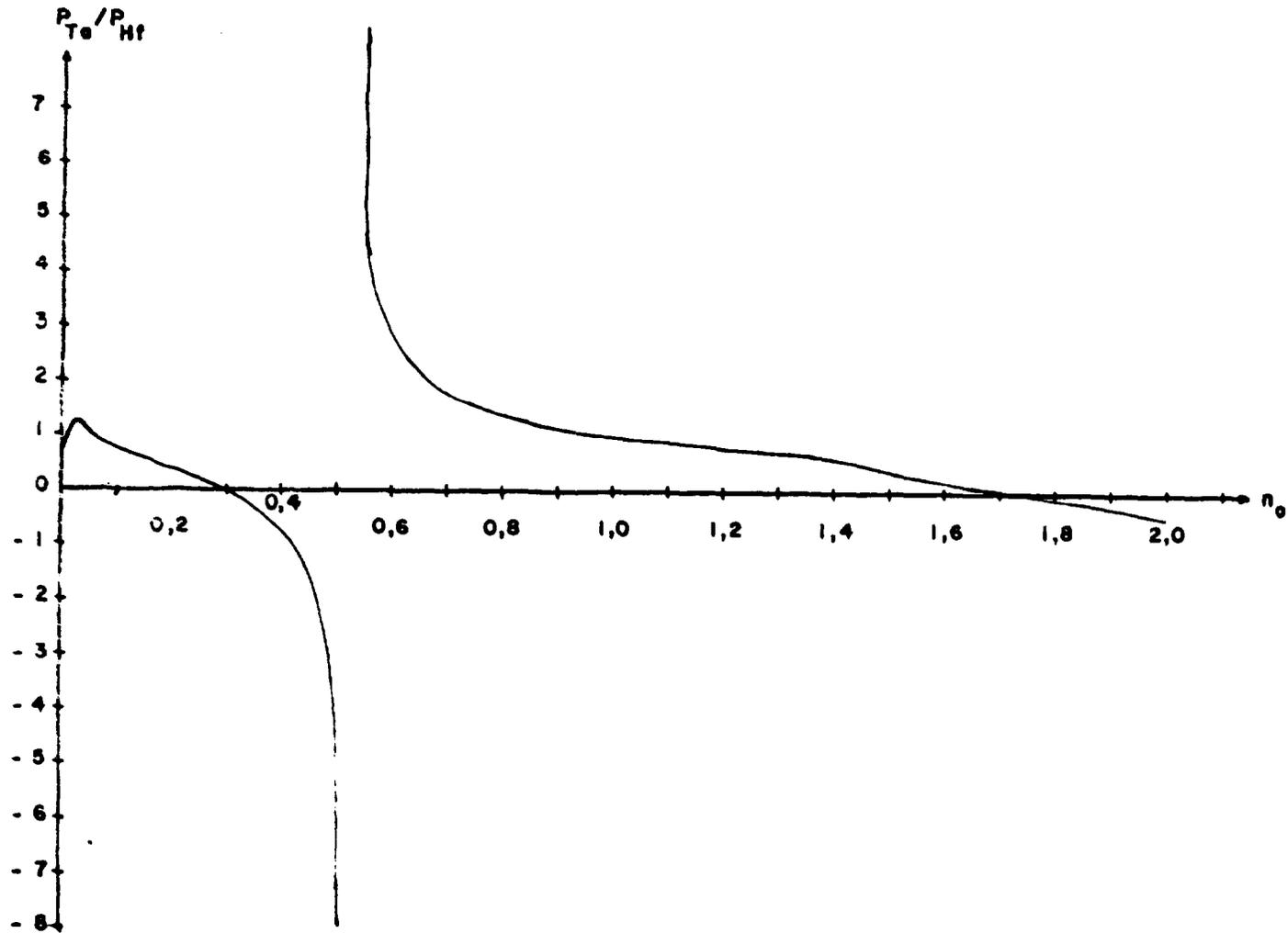


Figura 4.9 - Razão da polarização de spin dos elétrons de condução no sítio de Ta sobre a polarização no sítio de Hf versus o número médio de elétrons de condução por átomo da liga. Foi excluída a correção pré-assintótica

sejam incomuns, são conhecidos experimentalmente três valores de K deste sinal e magnitude em elementos de transição em rede cúbica: $-4,7\% < K_{Mn} < 0,05\%$, $K_{Pd} = -3,0\%$ e $K_{Pt} = -3,5\%$ ^(5,24). Este valor de K_{Hf} pode ser verificado por técnica NMR. Todavia, o modelo de Campbell-Blandin foi desenvolvido para explicar a contribuição da polarização dos elétrons de condução aos CHM em elementos s-p, que não é o caso do Hf. Assim sendo, os termos $2\eta_0$ ou α_i (equação IV.14) podem assumir valores diferentes para este elemento no cálculo da polarização. Por exemplo, é possível que a valência efetiva do Hf seja diferente de quatro, gerando um potencial local de carga em excesso (a ser blindada) diferente ao do Sn (este possui dois elétrons p externos, quando ao invés disso o Hf possui dois elétrons d). Em consequência da mudança do argumento do cosseno da expressão IV.14, a polarização no sítio do Hf pode assumir um valor diverso (inclusive negativo) da existente no sítio do Sn. Isto justificaria os campos de sinais opostos no Sn e Hf no composto Co_2HfSn ⁽⁴⁾, sem a suposição de um deslocamento Knight negativo para o Hf. A seguir, iremos avaliar o número médio de elétrons de condução por átomo da liga Co_2HfSn através ainda do formalismo de Campbell-Blandin. Para isso, faremos uso do valor obtido para K_{Hf} , dos campos sobre o Hf e Ta nesta liga medidos por Baggio-Saitovitch et al⁽⁴⁾, e do fato que verificamos experimentalmente ser negativo o sinal do CHM no Ta no composto Co_2HfAl . Comparando os campos sobre os núcleos de Hf e Ta na liga Co_2HfSn através da fórmula de Campbell-Blandin (expressão IV.13), podemos escrever a seguinte relação:

$$\frac{CHM_{Ta}}{CHM_{Hf}} = \frac{K_{Ta} \cdot P_{Ta}}{K_{Hf} \cdot P_{Hf}} \quad (IV.20)$$

onde $P_{Ta} = P(n_0, 6.218 \text{ \AA}, 5)$ e $P_{Hf} = P(n_0, 6.218 \text{ \AA}, 4)$. Usando o valor de K_{Hf} obtido acima, e $K_{Ta} = 1,1\%$ (composto de referência: $KTaO_3$)⁽²⁴⁾, teremos que:

$$\frac{|428|}{-470} = \frac{1,1}{-3,2} \cdot \frac{P_{Ta}}{P_{Hf}} \quad (IV.21)$$

$$\Rightarrow \left| \frac{P_{Ta}}{P_{Hf}} \right| = 2,6$$

No trabalho de Gorlich et al.⁽³³⁾, o CHM no Sn (elemento s-p) foi medido nas ligas Co_2YSn ($Y = Ti, Zr, Hf, V$) através de técnica Mossbauer. Os resultados foram interpretados usando o formalismo de Campbell-Blandin e obteve-se um acordo com os valores experimentais para $0,514 < n_0 < 0,526$. Pesquisamos o intervalo $0,0 < n_0 < 2,0$ à procura dos valores de n_0 onde $|P_{Ta}/P_{Hf}| = 2,6$, e conseguimos os seguintes valores aproximados de n_0 :

$\frac{P_{Ta}}{P_{Hf}}$	Cálculo com correção pré-assintótica	Cálculo sem correção pré-assintótica
2,6	$n_0 = 0,17$ ou $n_0 = 1,53$	$n_0 = 0,61$
2,6	$n_0 = 0,09$ ou $n_0 = 1,11$	$n_0 = 0,49$

Optamos pelo valor $P_{Ta}/P_{Hf} = -2,6$, e por desprezar a correção pré-assintótica, face as seguintes considerações:

- o sinal do campo no Hf na liga Co_2HfSn é negativo⁽⁴⁾, e que o sinal do CHM no Ta na liga Co_2HfAl é também negativo (resultado deste trabalho), acreditamos que o sinal do campo no Ta no composto Co_2HfSn deve ter este sinal, devido às similaridades envolvidas. Desta forma, devemos ter uma razão $P_{Ta}/P_{Hf} < 0$ (notar a primeira equação IV.21);
- a correção pré-assintótica no modelo de Campbell-Blandin tem sofrido algumas críticas no sentido de que piora o ajuste dos dados experimentais^(33,72).

Desta forma, por interpolação linear, obtivemos o valor de $n_0 = 0,475$. Isto é próximo do intervalo sugerido por Gorlich et al. ($0,514 < n_0 < 0,526$). A propósito, neste intervalo a razão P_{Ta}/P_{Hf} é sempre negativa segundo nossos cálculos. Um baixo valor de n_0 em relação ao calculado pelas valências normais dos constituintes das ligas era esperado, tal como considerado na versão dada por Campbell⁽¹⁴⁾ ao modelo de Daniel-Friedel. Este valor de n_0 foi calculado para o composto Co_2HfSn , porém dada a similaridade da estrutura eletrônica dos elementos Z (Z = Al, Ga, Sn), como também das razões CHM/μ_{Co} da Tabela IV.5, iremos supor que o parâmetro n_0 é o mesmo para todas estas ligas Co_2HfZ .

Conhecendo n_0 obtém-se pela equação (IV.14) os valores de polarização de spin dos elétrons de condução nos núcleos de Hf e Ta nos compostos Co_2HfZ (Tabela IV.6). Com estes valores de polarização, usando o deslocamento Knight do Ta⁽²⁴⁾, e os valores de CHM neste elemento medidos por Baggio-Saitovitch et al.⁽⁴⁾ e neste trabalho, teremos, utilizando a expressão de Campbell-Blandin (IV.13), uma estimativa para o produto $J_{s-d} \cdot \langle S_z \rangle$ nas ligas Co_2HfZ (Tabela IV.6). Os valores deste produto concordam em ordem de grandeza com a estimativa da integral de troca da liga Cu_2NiSn feita por medida de resistividade: $-0,33 \text{ eV}$ ⁽²⁶⁾. Usando a expressão (IV.20), podemos prever campos magnéticos no sítio do Hf nas ligas Co_2HfZ (Z = Al, Ga) de -231 e -181 kOersted, respectivamente. Estes CHM podem ser verificados por medidas de efeito Mossbauer.

Tabela IV.6

Valores de Polarização de Spin dos Elétron de Condução nos Núcleos de Hf e Ta (P_{Hf} e P_{Ta}), e do Produto $J_{s-d} \cdot \langle S_z \rangle$ nas ligas Co_2HfZ (Z = Al, Ga, Sn)

Liga	$P_{Hf} (\text{Å}^{-3})$	$P_{Ta} (\text{Å}^{-3})$	$J_{s-d} \cdot \langle S_z \rangle (\text{eV})$
Co_2HfAl	0,1067	-0,2773	-0,74
Co_2HfGa	0,1060	-0,2755	-0,58
Co_2HfSn	0,0968	-0,2515	-1,50

Convém lembrar o caráter qualitativo dos cálculos acima apresentados, face as aproximações realizadas, tais como: o uso de valores de deslocamento Knight conhecidos para outros compostos de referência, o emprêgo de expressões assintóticas para curtas distâncias, a suposição de que o espalhamento dos elétrons de condução é incoerente, a consideração de que a estrutura cristalina é ideal, etc..

IV.5.2 – Discussão Geral dos Valores de CHM em Ligas Co_2YZ

Existem vários trabalhos de medida do CHM no sítio do Sn em ligas do tipo Co_2YSn . O maior valor destes campos é para $Y = \text{Mn}$ (+ 130 kOe), havendo porém valores próximos ($\sim + 90$ kOe) para $Y = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ (elementos do Grupo IVB da Tabela Periódica). Isto sugere que embora haja $4,2 \mu_B$ localizados no Mn, o CHM sobre o Sn deve ter sua principal origem no momento magnético localizado nos átomos de Co. Por outro lado, para $Y = \text{V}, \text{Nb}$ (elementos do Grupo VB) temos campos dez vezes menores (vide Tabela IV.4). Observa-se assim que o CHM no Sn (elemento do grupo IVA) apresenta um alto valor quando as contribuições eletrônicas dos elementos Y e Z das ligas Co_2YZ correspondem em média à de elementos do Grupo IV da Tabela Periódica. Este fato foi mencionado no trabalho⁽⁸⁷⁾, em relação a outras propriedades magnéticas (magnetização, ponto de Curie, momento magnético localizado no Co). Assim, destaca-se aqui o papel da influência conjunta da natureza dos átomos determinam um certo quadro de elétrons de condução, cuja polarização possui um comportamento oscilante responsável pela transferência dos campos hiperfinos magnéticos.

As ligas do tipo Co_2MnZ apresentam também vários resultados experimentais na literatura (vide Tabela IV.4). Os valores de CHM no sítio do Co nestas ligas são de sinal oposto e dez vezes maiores do que nas ligas de Heusler Co_2YZ com a posição Y preenchida por átomos IVB ou VB, caracterizando a influência do momento magnético localizado no Mn no valor do CHM no Co. O Mn atua significativamente no Co (1º vizinho), mas nem tanto no Sn (2º vizinho) na liga Co_2MnSn , sugerindo que existe uma interação direta Mn-Co. Por outro lado, os valores de CHM no sítio do Mn nas ligas X_2MnZ não apresentam muita diferença quando os sítios X são ocupados por outro elemento de transição ao invés do Co, o que leva a supor que o momento magnético localizado no Co não influencia substancialmente o CHM sobre o Mn (embora o inverso ocorra). Provavelmente isto acontece porque o μ_{Co} é aproximadamente sete vezes menor que o μ_{Mn} . No entanto esta comparação entre os efeitos recíprocos do Co e Mn não é totalmente válida, pois a vizinhança magnética (em termo de distância e número de átomos magnéticos vizinhos) a um átomo de Co é diferente da vizinhança magnética do Mn. Tornar-se-ia igual em uma liga CoMnZ (estrutura Cl_b); todavia não temos conhecimentos de experimentos de medidas de campos hiperfinos magnéticos que possam esclarecer este ponto.

A influência de elementos ferromagnéticos nas propriedades magnéticas das ligas de Heusler pode ser apreciada na mudança da ordem de grandeza dos valores de temperatura de Curie e CHM no Co e no Ga, quando comparamos os dados relativos às ligas Co_2TiGa e Co_2FeGa (Tabela IV.4).

A sistemática dos CHM nos elementos s-p (sítio Z em liga de Heusler) em ligas do tipo X_2MnZ revela um comportamento similar ao dos campos nestes núcleos como impurezas em Fe, Cu e Ni, pois o campo passa de negativo para positivo com o aumento da valência do elemento em consideração. Parece razoável portanto, considerar-se que o mecanismo que estabelece o CHM é essencialmente o mesmo nestas situações. Cálculos realizados com o modelo de Campbell-Blandin⁽¹⁵⁾ dos campos em impurezas s-p em matriz de Fe, concordaram qualitativamente com os valores experimentais, assim como no caso de ligas de Heusler. Quanto às ligas baseadas em cobalto (Co_2YZ), verifica-se que o campo na posição Z aumenta de valor juntamente com a valência desses átomos. Todavia, aparentemente nestas últimas ligas de Heusler, há um deslocamento do ponto de inversão do campo no sentido de valências menores. Acreditamos que isto deva-se ao fato de que nas ligas Co_2YZ , temos para os átomos no sítio Z uma vizinhança magnética diferente da existente nas ligas X_2MnZ . Por outro lado, os átomos situados na posição Y das ligas de Heusler baseadas no cobalto, principalmente para $Y = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Hf}$ e Ta , têm seus núcleos sujeitos a campos da mesma ordem quando em matrizes ferro-magnéticas simples. Infelizmente, a quantidade de dados sobre campos hiperfinos em compostos Co_2YZ permanece ainda aquém da suficiente para se estabelecer até que ponto são similares os mecanismos responsáveis pelos CHM observados em tais sistemas e nos demais compostos ferromagnéticos.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

O campo hiperfino magnético transferido de um íon magnético aos seus vizinhos em uma estrutura cristalina, é um dos pontos do magnetismo que ainda não possui uma explicação satisfatoriamente estabelecida. As ligas de Heusler têm sido intensamente estudadas no sentido de resolver esta questão. Especificamente, as medidas de CHM sobre núcleos de elementos nos sítios Y e Z das ligas Co_2YZ revelam diretamente o efeito local sobre o campo transferido. Isto porque, em termos de estrutura cristalina, os sítios Y e Z ocupam posições semelhantes entre si em relação ao Co, elemento que detém o momento magnético responsável pela polarização de spin dos elétrons de condução. A verificação direta do efeito local no CHM é uma vantagem do estudo nas ligas Co_2YZ em relação às X_2MnZ . Medidas de CHM no Ga e Sn no sítio Z de ligas Co_2YZ revelaram campos positivos. Estes valores não possuem fácil explicação visto que os campos medidos em elementos IIIA da Tabela Periódica, situados nos sítios Z de compostos X_2MnZ ou dissolvidos em matrizes ferromagnéticas simples (Fe, Co, Ni, Gd), são negativos. Por outro lado, os valores de CHM sobre os núcleos de Sn são em geral também positivos nas ligas X_2MnZ , porém negativos em matrizes ferromagnéticas simples (exceção ao NiSn). Quanto aos elementos no sítio Y das ligas baseadas no cobalto (por exemplo: V, Mn, Fe, Hf), estes apresentam valores de CHM aproximadamente iguais aos existentes quando dissolvidos como impurezas em matrizes simples. Os valores de campo sobre o Mn em Co_2MnZ praticamente coincidem também com os encontrados em outros compostos do tipo X_2MnZ . Todavia, existem poucas informações sobre o CHM no sítio Y de ligas Co_2YZ para $Y \neq \text{Mn}$. Em virtude deste fato, foram feitas as medidas dos campos nos núcleos de ^{181}Ta na posição Y em ligas Co_2HfZ ($Z = \text{Al, Ga}$).

Em nossas medidas de CHM, usamos métodos de correlação angular gama-gama perturbada diferencial. A técnica de correlação angular perturbada além de ser uma tradicional e poderosa ferramenta para medidas de momentos eletromagnéticos de níveis nucleares excitados, também tem a sua utilidade em estudos de física do estado sólido. Neste trabalho, foi usado um moderno sistema de correlação direcional gama-gama, de alta estabilidade, eficiência e resolução em tempo.

A principal dificuldade experimental encontrada neste trabalho foi a presença da atividade do isótopo ^{60}Ni nas amostras de Co_2HfGa , que diminui a precisão do valor do campo determinado nesta liga. Em futuro próximo, iremos confirmar esta avaliação de CHM (em sinal e magnitude), porém evitaremos a atividade do ^{60}Ni confeccionando a amostra com Hf ativado.

As interações quadrupolares verificadas indicam que há a necessidade de um tratamento térmico a 400°C (seguido de resfriamento lento) por um tempo bem mais longo do que usamos, afim de suprimir alguns defeitos na rede cristalina da amostra, e aumentar a sua simetria. Isto seria interessante, pois a diminuição dos gradientes de campo elétrico tornaria a análise das curvas de $A_{22}(t)$ obtidas a temperaturas abaixo do ponto de Curie mais simples (devido a não consideração de interações mistas), e mais conclusivas em relação aos valores de CHM existentes nos compostos. Por outro lado, uma amostra com a sua estrutura próxima à ideal (cúbica), torna mais realista a comparação do valor experimental a um cálculo teórico onde se suponha uma estrutura L_{21} .

Nossos resultados experimentais confirmaram que o CHM nos núcleos de Ta em ligas baseadas no cobalto tem o mesmo sinal e ordem de magnitude que possui quando este elemento encontra-se dissolvido em matrizes simples. Nota-se porém uma forte dependência deste campo com o particular elemento s-p no sítio Z ($Z = \text{Al, Ga, Sn}$). Acreditamos que este trabalho é a primeira observação experimental da dependência acima citada para campos em elementos não magnéticos no sítio Y de ligas de Heusler. Anteriormente, outros autores^(4,33) estabeleceram que o CHM nos elementos s-p (sítio Z) é a função da natureza do elemento no sítio Y (ver os valores do campo no Sn nas ligas Co_2YSn – Tabela IV.4). Confirmamos assim a dependência recíproca dos sítios Y e Z de compostos Co_2YZ , quanto aos valores de CHM. Este fato foi levantado teoricamente por Manohar e Kelkar⁽⁴⁸⁾, que citaram a necessidade de se incluir efeitos de três corpos em uma comparação quantitativa entre valores experimentais e teóricos de CHM em ligas de Heusler.

Por outro lado, notamos também que os valores das razões CHM_{Ta}/T_c (≈ -1 kOe/K) e CHM_{Ta}/μ_{Co} (≈ -550 kOe/ μ_B) em uma liga Co_2HfZ ($Z = Al, Ga, Sn$) são aproximadamente independentes da natureza do elemento Z. Isto não ocorre para as razões CHM_{Sn}/T_c (varia entre 0,10 e 0,25 kOe/K) e CHM_{Sn}/μ_{Co} (entre 30 a 180 kOe/ μ_B) em ligas Co_2YSn ($Y = Ti, V, Mn, Zr, Nb, Hf$) em relação à natureza do elemento Y.

O modelo de Caroli-Blandin não foi usado neste trabalho pois ignora o efeito da carga local em excesso a ser blindada no cálculo da polarização dos elétrons de condução; este modelo explica melhor campos tais como os encontrados no Cu ou Au em ligas X_2MnZ ($X = Cu, Au$)⁽³⁵⁾. Para um cálculo através da aproximação de Jena-Geldart, há a dificuldade de se estimar parâmetros tais como a largura da separação da banda de condução em duas frações de spins opostos e o alcance do potencial do íon em questão. Fizemos somente um breve estudo usando o formalismo de Campbell-Blandin, onde o efeito da carga a ser blindada é incluído explicitamente. Constatamos um valor negativo para o deslocamento Knight do Hf nos compostos Co_2HfZ ($Z = Al, Ga, Sn$), um número médio n_0 de elétrons de condução por átomo destas ligas de aproximadamente 0,5, e polarizações de spin da banda de condução de sinais trocados nos sítios de Hf e Ta. O emprego do modelo de Campbell-Blandin no cálculo dessas polarizações é discutível, contudo o valor de n_0 obtido é consistente com o trabalho de Gorlich et al.⁽³³⁾, que utilizou este formalismo para interpretar suas medidas de CHM em sítios do Sn (elemento s-p) em Co_2YSn ($Y = Ti, Zr, Hf, V$). Desta forma, não se obtém uma explicação conclusiva para os campos de sinais opostos sobre os sítios de Hf e Sn na liga Co_2HfSn ⁽⁴⁾. Usando a aproximação de Campbell-Blandin, uma razão para isso seria um valor negativo para o deslocamento Knight do Hf, ou então polarizações de sinais trocados nos sítios de Hf e Sn. Reafirmamos aqui o caráter aproximado do cálculo realizado, feito apenas com o objetivo de se obter uma visão qualitativa de parâmetros magnéticos em compostos Co_2HfZ .

Para continuidade deste trabalho, seria interessante a medida dos campos sobre os núcleos de Hf nas ligas Co_2HfAl e Co_2HfGa . Isto pode ser feito por técnica Mossbauer sobre o ^{181}Ta em ligas Co_2TaZ . Por sua vez, os valores de deslocamentos Knight nestes elementos podem ser aferidos por NMR nas ligas de Heusler em sua fase paramagnética. Todos estes valores experimentais ajudariam a testar a validade da aplicação de algum dos formalismos teóricos existentes no cálculo do CHM transferido aos sítios Y em ligas Co_2YZ . Até pela ordem de grandeza dos valores de campo já conhecidos, um fato conclusivo é considerar a interação de contato de Fermi existente entre o momento magnético nuclear e a densidade de magnetização de spin eletrônico no núcleo, como a principal origem do CHM.

Complementando ainda o estudo do campo no ^{181}Ta em ligas Co_2HfZ , os compostos Co_2HfSi , Co_2HfGe e Co_2HfSb podem ser investigados. Talvez, como verificado em compostos análogos^(82,87), existam dificuldades metalúrgicas na confecção destas ligas, devido à formação de sistemas polifásicos.

Quanto ao sítio Z das ligas Co_2YZ , o deslocamento no sentido de valências menores do ponto de inversão do sinal do CHM (de negativo para positivo), pode ser verificado usando a técnica de correlação angular perturbada. O isótopo ^{111}Cd seria utilizado como núcleo prova. Em matrizes ferromagnéticas simples ou substituindo como impureza o elemento Z em ligas X_2MnZ , o campo sobre o Cd é negativo. Sobre os compostos do tipo $Co_2YZ_{1-x}In_x$ ou Co_2YIn não existem trabalhos na literatura. Seria interessante verificar nestas ligas, se o campo no Cd é negativo.

ABSTRACT

The hyperfine magnetic fields at ^{181}Ta nuclei in Heusler alloys Co_2HfZ ($Z = Al, Ga$) have been measured using the time differential perturbed gamma-gamma angular correlation (TD PAC) method. The hyperfine fields obtained from these measurements at the liquid nitrogen temperature are -189 and ± 150 kOersted for Co_2HfAl and Co_2HfGa ,

respectively. The concept that the hyperfine field at the Y site is similar to the solute fields in Fe, Co, Ni and Gd matrices is corroborated. We have verified that $a_{hf} \propto H_{hf} T_a / T_c$ and $H_{hf} T_a / \mu_{Co}$ in Co_2HZ compounds ($Z = Al, Ga, Sn$) do not depend on the nature of Z element, however a dependence in the value of observed field with the s-p element in Z site was noticed. We feel that the samples are not completely ordered cubic as observed by the quadrupole interaction measurements. The results are interpreted in terms of the Campbell-Blandin formalism, and it is shown that the spin polarization of conduction electrons at Hf and Ta have opposite signs.

REFERENÇAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. AEPPLI, H.; ALBERS-SCHONBERG, H.; FRAUENFELDER, H.; SCHERRER, F. Bestimmung des magnetischen Momentes eines angeregten Kernes (Cd^{111}). *Rev. phys. Paris*, 35:339-70, 1952.
2. AGARWAL, YK.; BABA, C. V. K.; BHATTACHERJEE, S. K. Measurement of magnetic moments of excited states in ^{181}Ta and ^{133}Cs . *Nucl. Phys.*, 58:651-7, 1964.
3. ALDER, K.; ALBERS-SCHONBERG, H.; HEER, E.; NGVEY, T. B. The measurement of nuclear moments of excited states by angular correlation methods. I. *Helv. phys. Acta*, 26:761-84, 1953.
4. BAGGIO-SAITOVITCH, E.; BUTZ, T.; VASQUEZ, A.; VINCZE, I.; WAGNER, F. E.; ENDO, K. Hyperfine fields in Co-based Heusler alloys. *J. Phys. (Paris)*, 37 (Colloque C6, Suppl. 12): 417-20, déc. 1976.
5. BARNES, R. G. Nuclear magnetic resonance in the non-cubic metals. In: COOGAN, C. K.; HAM, N. S.; STUART, S. N.; PILBROW, J. R.; WILSON, G. V. H.; editores. *Magnetic resonance*. New York, N. Y. Plenum, 1970 p.63-90.
6. BODENSTEDT, E. The measurement of electric and magnetic moments of excited states. In: Hamilton, W. D., editor. *The electromagnetic interaction in nuclear spectroscopy*. Amsterdam, North-Holland, 1975. p.735-74.
7. BOSTROM, L.; KARLSSON, E.; ZETTERLUND, S. Calculation of differential angular correlation factor for non-coaxial electric and magnetic fields. *Phys. Scripta*, 2:65-9, 1970.
8. BRADLEY, A. J. & RODGERS, J. W. The crystal structure of the Heusler alloys. *Proc. R. Soc. London*, A144:340-59, 1934.
9. BRADY, E. L. & DEUTSCH, M. Angular correlation of successive gamma-ray quanta. *Phys. Rev.*, 72:870-1, 1947.
10. BROOKS, J. S. & WILLIAMS, J. M. Magnetic hyperfine interaction in the ferromagnetic Heusler-Type alloy Co_2TiSn studied by means of the Mossbauer effect in ^{119}Sn . *Phys. Status Solidi, A. Applied Research*, 32:413-7, 1975.
11. CAMPBELL, C. C. M. Hyperfine field systematics in Heusler alloys. *J. Phys., F, Metal Physics*, 5:1931-45, 1975.
12. CAMPBELL, C. C. M. & CAMERON, J. A. Negative hyperfine field at Cd impurity sites in the Heusler alloys Pd_2MnSb . *J. Phys., F, Metal Physics*, 6:L221-L223, 1976.
13. CAMPBELL, C. C. M.; BIRCHALL, T.; SUITS, J. C. A study of Sn and Fe site hyperfine fields in ferromagnetic metals including the Rh-based Heusler alloys. *J. Phys., F. Metal Physics*, 7:727, 1977.

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IFA foram revistas e enquadradas na NB-66 da ABNT.

14. CAMPBELL, I. A. Hyperfine fields on impurities in ferromagnetic metals. *J. Phys., C. Solid State Physics*, 2:1338-51, 1969.
15. CAMPBELL, I. A. & BLANDIN, A. Hyperfine fields at nonmagnetic sites in metals. *J. Magnm magn. Mater.*, 1:1-10, 1975.
16. CAROLI, B. & BLANDIN, A. Champs hyperfine dans les alliages d'Heusler. *J. phys Chem. Solids*, 27:503-8, 1966.
17. DANG, K. Le; VEILLET, P.; CAMPBELL, I. A. Hyperfine fields at sp sits in Heusler alloys. *J. Phys., F, Metal Physics*, 7(12):2561-6, 1977.
18. DANG, K. Le; VEILLET, P.; CAMPBELL, I. A. NMR and magnetic coupling in Heusler alloys. In: RAGHAVAN, R. S. & MURNICK, D. E., editores. *Hyperfine interactions. IV*. Amsterdam, North Holland, 1978. p.379-82,
19. DANG, K. Le; VEILLET, P.; CAMPBELL, I. A. NMR study of the dopped Heusler alloys Co_2MnSi adn Co_2VGa . *Physica (Amsterdam)*, 86-88B:413-4, 1977.
20. DANIEL, E. Electronic structure and hyperfine field in metallic alloys. In: FREEMAN, A. J. & FRANKEL, R. B., editores. *Hyperfine interactions*. New York, N. Y., Academic, 1967. p.712-3.
21. DANIEL, E. & FRIEDEL, J. Sur la polarisation de spin des electrons de conductibilite dans les metaux ferromagnetiques. *J. phys. Chem. Solids*, 24:1601-7, 1963.
22. DEBRUNNER, P.; HEER, E.; KUNDIG, W.; RUETSCHI, R. Das Niveauschema des ^{181}Ta . *Helv. phys. Acta*, 29:463-506, 1956.
23. DIRAC, P. A. M. Quantum mechanics of many-electron systems. *Proc. R. Soc., A*, 123:714-33, 1929.
24. DRAIN, L. E. Nuclear magnetic resonance in metals. *Metall. Rev.*, 119:195-210, 1967.
25. DUNWORTH, J. V. The application of the method of coincidence counting to experimta in nuclear physics. *Rev. scient. Instrum.*, 11:167-80, 1940.
26. ENDO, K.; TABUSHI, K'; KIMURA, R. Anomalies due to s-d interaction in a Heusler type dilute alloy $\text{Cu}_2\text{NiSn-Mn}$. *J. phys. Soc. Japan*, 32:285, 1972.
27. ENDO, K.; SHINOGI, A.; VINCZE, I. Hyperfine fields at Tin site in Heusler alloys: Co_2TiSn , Co_2ZrSn , and Co_2HfSn . *J. phys. Soc. Japan*, 40:674-8, 1976.
28. FEIGOLD, A. M. & FRANKEL, S. Geometrical corrections in angular correlation measurements. *Phys. Rev.*, 97:1025-30, 1955.
29. FELCHER, G. P.; CABLE, J. W.; WILKINSON, M. K. The magnetic moment distribution in CuMnAl . *J. phys. Chem. Solids*, 24:1663-5, 1963.
30. FRAUENFELDER, H. & STEFFEN, R. M. Angular correlations. In: SIEGBAHN, K., editor. *Alpha, beta and gamma-ray spectroscopy, V.2*. Amsterdam, North-Holland, 1965. p.997-1196.
31. FUJITA, Y.; ENDO, K.; TERADA, M.; KIMURA, R. Magnetic properties of Heusler type alloys M_2XSn (M = Fe, Co or Ni, X = Ti or V). *J. phys. Chem. Solids*, 33:1443-6, 1972.

32. GOERTZEL, G. Angular correlation of gamma-ray. *Phys. Rev.*, 70:897-909, 1946.
33. GORLICH, E. A.; KMIEC, R.; LATKA, K.; MATLAK, T.; RUEBENBAUER, K.; SZYTULA, A.; TOMALA, K. Transferred hyperfine fields at the Tin site in the Heusler-type alloys Co_2YSn (Y = Ti, Zr, Hf, V). *Phys. Status Solidi, A*, 30:765-70, 1975.
34. GRABOWSKY, Z.; PETERSON, B. G.; GERHOM, T. R.; THUN, J. E. Penetration matrix elements and nuclear structure effects in ^{181}Ta . *Nucl. Phys.*, 24:251-68, 1961.
35. GROVER, A. K.; DANC, K. Le; VEILLET, P. NMR study of ferromagnetic gold-based Heusler alloys. *J. Phys., F. Metal Physics*, 8:1557-62, 1978.
36. HAMILTON, D. R. On directional correlation of successive quanta. *Phys. Rev.*, 58:122-31, 1940.
37. HAMILTON, W. D. Gamma-ray angular distribution and correlation measurements (I). Experimental methods using radioactive sources. In: HAMILTON, W. D.; editor. *The electromagnetic interaction in nuclear spectroscopy*. Amsterdam, North-Holland, 1975. p. 645-700.
38. HEISENBERG, W. On the theory of ferromagnetism. *Z. Phys.*, 49:619-36, 1928.
39. HEUSLER, F. MAGNETIC Mn alloys. *Ber. dt. phys. Ges.*, 5:219, 1903.
40. JAGGI, N. K.; RAO, K. R. P. M.; GROVER, A. K.; GUPTA, L. C.; VIJAYARAGHAVAN, R.; DANG, K. Le Mossbauer and NMR study of site preference and local environment effects in Co_2FeGa & Fe_2CoGa . In: RAGHAVAN, R. S. & MURNICK, D. E., editores. *Hyperfine interactions. IV*. Amsterdam, North-Holland, 1978. p. 402-6.
41. JENA, P. & GELDART, D. J. W. Interpretation of hyperfine fields in concentrated ferromagnetic alloys. *Solid State Commun.*, 15:139-42, 1974.
42. KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 4.ed. New York, N. Y., Wiley, 1971.
43. KNIGHT, W. D. Electron paramagnetism and nuclear magnetic resonance in metals. *Solid State Phys.*, 2:93-136, 1956.
44. LEIPERT, W.; RUSH, J. D.; THOMAS, M.; JOHNSON, C. E.; WOODHAMS, F. W. D.; BLAAUW, C.; MACKY, G. R. Magnetic hyperfine fields at Au and Sb sites in the heusler alloys Au Mn Sb. *J. Phys.; F. Metal Physics*, 7(3):533-41, 1977.
45. LLOYD, S. P. The angular correlation of two successive nuclear radiations. *Phys. Rev.*, 85:904-11, 1952.
46. MCGOWAN, F. K. Angular correlation of gamma-rays in ^{181}Ta . *Phys. Rev.*, 93:471-7, 1954.
47. MALIK, S. K.; DAMLE, S. D.; VIJAYARAGHAVAN, R.; DANG, K. Le; VEILLET, P. Hyperfine fields in ferromagnetic compounds PtMnSn and PtMnSb . *Solid State Commun.*, 15:953-5, 1974.
48. MANOHAR, C. & KELKAR, V. K. Effects of three-body interactions on hyperfine fields. *Phys. Status Solidi, B*, 73:735-40, 1976.
49. MATTHIAS, E.; BOSTRÖM, L.; MACIEL, A.; SALOMON, M.; LINDQVIST, T. Magnetic dipole interaction studied by the differential angular correlation method. *Nucl. Phys.*, 40:656-69, 1963.

50. MATTHIAS, E.; ROSENBLUM, S. S.; SHIRLEY, D. A. Influence of a randomly oriented magnetic fields on angular correlations. *Phys. Rev. Lett.*, 14:46-8, 1965.
51. NARATH, A. Nuclear magnetic resonance and relaxation of ^{197}Au in gold metal and ^{109}Ag in gold-silver-alloys. *Phys. Rev.*, 163(2):232-7, Nov. 1967.
52. NARATH, A. Nuclear magnetic resonance in magnetic and metallic solids. In: FREEMAN, A. J. & FRANKEL, R. B., editores. *Hyperfine interactions*. New York, N. Y., Academic, 1967. p. 287-363.
53. NETZ, G. & BODENSTDT, E. Measurement of the electric quadrupole moment of the 482 KeV state of ^{181}Ta by the time differential perturbed angular correlation technique. *Nucl. Phys.*, A208:503-13, 1973.
54. NUCLEAR Data Sheets. 1959-1965.
55. OLES, A.; KAJZAR, F.; KUCAB, M.; SIKORA, W. *Magnetic structure determined by neutron diffraction*. Warszawa, Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, 1976.
56. PLEITER, F.; ARENDS, A. R.; DAVARE, H. G. Effective γ -ray anisotropy in PAC-experiments with complex perturbation. *Hyperfine Interactions*, 3:87-95, 1977.
57. PRICE, D. C.; RUSH, J. D.; JOHNSON, C. E.; THOMAS, M. F.; WEBSTER, P. J. Mossbauer and magnetic properties of Heusler alloys. *J. Phys. (Paris)*, 37(Colloque C-6, Suppl. 12):317-32, déc. 1976.
58. RACAH, G. Directional correlation of successive nuclear radiations. *Phys. Rev.*, 84:910-2, 1951.
59. RAO, G. N. Dilute-impurity hyperfine fields in Fe, Co, Ni and Gd. *Atomic Data Nucl. Data Tabl.*, 15:553-76, 1975.
60. ROGERS, J. D. & VASQUES, A. Data reduction in perturbed angular correlation experiments. *Nucl. Instrum. Meth.*, 130:539-41, 1975.
61. ROSE, H. J. & BRINK, D. M. Angular distributions of gamma rays in terms of phase-defined reduced matrix elements. *Rev. mod. Phys.*, 39:306-47, 1967.
62. SAXENA, R. N.; MONTEIRO, N. T. S.; NUEVO JR., A. B. *Espectrômetro automático para correlação angular gama-gama*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1974. (IEA-Pub-359).
63. SCHAF, J.; ZELIS, L. M.; FRAGA, E. R.; LIVI, R. P.; ZAWISLAK, F. C.; WEBSTER, P. J.; MANKIKAR, R. M. Magnetic hyperfine field on Cd in the $\text{Ni}_{17x}\text{MnSb}$ alloy. In: RAGHAVAN, R. S. & MURNICK, D. E., editores. *Hyperfine interactions. IV*. Amsterdam, North-Holland, 1978. p.397-401.
64. SCHIFF, L. I. *Quantum mechanics*. 3. ed. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1968.
65. SHINOHARA, T. Contribution of s-d interaction to the internal magnetic field in Heusler alloys. *J. phys. Soc. Japan*, 27:1127-35, 1968.
66. SHINOHARA, T. Nuclear magnetic resonance in Heusler alloys: Ni_2MnSn , Co_2MnSn and Ni_2MnSb . *J. phys. Soc. Japan*, 28:313-7, 1970.
67. SHIRLEY, V. S. & LEDERER, C. M. *Table of nuclear moments*. Berkeley Lawrence Berkeley Laboratory, 1964.

68. STEARNS, M. B. Possible explanation for the measured hyperfine field of solute atoms in Fe. *Phys. Lett.*, 34A(3):146-7, Feb. 1971.
69. STEFFEN, R. M. & ALDER, K. Angular distribution and correlation of gamma-rays. In: HAMILTON, W. D., editor. *The electromagnetic interaction in nuclear spectroscopy*. Amsterdam, North-Holland, 1975. p.505-82.
70. STEFFEN, R. M. & ALDER, K. Extr nuclear perturbations of angular distributions and correlations. In: HAMILTON, W. D., editor. *The electromagnetic interactions in nuclear spectroscopy*. Amsterdam, North-Holland, 1975. p.583-643.
71. STEFFEN, R. M. & FRAUENTELDER, H. The influence of extranuclear fields on angular correlations. In: KARLSSON, E.; MATTHIAS, E.; SIEGBAHN, K., editores. *Perturbed angular correlations*. Amsterdam, North-Holland, 1964. p. 1-89.
72. STYCZEN, B.; WALUS, W.; SZYTULA, A. Hyperfine field at ^{111}Cd nuclei in Heusler alloys. In: RAGHAVAN, R. S. & MURNICK, D. E., editores. *Hyperfine interactions. IV*. Amsterdam, North-Holland, 1978. p.371-8.
73. TAJIMA, K.; ISHIKAWA, Y.; WEBSTER, P. J.; STRINGFELLOW, M. W.; TOCCHETTI, D.; ZEABECK, K. R. A. Spin waves in a Heusler alloys Cu_2MnAl . *J. phys. Soc. Japan*, 43:483. 1977.
74. TERADA, M.; FUJITA, Y.; ENDO, K. Magnetic properties of the Heusler alloys M_2XSn (M-Co or Ni, X = Zr, Nb or Hf). *J. phys. Soc. Japan*, 36:620, 1974.
75. VASQUEZ, A. *Estudo experimental de interaçãõ quadrupolares estáticas e dinâmicas em sólidos pela correlaçãõ angular gama-gama*. Porto Alegre, 1973. (Tese de doutoramento. Universidade Federal do Rio Grande do Sul).
76. VINCZE, I.; KOCH, W'; BAGGIO-SAITOVITCH, E. Tin hyperfine fields in Co_2VSn and Co_2NbSn from Mossbauer spectroscopy. *Solid State commun.*, 19:997, 1976.
77. WATSON, R. E. Conduction electron charge and spin density effects due to impurities and local moments in metals. In: FREEMAN, A. J. & FRANKEL, R. B., editores. *Hyperfine interactions*. New York, N. Y. Academic, 1967. p.413-65.
78. WATSON, R. E. & FREEMAN, A. J. Hartree-fock theory of electric and magnetic hyperfine interactions in atoms and magnetic compounds. In: FREEMAN, A. J. & FRANKEL, R. B., editor. *Hyperfine interactions*. New York, N. Y., Academic, 1967. p.53-94.
79. WATSON, R. E. & FREEMAN, A. J. Origin of effective fields in magnetic materials. *Phys. Rev.*, 123:2027-47, 1961.
80. WEBSTER, P. J. Heusler alloys. *Contemp. Phys.*, 10:559-77, 1969.
81. WEBSTER, P. J. Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese. *J. phys. Chem. Solids*, 34:1647-54, 1973.
82. WEBSTER, P. J. Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and titanium. *J. Phys. Chem. Solid*, 34:1647-54, 1973.
83. WEISS, P. Hypotheses of the molecular field and ferromagnetic properties. *J. Phys.*, 6:661-90, 1907.

84. WHITE, D. H. Angular correlations analysis. *Nucl. Instrum. Meth.*, 21:209-16, 1963.
85. WILLIAMS, J. M. The sign of the internal field at ^{119}Sn nuclei in Co_2MnSn . *J. Phys., C, Solid State Physycs*, 2:2037-46, 1969.
86. WYCKOFF, R. W. G. *Crystal structures*, V. 1. 2. ed. New York, N. Y., Interscience, 1965.
87. ZIEBECK, K. R' A. & WEBSTER, P. J. A neutron diffraction and magnetization study of Heusler alloys containing Co and Zr, Hf, V or Nb. *J. phys. Chem. Solids*, 35:1-7, 1974.



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico – IEATOMICA
Telex – 011-23592 IENA BR