

Aos amigos e colegas Miguel e Mercedes



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO EXPERIMENTAL DE CAMPOS HIPERFINOS
MAGNÉTICOS EM LIGAS DE HEUSLER*

Jacob Schaf

Tese elaborada sob a orientação do Dr. Fernando C. Zawislak e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Porto Alegre

1979

AGRADECIMENTOS

A realização do presente trabalho somente foi possível graças ao esforço e a colaboração de muitas pessoas. A todos deixo aqui o meu agradecimento. A colaboração mais direta de vários pesquisadores e colegas foi decisiva e a estes quero expressar a minha gratidão especial.

Em primeiro lugar, ao Prof. Fernando C. Zawislak, que tive o privilégio de ter como orientador desde as primeiras atividades no Laboratório de Correlações Angulares do Instituto de Física e de cuja profunda intuição em física experimental dependeu a escolha do tema deste trabalho. Do seu empreendimento, liderança e apoio pessoal dependeu constantemente o êxito desta pesquisa.

Ao Prof. Euclides R. Fraga, que sempre colaborou entusiástica e eficientemente na preparação química das amostras.

Ao Prof. Adalberto Vasquez, que colocou à disposição seus programas de computação e análise de dados, os quais me pouparam muito tempo precioso.

Aos Profs. Cláudio Scherer e Affonso Gomes, por inúmeras discussões esclarecedoras dos aspectos teóricos desta pesquisa e sugestões muito proveitosas.

Aos colegas Rogério P. Livi e João A. da Jornada dos quais recebi inúmeras colaborações e sugestões proveitosas e ao Wido H. Schreiner, pela realização das medidas de magnetometria. Aos Profs. Flávio P. Livi, Mony Behar, Peter J. Webster e Colin C.M. Campbell por várias sugestões, e ao A. F. Pasquevich pelo auxílio em parte das medidas.

A todos os técnicos da oficina mecânica, da oficina de vidros, do laboratório de alto-vácuo e de criogenia, às secretarias e à administração do Instituto de Física. Em especial também ao Sr. Otelo J. Machado pelo auxílio inestimável na obtenção dos difratogramas de Raios-X.

RESUMO

No presente trabalho foram medidos os campos hiperfinais magnéticos (CHM) atuando sobre o núcleo do ^{111}Cd como impureza nas séries de ligas de Heusler $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$, $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ e $\text{Pd}_{1+x}\text{MnSb}$ para valores de x e y entre 0 e 1, usando a técnica da correlação angular perturbada diferencial.

A liga $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ é antiferromagnética no intervalo $x < 0,5$, apresenta fases antiferro e ferromagnética coexistentes no intervalo de $x > 0,5$ até 0,9 e é ferromagnética pura no intervalo restante. A liga $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ é ferromagnética para todos os valores de y . Foi observado CHM nulo nas composições antiferromagnéticas. Nas composições, que apresentam a fase ferromagnética parcial ou total ($x > 0,5$ e todos os y), foi observado CHM negativo de valor crescente desde -150 kOe até -235 kOe, mantendo uma proporcionalidade simples em relação às temperaturas Curie como função do número de elétrons sp .

A liga $\text{Pd}_{1+x}\text{MnSb}$ é ferromagnética para todos os valores de x e apresenta a estrutura $L2_1$ para $x = 1$, que se transforma uniformemente até a estrutura $C1_b$ para $x = 0$. Nesta liga foram observados três CHM em quase todas as composições e cujos valores variam pouco com x . Os valores destes campos variam respectivamente em torno de +250 kOe, -250 kOe e -130 kOe. Estes três CHM foram associados respectivamente ao ^{111}Cd no sítio do Mn, do Sb e do Pd.

Os resultados experimentais de CHM, obtidos no presente trabalho, são discutidos, juntamente com todos os dados de CHM sobre elementos $5sp$ em diversas ligas de Heusler, disponí-

veis na literatura, em termos dos modelos teóricos existentes, particularmente os modelos de Caroli e Blandin e de Blandin e Campbell. Como estes modelos tem dificuldades em explicar os resultados, é apresentada uma interpretação em termos de um modelo semi-empírico novo. Neste modelo os CHM para sítios diferentes e impurezas diferentes em várias ligas de Heusler e inclusive em matriz de ferro são interpretados consistentemente em termos de uma densidade de spin efetiva da forma $\rho = \rho_0 \cos\theta / \theta^3$.

ABSTRACT

In the present work we report on the measurements of magnetic hyperfine fields (mhf), acting on ^{111}Cd as impurity in the series of Heusler alloys $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$, $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ and $\text{Pd}_{1+x}\text{MnSb}$ for values of x and y between 0 and 1, by using the differential perturbed angular correlation technique.

The alloys of $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ are antiferromagnetic for $x < 0.5$, show coexistent antiferro and ferromagnetic phases in the range of $0.5 \leq x \leq 0.9$ and are ferromagnetic for $x > 0.9$. The alloys of $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ are ferromagnetic for all y ($0 \leq y \leq 1$). In the antiferromagnetic compositions a zero field was observed. For the compositions where the ferromagnetic phase is present ($x > 0.5$ and all y), an increasing negative field of -150 kOe to -235 kOe was observed, its value following closely the behavior of the Curie temperatures as a function of the number of sp electrons.

The alloys of $\text{Pd}_{1+x}\text{MnSb}$ are ferromagnetic for all x ($0 \leq x \leq 1$). The crystal structure is $L2_1$ for $x = 1$ and changes homogeneously to $C1_b$ for $x = 0$. For nearly all compositions in these alloys, three different mhf's were observed at ^{111}Cd . These fields shift only slightly with x about the values +250 kOe, -250 kOe and -130 kOe. The three fields have been related to ^{111}Cd in Mn, Sb and Pd sites respectively.

The experimental mhf results obtained in the present work, and all data presently available in the literature, for mhf at $5sp$ elements in several Heusler alloys, are discussed in terms of the existing theoretical models, particularly those of

Caroli and Blandin and of Blandin and Campbell. As however these models show deficiencies in explaining the results, a new semi-empirical model is developed where the mhf's for various different 5sp probe atoms and sitings of these in a number of Heusler alloys and even in iron are explained consistently in terms of effective spin density oscillations of the form

$$\rho = \rho_0 \cos\theta / \theta^3.$$

I N D I C E

INTRODUÇÃO	1
I - UM BREVE RESUMO DA LITERATURA	6
I.1 - Interações Magnéticas Hiperfinas	6
I.2 - Modelos Teóricos para Campos Hiperfinos Magnéticos criados por elétrons itinerantes	11
I.2.1 - Modelo de Daniel e Friedel	11
I.2.2 - Revisão de I.A.Campbell	15
I.2.3 - Adaptação do Modelo de Daniel e Friedel para Ligas de Heusler por Jena e Geldart	17
I.2.4 - Modelo de Caroli e Blandin	18
I.2.5 - Modelo de Blandin e Campbell	22
I.2.6 - O Problema dos Efeitos Pré-Assintóticos	25
II - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	30
II.1 - Introdução	30
II.2 - Correlações Angulares	32
II.2.1 - Correlações Angulares Direcionais Gama-Gama	32
II.2.2 - Correlação Angular Diferencial	34
II.3 - Correlação Angular Diferencial Perturbada	36
II.3.1 - Perturbações Magnéticas Estáticas	37
II.3.2 - Perturbações Elétricas Estáticas	40
II.4 - Descrição dos Equipamentos	42
II.4.1 - Espectrômetro de Correlação Angular	42
II.4.2 - Sistemas de Controle de Temperatura e de Campo Magnético Polarizador	45
II.5 - Difração de Raios-X	46

III - ESTUDOS EXPERIMENTAIS DE CAMPOS HIPERFINOS MAGNÉTICOS EM LIGAS DE HEUSLER	49
III.1 - Medidas de Campos Hiperfinos Magnéticos no ^{111}Cd como Impureza nas Ligas $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ e $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1-y}\text{Sb}_y$	49
III.1.1 - Introdução	49
III.1.2 - Procedimentos Experimentais	51
III.1.3 - Resultados Experimentais	55
III.1.4 - Discussão dos Resultados	61
III.2 - Medidas de Campos Hiperfinos Magnéticos no ^{111}Cd como Impureza nas Ligas $\text{Pd}_{1+x}\text{MnSb}$	65
III.2.1 - Introdução	65
III.2.2 - Procedimentos Experimentais	68
III.2.3 - Resultados Experimentais	70
III.2.4 - Discussão dos Resultados	79
IV - INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	84
IV.1 - Modelos Teóricos	84
IV.2 - Dificuldades do Modelo Blandin-Campbell	88
IV.3 - Modelo Semi-Empírico	90
IV.4 - Interpretação Física do Modelo Semi-Empírico	97
IV.5 - Acoplamentos entre Átomos Magnéticos	105
V - CONCLUSÕES	108
REFERÊNCIAS	115

INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades magnéticas dos materiais constitui uma das áreas de pesquisa atual, que envolve ainda muitos problemas abertos e que tem merecido crescentes esforços por parte da pesquisa experimental e teórica. A investigação destas propriedades é importante não somente tendo em vista um melhor entendimento dos fenômenos físicos como também face às inúmeras aplicações tecnológicas decorrentes. Sabe-se que estas propriedades resultam de interações, que são eletromagnéticas na sua essência. Os mecanismos específicos, responsáveis pela ordem magnética em sólidos metálicos, apesar de conhecidos ainda são impráticos.

A Mecânica Quântica possibilitou um entendimento bastante completo das propriedades magnéticas dos átomos livres. Contudo, as interações magnéticas, presentes num sistema de átomos magnéticos envolvem um problema de muitos corpos e, apesar de serem regidas também pelos princípios da Mecânica Quântica, ainda são pouco entendidas, devido à sua grande complexidade, especialmente em metais. As interações magnéticas dão origem às propriedades magnéticas da matéria, fundamentalmente o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo.

No estudo das interações magnéticas interatômicas e da ordem magnética em sistemas metálicos existem essencialmente duas teorias importantes, ambas baseadas em interações indiretas através dos elétrons de condução. Trata-se basicamente de teorias para a interação de um átomo magnético (de transição) com os elétrons de condução. Primeiramente citamos a interação Ruderman-Kittel-Kassuya-Yosida (RKKY), baseada na interação de

troca s-d dos elétrons d ligados ao átomo magnético de transição com os elétrons itinerantes da banda de condução, supostamente de caráter s. Em consequência desta interação os elétrons de condução tendem a uma polarização, centrada no átomo magnético, que é oscilatória no caso da banda de condução ter um vetor de Fermi k_F bem definido. Esta teoria dá bons resultados na aplicação para impurezas magnéticas diluídas em cobre, onde a distância entre as impurezas é sempre suficientemente grande para se poder usar soluções assintóticas, ou seja, válidas, com boa aproximação, para distâncias grandes, maiores do que a distância interatômica. A solução assintótica tem a vantagem de ser uma função oscilatória realmente simples, da forma

$$\rho(r) \propto \frac{\cos 2k_F r}{(k_F r)^3} \quad (1)$$

onde $\rho(r)$ é a densidade de spin, k_F é o vetor de Fermi dos elétrons de condução, na aproximação de elétrons livres, e r é a distância em relação ao átomo magnético.

Em segundo lugar citamos a interação Friedel-Anderson (FA), que é geralmente, apresentada como alternativa à de RKKY. Esta interação se baseia no espalhamento ressonante de elétrons de condução, aproximadamente livres, nos níveis d vazios dos átomos de transição magnéticos, formando os estados ligados virtuais de Friedel. O resultado desta interação, para distâncias grandes (assintóticas) é também uma oscilação da densidade de spin dos elétrons itinerantes como função da distância, com a forma:

$$\rho(r) \propto \frac{\cos(2k_F r + \phi)}{(k_F r)^3} . \quad (2)$$

onde ϕ é um deslocamento de fase das funções de onda eletrônicas para o espalhamento sobre o átomo magnético. Faremos uma descrição mais detalhada desta interação no ítem I.3.4. Para esta interação também apenas a solução para distâncias assintóticas, é bem conhecida e por isso ela dá, bons resultados somente para sistemas magnéticos diluídos.

Na sua aplicação a sistemas magnéticos compactos tanto numa como em outra teoria os acoplamentos magnéticos entre átomos serão uma função oscilatória da distância e de k_F . Como tal, permitem, pelo menos em princípio, entender o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo e, dentro destes, os acoplamentos fortes ou mais fracos. A validade destas teorias para distâncias pequenas (separação interatômica), é discutível e os resultados teóricos, obtidos assim, não passam de um estudo qualitativo.

Com base na interação RKKY o acoplamento entre dois átomos magnéticos de transição A e B, responsável pelo alinhamento ferro ou antiferromagnético, é descrito como resultante de uma dupla interação de troca subsequente, entre elétrons d ligados e os de condução, ou seja, interação de troca indireta $(d_A-d_B)_{ind}$ através de elétrons itinerantes da banda de condução. A descrição, normalmente, é semifenomenológica e consiste, basicamente, no uso da solução assintótica da interação RKKY e um valor efetivo empírico para a constante de acoplamento J_{sd} . É fácil de perceber que o uso direto da solução assintótica são por mero acaso poderá levar a um resultado consistente com a experiência, uma vez que as correções pré-assintóticas, ver D.J.W.Geldart⁽¹⁾ im

plicam em correções de fase significativas.

A aplicação da teoria FA a sistemas magnéticos compactos é semelhante à da teoria de RKKY, com a diferença de que a constante de acoplamento entre os átomos magnéticos J é duas ordens de grandeza maior. O acoplamento de dois átomos magnéticos é descrito como resultante do espalhamento duplo ressonante e subsequente de elétrons itinerantes. De qualquer modo, tanto o acoplamento baseado em RKKY como o baseado em FA, dão melhores resultados em sistemas magnéticos diluídos do que nos compactos.

As ligas de Heusler são compostos intermetálicos que constituem os melhores exemplos disponíveis de sistemas magnéticos relativamente diluídos. Os momentos magnéticos são bem localizados sobre os átomos de Mn, cuja distância (terceiros vizinhos) é de aproximadamente $4,5 \text{ \AA}$. Esta distância é suficientemente grande para se esperar aqui resultados bem melhores, com a aproximação assintótica, do que para sistemas compactos.

As medidas de Interações Magnéticas Hiperfinas (interações do núcleo do átomo com campo magnético local) constituem um acesso ideal para o estudo da perturbação introduzida por um átomo magnético no comportamento dos elétrons de condução em sua vizinhança. Trata-se de estudo microscópico em escala sub-atômica, onde o corpo de prova é o próprio núcleo de um átomo. Já existe, disponível na literatura, uma considerável quantidade de dados experimentais nesta área e há diversos modelos teóricos, que, conforme veremos mais adiante, não funcionam melhor do que as teorias básicas para as interações magnéticas inter-atômicas. Um dos fatos mais marcantes nestes dados experimentais é que o comportamento sistemático dos Campos Hiperfinos Magnéticos

cos (CHM), para uma s̄erie de elementos sp, ̄e muito pouco sens̄ivel ̄a matriz, ou seja, ̄e aproximadamente o mesmo em matrizes to talmente diferentes. Os campos s̄ao negativos na primeira metade da s̄erie, e positivos na segunda metade, sendo os valores dos campos descritos por uma curva tipo sen̄oide.

No presente trabalho medimos os CHM sobre o Cd como im pureza na s̄erie de ligas tipo Heusler $Pd_2MnIn_{1-x}Sn_x$, $Pd_2MnSn_{1-y}Sb_y$ e $Pd_{1+x}MnSb$ para variaç̄oes de x e y entre 0 e 1. No Cap̄itulo I apresentaremos as definiç̄oes b̄asicas para os CHM e descrevere mos os modelos tēoricos existentes. No Cap̄itulo II descrevere mos as t̄ecnicas experimentais envolvidas no presente trabalho. No Cap̄itulo III exporemos detalhes sobre o desenvolvimento das experīencias e os resultados experimentais. No Cap̄itulo IV dis cutiremos a interpretaç̄ao tēorica dos resultados em termos dos modelos tēoricos existentes. Mostraremos tamb̄em as deficīencias destes modelos e apresentaremos um modelo semi-emp̄irico novo pa ra a interpretaç̄ao dos CHM, devidos aos el̄etrons de conduç̄ao em geral. No Cap̄itulo V apresentaremos as principais conclus̄oes do presente trabalho.

I - UM BREVE RESUMO DA LITERATURA

I.1 - Interações Magnéticas Hiperfinas

Muitos núcleos atômicos, em seu estado fundamental e estados excitados, possuem momentos magnéticos que na presença de campo magnético, interagem e precessionam em torno da direção do mesmo. A frequência da precessão de Larmor é dada pela expressão:

$$\omega_L = - \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{H}_{ef}}{I\hbar} \quad (3)$$

onde $\vec{\mu}$ e I são, respectivamente, o momento magnético e o valor do momentum angular do estado nuclear, e H_{ef} é o campo magnético efetivo na posição do núcleo.

O campo magnético efetivo H_{ef} , sentido pelo núcleo de um átomo, incorporado a um metal ou liga metálica magnéticos, é, geralmente, resultante de diversas contribuições:

$$H_{ef} = H_{loc.} + H_{hf} \quad , \quad (4)$$

onde $H_{loc.}$ é o campo local macroscópico, incluindo o campo externo aplicado, H_{ext} , o campo de demagnetização, H_D e o campo de Lorentz, H_{Lor} ,

$$H_{loc.} = H_{ext} + H_D + H_{Lor} \quad (5)$$

e H_{hf} é o campo hiperfino magnético (CHM) ou campo eletrônico microscópico, criado pelos elétrons de condução e pela coroa ele

trônica do próprio átomo de prova.

O campo hiperfino H_{hf} , sobre o núcleo de um átomo, têm as seguintes origens: campo orbital H_L , que é criado, nos elementos de transição, pelos elétrons d não pareados do próprio átomo; campo dipolar magnético, H_{dip} , criado pelos dipolos magnéticos dos elétrons s e, finalmente, campo de contato de Fermi, H_{cf} , que depende da densidade e da polarização dos elétrons s ligados e itinerantes (densidade de spin) no volume ocupado pelo núcleo. Esta densidade de spin tem origem na polarização parcial dos elétrons s ligados, ou itinerantes, devido à interação de troca s - d com os elétrons d não pareados do próprio átomo ou de átomos vizinhos. A contribuição dos elétrons s ligados pode ser subdividida em duas partes, a dos elétrons s internos em relação à camada d e a dos elétrons s externos à camada d . A polarização dos elétrons s internos pelos elétrons d do próprio átomo dá origem a CHM negativos, ao passo que a dos elétrons s ligados mais externos dá CHM positivos. A polarização dos elétrons itinerantes é oscilante em função da distância e centrada sobre o átomo, que a origina. Esta polarização dá origem a CHM oscilantes com a distância e, por isso, campos positivos ou negativos sobre dado núcleo, dependendo de sua distância em relação à origem das oscilações.

A contribuição para o CHM dos elétrons s ligados, por contato de Fermi, é nula para átomos não magnéticos, a não ser que haja contribuição por interação de troca direta entre elétrons s ligados do próprio átomo e elétrons d de átomos magnéticos vizinhos (superposição de orbitais). Desconhecemos se existe algum caso de CHM claramente devido à superposição de orbi

tais em sistemas metálicos. De um modo geral, no caso de átomos não magnéticos, apenas a contribuição dos elétrons itinerantes é não nula. Neste caso teremos simplesmente

$$H_{hf} = H_{cf} \text{ (elétrons itinerantes)}$$

O hamiltoniano de interação hiperfina para este caso pode ser expresso por:

$$H_{hf} = g_I \frac{\mu_N}{\hbar} \vec{I} \cdot \vec{H}_{hf}$$

onde g_I é o fator g nuclear e μ_N é o magneton nuclear.

O fato de CHM depender da densidade e da polarização de spin dos elétrons de condução possibilita obter informação sobre a polarização e a densidade dos elétrons através das medidas de CHM. Tais medidas têm contribuído valiosamente ao estudo das interações magnéticas. Como são duas as variáveis a serem determinadas, a densidade e a polarização, é feito uso geralmente de duas técnicas experimentais independentes. Para determinar a densidade, pode-se usar o "Knight Shift" para os átomos de prova em matrizes similares não magnéticas ou o "Isomer Shift" no Efeito Mössbauer, que dependem apenas da densidade dos elétrons no núcleo.

Os resultados experimentais de CHM têm servido para testar as formulações teóricas. Acreditava-se que o CHM sobre núcleos de átomos não magnéticos das séries sp, como função da distância dos átomos magnéticos da matriz, deveria acompanhar as oscilações da polarização de spin, ou seja, todas as impurezas sp

num mesmo sítio de mesma matriz deveriam sentir exatamente o mesmo CHM. No entanto, isto não se verificou, porque o átomo impureza *sp* representa uma perturbação local de carga e de densidade de elétrons que, segundo se tem experiência hoje, domina tanto o sinal como o valor do CHM. Isto é verdadeiro tanto em sistemas magnéticos compactos, ferro, por exemplo, como em sistemas magnéticos mais diluídos, liga de Heusler, por exemplo. As ligas de Heusler são compostos intermetálicos de composição química X_2YZ , onde $X = Pd, Ni, Cu, \text{ etc.}$, $Y = Mn$ e $Z = Al, In, Sn, Sb$ e elementos *sp* em geral. A estrutura cristalina é a L_{21} do Strukturbericht, que consiste em 4 sub-redes cúbicas de faces centradas A, B, C e D, onde A e C são tomados por átomos X, B é tomada por átomos Y(Mn) e D é tomada pelo elemento Z, ver Figura 1.

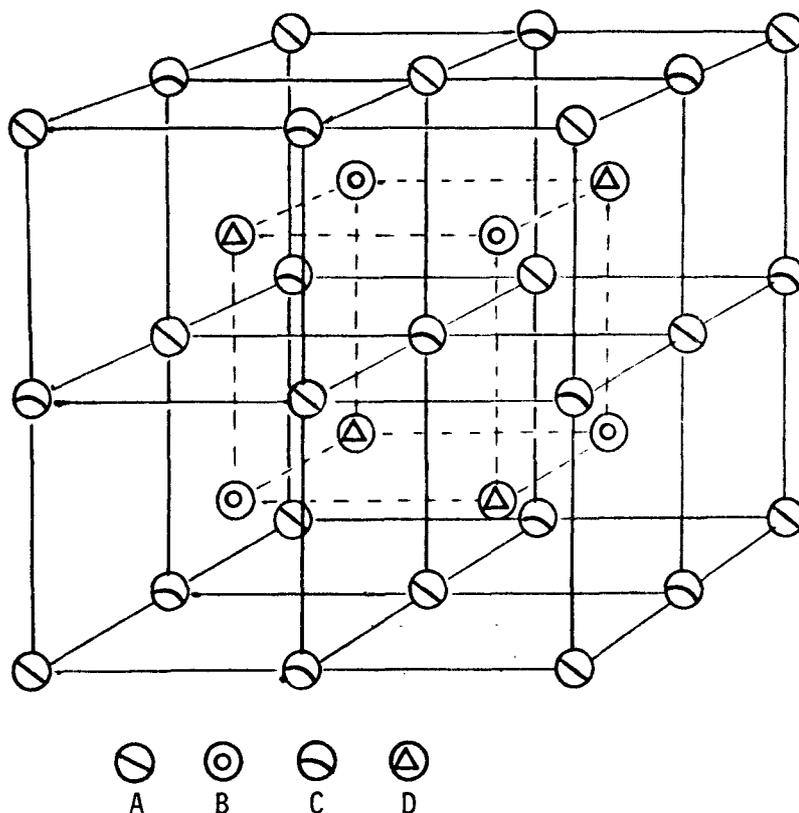


Figura 1.

Os átomos de impureza não magnéticos, substitucionais a átomos magnéticos da matriz, representam, além disto, uma perturbação magnética, que altera o CHM sobre átomos da matriz vizinhos, em relação aos CHM, sentidos por estes, na matriz pura.

O estudo das interações magnéticas interatômicas, através das interações hiperfinas, adquire um máximo de vantagens nos sistemas magnéticos diluídos, uma vez que ali os CHM sobre impurezas não magnéticas dependem apenas da polarização e densidade efetivas dos elétrons de condução s (densidade de spin) no núcleo da impureza. Se os CHM forem medidos no sítio dos átomos não magnéticos, tais que não introduzam perturbação na matriz, pode-se ter certeza de estar observando unicamente os campos transferidos pelos átomos magnéticos aos não magnéticos, através dos elétrons itinerantes. Estas condições são satisfeitas, em princípio, para átomos de prova não magnéticos e com carga de blindagem nula em ligas de Heusler. As ligas de Heusler têm ainda a vantagem extremamente importante de permitirem medidas como função de variações gradativas da matriz, como função da carga de blindagem dos átomos de prova e em função da distância (sítios diferentes) por meio de um mesmo átomo de prova. Isto representa a possibilidade de um estudo bastante completo do comportamento dos CHM em função dos parâmetros do sistema. É, no entanto, essencial obter-se a relação entre os efeitos de polarização de spin, transferidos da matriz para a impureza, e os efeitos de blindagem que, necessariamente, aparecem num estudo sistemático mais completo. Os efeitos dos átomos de prova complicam o entendimento das interações hiperfinas mas, por outro lado, uma vez resolvido o problema, oferecem a possibilidade de se

obter informação muito precisa e valiosa sobre o tipo de perturbação, introduzida por uma impureza, no sistema metálico hospedeiro. Voltaremos a discutir este ponto no final do presente trabalho.

I.2 - Modelos Teóricos para Campos Hiperfinos Magnéticos criados pelos Elétrons Itinerantes

O estudo dos Campos Hiperfinos Magnéticos está contribuindo decisivamente ao entendimento das interações magnéticas em sólidos. Mas não é uma técnica direta e por isso envolve, conforme já foi dito, uma série de dificuldades próprias. Um resultado experimental inclui necessariamente diversas contribuições, que, em geral, não são separáveis. Consegue-se, como no caso de um átomo de prova não magnético em liga de Heusler, reduzir ao mínimo o número de contribuições, ou seja, apenas a contribuição dos elétrons itinerantes (por contato de Fermi). Mas, por um lado, estes elétrons são polarizados por efeitos de interação com a matriz e, por outro lado, a sua densidade é fortemente perturbada pelos efeitos de blindagem dos átomos de prova. Os efeitos de blindagem dominam, no caso de elementos sp, tanto o sinal como o valor do CHM.

I.2.1 - Modelo de Daniel-Friedel

O primeiro modelo teórico, elaborado para descrever o CHM, gerado pelos elétrons de condução sobre o núcleo de uma

impureza não magnética numa matriz ferromagnética, surgiu em 1963, de autoria de E. Daniel e J. Friedel⁽²⁾. Neste modelo, considera-se uma matriz ferromagnética contendo impurezas não magnéticas e uma polarização efetiva e homogênea dos elétrons de condução, produzida pela interação de troca s-d dos elétrons d ligados a átomos magnéticos da matriz com os elétrons de condução supostamente de caráter s. Em consequência disto, produz-se um deslocamento energético relativo dos fundos das duas semibandas de condução com spin paralelo e antiparalelo em relação ao spin dos elétrons d dos átomos magnéticos da matriz, sendo o deslocamento $-e$ para a semibanda paralela (momentos magnéticos eletrônicos paralelos à magnetização) e $+e$ para a semibanda antiparalela. O nível de Fermi é o mesmo para as duas semibandas. No sítio da impureza não magnética, a interação dos elétrons de condução com a impureza é descrita como um problema de espalhamento de elétrons de Bloch por potencial quadrado, dependente de spin. Contudo, devido ao deslocamento dos fundos das duas semibandas de condução, a profundidade do poço de potencial, sentido pelos elétrons de spin paralelo, será menor do que aquele sentido pelos elétrons de spin antiparalelo. Em outras palavras, o potencial, no sítio da impureza, é mais atrativo para elétrons antiparalelos do que para elétrons paralelos (ver Figura 2).

Por isso o modelo prevê para potenciais pequenos, no sítio da impureza (Z_i pequenos), uma predominância dos efeitos locais sobre os efeitos provindos da matriz e, conseqüentemente, uma polarização efetiva negativa no núcleo da impureza não magnética e, por contato de Fermi, um CHM negativo (antiparalelo à magnetização da matriz). Para potenciais relativamente grandes

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

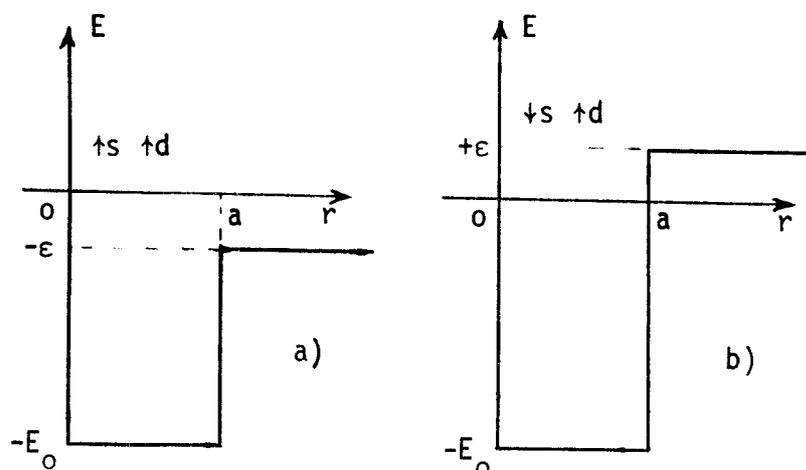


Figura 2 - Poços de potencial para elétrons de condução a) spins paralelos; b) spins antiparalelos.

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

Para impurezas da série s-p em Fe, os potenciais são sempre atrativos e a quantidade de elétrons de condução ou a den

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

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

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

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{8\pi}{3} \chi_A |\psi_F(0)|^2 \quad (8)$$

Nesta expressão, ΔH é o campo induzido pelo sistema em resposta ao campo aplicado H . Estendendo esta consideração até a situação microscópica no sítio de núcleo, ΔH será o CHM. χ_A é a susceptibilidade de Pauli e $|\psi_F(0)|^2$ é a densidade de elétrons no nível de Fermi no núcleo. Usando definições para magnetização local $\eta_A = H\chi_A$ (por átomo), constante de acoplamento hiperfino a_s

$$a_s = \frac{16\pi}{3} g_N \mu_B |\psi_A(0)|^2 \quad (9)$$

onde g_N é o fator g nuclear, μ_B é o magneton de Bohr e $|\psi_A(o)|^2$ é a densidade de elétrons de valência no núcleo e o fator de Knight

$$\xi = \frac{|\psi_F(o)|^2}{|\psi_A(o)|^2} \quad (10)$$

Então:

$$\Delta H = \frac{a_s \xi}{2g_N \mu_B} \eta_A \quad (11)$$

onde $\eta_A = H \chi_A = \mu_B \delta n$ sendo δn a polarização de spin. Esta expressão pode ser reduzida a:

$$H_{ef} = \frac{a_s}{2g_N} \frac{\delta \rho(o)}{|\psi_A(o)|^2} = \frac{8\pi}{3} \mu_B \delta \rho(o) \quad (12)$$

onde $\delta \rho(o)$ é a densidade de spin no núcleo. Note-se que a densidade $\delta \rho(o)$ é criada pelos efeitos de polarização da matriz e efeitos de blindagem do potencial local da impureza.

I.2.2 - Revisão de I.A.Campbell

I.A.Campbell⁽³⁾ (1969) verificou que no ferro, conforme os parâmetros adotados por Daniel e Friedel, resultaria para os elétrons de condução e para carga de blindagem $Z_i = 0$, uma polarização oposta na impureza em relação à da matriz. Campbell mostrou que este problema pode ser evitado considerando, conforme A.Narath⁽⁴⁾ (1967), a partir da comparação de "Knight Shifts" e susceptibilidade de Pauli, uma densidade de elétrons de condu

ção com caráter s bem menor do que um por átomo, valor usado por Daniel e Friedel. Campbell introduziu a hibridização s-d na banda de condução com o que ficou reduzido o caráter s da banda e, considerando apenas 0,12 elétrons s por átomo de ferro, conseguiu uma descrição qualitativamente melhor do que a original. Na Figura 3 é apresentado o resultado dos cálculos teóricos (curva contínua) e dos valores experimentais para $\frac{H_{hf}}{a_s(Z)}$ sobre a série de impurezas 5s5p no mesmo sítio em ferro, onde $a_s(Z)$ são as constantes de acoplamento hiperfino.

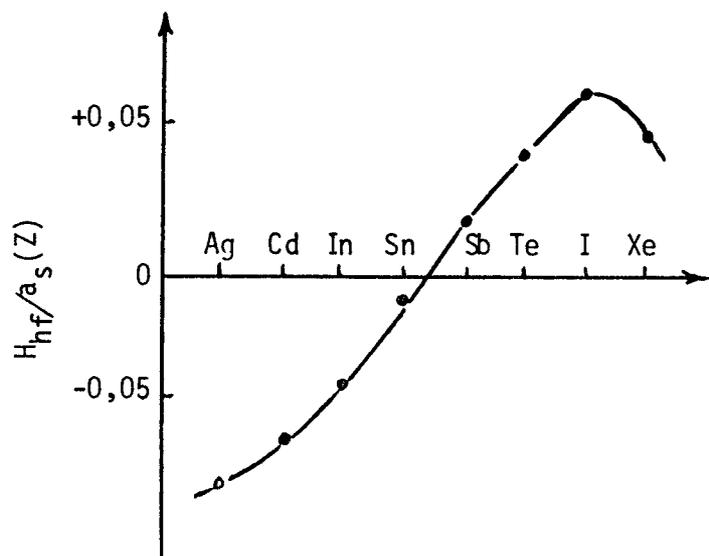


Figura 3 - Campos hiperfinos magnéticos reduzidos sobre impurezas s-p em ferro.

O comportamento dos CHM num mesmo sítio de mesma matriz de Fe como função de Z_i da impureza, mostrado na Figura 3, é considerado como prova de que a carga de blindagem contribui decisivamente para o sinal e o valor dos CHM sobre a impureza. Mas no ferro haveria alguma possibilidade de responsabilizar outros mecanismos, que não a blindagem, pelo comportamento dos CHM em

função de Z_i , como por exemplo, a interação de troca direta ou superposição de orbitais. Todavia, medidas de CHM sobre as mesmas impurezas em ligas de Heusler, onde a interação de troca direta é praticamente impossível, mostraram exatamente a mesma sistemática, o que é interpretado como prova de que a carga de blindagem é, de fato, responsável pelo comportamento dos CHM sobre as impurezas s-p (ver, por exemplo, referência (5)).

I.2.3 - Adaptação do Modelo Daniel-Friedel para Ligas de Heusler por P.Jena e D.J.W.Geldart

Considerando o comportamento análogo dos CHM sobre impurezas s-p (não magnéticas) em ligas de Heusler e em matriz de ferro, P.Jena e D.J.W.Geldart⁽⁶⁾ adaptaram o modelo de Daniel e Friedel para as ligas de Heusler. As ligas de Heusler são consideradas por Jena e Geldart como matrizes ferromagnéticas constituídas basicamente pelos átomos de Mn e elétrons de condução, contendo como impurezas, todos os demais elementos constituintes. São definidos uma polarização média efetiva dos elétrons de condução, potenciais quadrados dependentes de spin no sítio das impurezas não magnéticas e a interação dos elétrons de condução com as impurezas não magnéticas é descrita como espalhamento de elétrons livres. A expressão para o H_{hf} é análoga àquela de Daniel e Friedel,

$$H_{hf} = - \frac{8\pi}{3} \mu_B P(o) \alpha^2 \quad (13)$$

onde $\alpha^2 P(o)$ representa a densidade local de spin no núcleo do

átomo impureza. Tanto o modelo original de Daniel e Friedel e o modelo revisado por I.A.Campbell como este último são totalmente inadequados, porque consideram a matriz como um meio homogêneo. Este defeito poderia não ser grave no caso de matrizes de ferro, cobalto e níquel, mas nas ligas de Heusler, onde existe a possibilidade de colocar um mesmo átomo de prova em sítios diferentes, esta falha fica às claras imediatamente. Surgiram em seguida novos modelos baseados em oscilações da densidade de spin, gerada por interação tipo RKKY ou Friedel-Anderson.

I.2.4 - Modelo de Caroli-Blandin

Em seu trabalho original B.Caroli e A.Blandin⁽⁷⁾ aplicaram a teoria de Friedel-Anderson para explicar a origem dos CHM em ligas de Heusler, cuja estrutura já foi descrita. O ponto de vista é que os átomos de Mn representam impurezas magnéticas isoladas numa matriz não magnética constituída basicamente pelos elementos X e Z. Para determinar o vetor de onda no nível de Fermi k_F , é estimado o número médio de elétrons por átomo. A interação dos elétrons de condução, com a impureza magnética (Mn), é descrita pelo espalhamento ressonante de elétrons d itinerantes por potencial dependente de spin no sítio do Mn. As ressonâncias não são insignificantes. A condição de blindagem dos átomos de Mn (impurezas) é dada pela soma de Friedel:

$$Z = \frac{1}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell + 1)(\phi_{\ell}^{+} + \phi_{\ell}^{-}) \quad (13)$$

onde Z representa a carga em unidade de elétrons e ϕ_{ℓ}^{\pm} represen

ta o deslocamento de fase para elétrons com momentum angular orbital $\ell = 2$ e spin (+) ou (-). A variação da densidade de elétrons (oscilações de Friedel) com spin $\sigma = \pm$ em volta da impureza \bar{e} é descrita, assintoticamente por:

$$\Delta\rho_{\sigma}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} -5 \frac{k_F^2}{4\pi^2} \text{sen}\phi_2^{\sigma} \frac{\cos(2k_F r + \phi_2^{\sigma})}{(k_F r)^3} \quad (15)$$

que \bar{e} é uma função oscilante centrada no átomo de Mn, onde k_F é o vetor de onda dos elétrons de condução s no nível de Fermi. A polarização da banda de condução é definida como

$$n(r) = \Delta\rho_+(r) - \Delta\rho_-(r) \quad (16)$$

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

$$n(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{5k_F^2}{4\pi^2} \text{sen}\phi^- \frac{\cos(2k_F r + \phi^-)}{(k_F r)^3} \quad (17)$$

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

$$\langle \mathcal{H} \rangle = - \frac{16\pi}{6} \mu_B \gamma \mathcal{H} \langle |\psi(0)|^2 \rangle_F \Omega_0 I_z n(d) \quad (18)$$

onde I_z é a componente z do spin nuclear do átomo A, $\Omega_0 \langle |\psi(0)|^2 \rangle_F$ é o valor da densidade de elétrons no nível de Fermi no núcleo A do metal puro. Definindo o campo efetivo, devido a um átomo

de Mn a distância d como,

$$H_{ef} = \frac{8\pi}{3} \mu_B \langle |\psi(o)|^2 \rangle_F \Omega_o n(d) \quad (18)$$

ou definindo densidade de spin como,

$$\delta\rho(d) = \langle |\psi(o)|^2 \rangle_F \Omega_o n(d) \quad (20)$$

que é diferente da que se obteve no modelo de Daniel e Friedel, porque depende da distância d , então:

$$H_{ef} = \frac{8\pi}{3} \mu_B \delta\rho(d) \quad (21)$$

e

$$\langle \mathcal{H} \rangle = - N \gamma H_{ef} I_z . \quad (22)$$

Usando o parâmetro de acoplamento hiperfino,

$$a = \frac{16}{3} \pi g_I \mu_B \langle |\psi(o)|^2 \rangle \quad (23)$$

onde $g_I \approx \frac{\mu_I}{I}$ e $\langle |\psi_A(o)|^2 \rangle$ é a densidade de elétrons no núcleo do átomo livre (que, segundo B.Caroli, não deve ser muito diferente daquela verificada na liga) e o fator de Knight

$$\xi = \frac{\langle |\psi(o)|^2 \rangle_F}{\langle |\psi_A(o)|^2 \rangle} , \quad (24)$$

obtêm-se

$$H_{ef} = \frac{\xi}{2g_I} a \Omega_0 n(d) \quad . \quad (25)$$

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

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

Logo, com a publicação dos primeiros dados experimentais de CHM sobre impurezas s-p não magnéticas, incorporadas a ligas de Heusler Pd_2MnSn (Sb) C.C.M. Campbell⁽⁸⁾ mostrou que as cargas de blindagem dos átomos Z da liga ou impurezas Z exercem um papel decisivo na determinação do sinal e do valor dos CHM no sítio Z. Com isto ficou claro que, no caso do sítio Z, algo fundamental devia estar ausente no modelo de Caroli e Blandin. Na medida em que novos dados surgiram, ficava cada vez mais flagrante esta deficiência. O modelo de Daniel e Friedel tem a vantagem de incluir os efeitos de blindagem explicitamente, mas tem o grave defeito de prever CHM independentes do sítio.

O fato do modelo Caroli-Blandin reproduzir bem os valores experimentais para átomos dos sítios X e discordar comple

tamente no caso dos átomos Z, foi atribuído por muitos pesquisadores a diferença de número de elétrons. A idéia que se desenvolveu dali em diante foi a de calcular uma matriz constituída de átomos médios (hipotéticos) e de olhar todos os átomos reais da liga de Heusler como impurezas, com uma carga de blindagem igual à diferença entre o seu número de elétrons e o do átomo médio.

I.2.5 - Modelo de Blandin-Campbell

A. Blandin e I. A. Campbell⁽⁵⁾ desenvolveram um modelo para os CHM em ligas de Heusler, as quais são vistas como matrizes, contendo duas impurezas. Uma das impurezas é não magnética, constituída de átomos Z e a outra, magnética, constituída de átomos Y, ou seja, Mn basicamente. O tratamento teórico é feito considerando pares isolados de impurezas s-p e Mn. Supondo a impureza não magnética na origem do sistema de coordenadas e a impureza magnética numa posição dada por R, estes autores trataram a interação dos elétrons de condução com o par de impurezas através de um poço de potencial independente de spin no sítio da impureza não magnética e através de potencial dependente de spin no sítio da impureza magnética. O problema é equacionado em termos de um modelo de RKKY estendido onde o Mn interage com os elétrons de condução fortemente perturbados pela blindagem de carga da impureza Z. O poço de potencial, definido por $V_0(r)$, onde $V(r) = 0$ para $r > r_0$ (r_0 é o raio do potencial) introduz, nas funções de onda (parciais) dos elétrons de condução (livres), deslocamentos de fase δ_λ , que são calculados de forma exata. O

efeito sobre os elétrons de condução, produzido pelo potencial dependente de spin do Mn, situado a uma distância R_0 da origem, é calculado com aproximação de Born através de uma interação de troca s-d efetiva:

$$W = - J \delta^3(\vec{r} - \vec{R}_0) \vec{S} \cdot \vec{S} \quad (26)$$

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

$$\delta \rho_{R_0}(r=0) = \int_0^{k_F} (\rho_k^+ + \rho_k^-) dk = \frac{4\epsilon}{\pi} \int_0^{k_F} |\psi_k(0)|^2 \sin(2kR_0 + 2\delta_0) k dk \quad (27)$$

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

$$\delta \rho_{R_0}(r=0) = - \frac{k_F}{2\pi^2} J \Omega_0 \langle S_z \rangle |\psi_{k_F}(0)|^2 \frac{\cos(2k_F R_0 + 2\delta_0^F)}{R_0^3} \quad (28)$$

O valor desta função polarização de spin para uma distância fixa R_0 , a partir da posição da impureza magnética, oscila em função do defasamento $2\delta_0^F$, cujo valor cresce continuamente ao longo de uma série de elementos s-p, a partir de zero, nas

proximidades dos metais nobres, até 2π , nos gases nobres.

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

$$H_{ef} = \frac{8\pi}{3} \mu_B \sum_i \delta \rho_{R_o^i}(r=0) \quad (29)$$

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

$$K = \frac{8\pi}{3} \mu_B^2 \left(\frac{2k_F}{\pi}\right) |\psi_{k_F}(0)|^2 \quad (30)$$

Com isto a expressão para os CHM assume a forma:

$$H_{ef} \cong - \frac{J \Omega_o K}{8\pi\mu_B} \sum_i \langle S_z(R_o^i) \rangle \frac{\cos(2k_F R_o^i + 2\delta_o^F)}{(R_o^i)^3} \quad (31)$$

onde $2\delta_o = \pi \frac{Z_{ef}}{4}$.

Mais tarde, I.A.Campbell e A.Blandin⁽⁹⁾ acrescentaram uma correção de fase, devida a efeitos pré-assintóticos $\eta(r)$, sendo a expressão dos CHM dada na forma:

$$H_{ef} = \sum_i \alpha(Z_i) \frac{\cos\left[2k_F r_i + \frac{\pi Z_{ef}^i}{4} + \eta(r_i)\right]}{(k_F r_i)^3} \quad (32)$$

Para segundo vizinho (2nn) $\eta(r) = \frac{\pi}{2}$. Esta expressão para os

CHM envolve vários parâmetros não medidos e as aproximações usuais do modelo RKKY. Devido a isto, os autores normalizaram a função teórica para 300 kOe, no Sb, como impureza substituindo o In na liga de Heusler Cu_2MnIn .

Este modelo consegue delinear qualitativamente o comportamento dos CHM sobre impurezas sp em ligas de Heusler. É interessante observar que, apesar das hipóteses físicas totalmente diferentes, os resultados finais do modelo de Blandin e Campbell em muito se assemelham aos do modelo de Daniel e Friedel (ver P.Jena e D.J.W.Geldart⁽⁶⁾). Note-se que as impurezas s-p estão sempre no mesmo sítio (Z). O modelo de Blandin e Campbell tem a vantagem, em relação ao de Caroli e Blandin, de introduzir explicitamente o deslocamento de fase, devido à impureza não magnética e de tratar o efeito dos átomos magnéticos de uma forma detalhada e não através de uma polarização média dos elétrons de condução.

Contudo, ao lado de uma certa concordância com os dados experimentais dos CHM sobre impurezas s-p, o modelo inclui uma série de deficiências. Podemos citar, por exemplo, a impossibilidade de efetuar cálculos precisos, devido à impossibilidade de conhecermos, com suficiente precisão, os parâmetros fundamentais como k_F , K, J e Z_{ef} . Nas estimativas de Z_{ef} e k_F , normalmente é necessário admitir 50% de erro. No Capítulo IV, discutiremos o modelo Blandin-Campbell mais extensamente.

I.2.6 - O Problema dos Efeitos Pré-Assintóticos

Depois que foi demonstrado que os CHM sobre as impure

zas s-p em Fe e nas ligas de Heusler não são simplesmente resultados da polarização dos elétrons de condução, oriunda da matriz, mas principalmente da blindagem de carga, restou a esperança de observar esta situação muito simples em casos onde a blindagem de carga é insignificante. Em princípio, tal caso se verificaria para metais nobres em ligas de Heusler. No entanto, a solução assintótica do modelo RKKY prevê polarização positiva (CHM positivos) nos primeiros vizinhos do átomo magnético de transição, ao passo que os resultados experimentais mostram campos negativos (ver, por exemplo, I.A.Campbell e A.Blandin⁽⁹⁾). A inconsistência está no fato de se usar a solução assintótica da interação RKKY para pequenas distâncias. É interessante observar que o modelo de Caroli e Blandin, apesar de basear-se na solução assintótica da interação de Friedel-Anderson, ou seja, das ressonâncias de elétrons d, prevê corretamente o sinal dos CHM sobre impurezas com carga de blindagem nula. Isto naturalmente depende da estimativa do parâmetro k_F .

Em 1972, D.J.W.Geldart⁽¹⁾ e, em 1973, P.Jena e D.J.W. Geldart⁽¹⁰⁾ publicaram soluções pré-assintóticas para a função polarização de spin dos elétrons de condução, produzida por um átomo de transição magnético da série 3d. Estas soluções foram obtidas em termos do modelo de Friedel-Anderson para ressonâncias d. Mostraram ainda que estas soluções para a polarização de spin são muito pouco sensíveis com relação à descrição dos elétrons de condução. Os fatos mais importantes neste trabalho foram a introdução explícita da dependência da ressonância d com o vetor de onda k e a estrutura magnética do íon de transição. A consideração da dependência em k é fundamental, pois a sua ex

clusão leva a um resultado muito parecido com a forma assintótica, conforme Jena e Geldart.

Os efeitos pré-assintóticos sobre a solução assintótica consistem, conforme este trabalho, basicamente numa correção de fase $\eta(r) = \frac{C}{k_F r}$, no co-seno da função oscilação da densidade de spin, onde C é uma constante numérica. A curva, obtida por Jena e Geldart para uma impureza magnética de transição, coincide com a RKKY para distâncias grandes, mas difere consideravelmente para distâncias pequenas. Ela apresenta oposição de fase para distâncias de primeiros vizinhos, ver Figura 4.

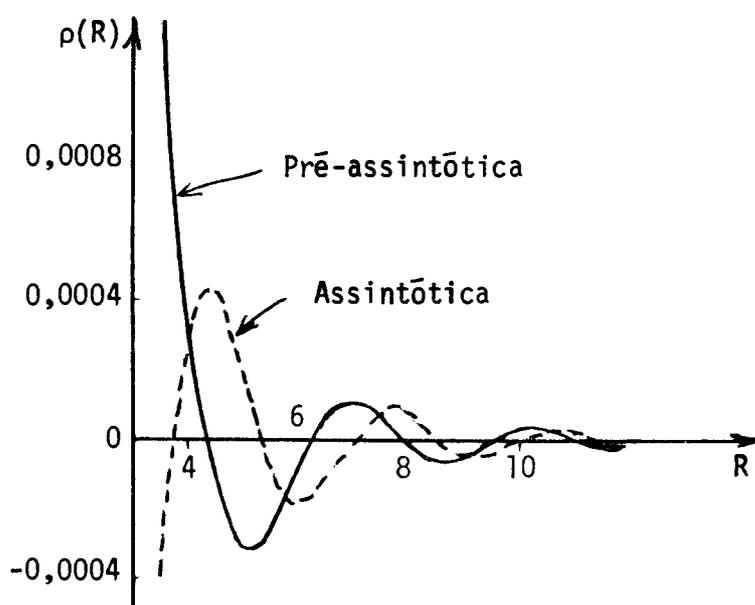


Figura 4 - Curvas para a densidade de spin, assintótica e pré-assintótica por Jena e Geldart.

I.A.Campbell e A.Blandin introduziram uma correção de fase conveniente na expressão para os CHM, em vista dos resultados experimentais recentes obtidos por Le Dang Khoi et alii^(11,29). Este trabalho foi visto como uma confirmação experimental da fun

ção pré-assintótica para a polarização dos elétrons de condução de Jena e Geldart. No trabalho da referência (11), foram usadas as técnicas da Ressonância Magnética Nuclear e a da Difração de Nêutrons combinadas, o que permitiu a determinação experimental da polarização dos elétrons de condução $p(r)$ e do acoplamento $J(R)$ entre dois átomos de Mn através dos CHM. Medidas de CHM foram feitas no núcleo de Mn ocupando sítios do próprio Mn e sítios Z(Sn) nas ligas de Heusler Pd_2MnSn e Ni_2MnSn . O resultado foi CHM positivos para o Mn nos sítios do Sn e negativos, mas aproximadamente de mesmo valor, para o Mn nos sítios regulares do Mn. Como o CHM sobre o Mn é dominado pela polarização interna da qual resulta CHM negativo, estes resultados mostram que o acoplamento é ferromagnético para o Mn no sítio do Mn e antiferromagnético para o Mn no sítio do Sn. Da dependência com a temperatura dos CHM sobre o Mn foram determinadas as constantes de acoplamento Mn-Mn para 2º e 3º vizinhos. Os valores obtidos para $J(R)$ concordam com cálculos teóricos de valores pré-assintóticos de Malmström et alii⁽¹²⁾.

Foram medidos, nos trabalhos das referências (11 e 29) também os CHM sobre metais de transição Mn, Nb e V, que não têm cargas de blindagem significativas. Os CHM sobre estes elementos foram considerados como essencialmente proporcionais à polarização dos elétrons de condução s no sítio do átomo prova, multiplicada pela constante de acoplamento hiperfino atômica do mesmo. A partir dos valores dos CHM, observados nos três sítios possíveis, foram calculados os valores da polarização dos elétrons s para 1º, 2º e 3º vizinhos do Mn. Os valores experimentais obtidos concordam qualitativa e quantitativamente com a curva teó

rica pré-assintótica para a polarização de spin calculada por D.J.W.Geldart⁽¹⁾.

II - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

II.1 - Introdução

Como já dissemos no primeiro capítulo, as interações hiperfinas constituem um acesso ideal para o estudo da distribuição de momentos magnéticos ou cargas elétricas, de um ponto de vista microscópico. Existem diversas técnicas experimentais que permitem determinar os efeitos das interações hiperfinas sobre o núcleo e através delas estudar o envoltório do núcleo, desde a própria coroa eletrônica até várias distâncias interatômicas. No Efeito Mössbauer (EM), por exemplo, observa-se a absorção ressonante de radiações gama a partir das quais se pode determinar o deslocamento energético dos subníveis nucleares, causado pela interação do núcleo com campos magnéticos locais ou gradientes de campo elétrico. Na Ressonância Nuclear Quadrupolar ou Magnética (RN), determina-se a frequência de precessão de Larmor do núcleo em torno do eixo de simetria do gradiente de campo elétrico ou dos campos locais magnéticos, devido à interação hiperfina, pela observação da absorção ressonante de radiofrequência adequada. Uma terceira técnica experimental, baseada em efeitos hiperfinos, bem mais sensível, porém, nem por isto a mais precisa, é a Correlação Angular (CA) de radiações gama, emitidas em cascata por isótopos radioativos. Nesta técnica, observa-se diretamente a precessão de Larmor, executada pelo núcleo, devido à interação com campos locais, mesmo para uma pequeníssima quantidade de isótopos, introduzidos na amostra, formando ligas extremamente diluídas.

Todas estas técnicas são microscópicas e permitem fazer observações em escala subatômica. Nenhuma das três técnicas oferece vantagens generalizadas em relação às outras. Existe entre elas uma certa complementaridade que delimita o campo de pesquisa em regiões onde muitas vezes apenas uma das técnicas é apropriada. A RN caracteriza-se por uma precisão de diversas ordens de grandeza maior do que as outras duas, porém, só se aplica a estados nucleares de vida longa ou estados fundamentais, e tem sérias dificuldades em metais por causa da atenuação do sinal de radiofrequência pelo efeito pelicular. As técnicas do EM e da CA aplicam-se a estados de vida curta (10^{-5} - 10^{-12} seg.), indiferentemente a metais ou não-metals, porém, a CA tem a vantagem, em relação ao EM, de permitir experiências com um número mínimo de núcleos (10^8), o que em muitos casos é essencial. O EM também tem limitação de energias, devido ao rápido decrescimento da seção de choque e da condição "sem recuo", que permite medida até 150 KeV para a energia dos fótons. A CA aplica-se desde 10 KeV até vários MeV. O EM tem problemas de alargamento de linhas e a diminuição do efeito para altas temperaturas, ao passo que a CA aplica-se sem nenhum problema. O EM conta com vantagens quando existem interações magnéticas e elétricas combinadas, pois distingue facilmente os dois efeitos, ao passo que a CA muitas vezes não permite a sua separação. A CA tem mais uma vantagem que nenhuma das outras técnicas oferecem, a de permitir experiências em amostras maiores cujas dimensões são limitadas unicamente pela absorção interna dos fótons.

Nas experiências que relataremos no presente trabalho, usamos a técnica da CA, a qual passaremos a descrever com a

guns detalhes.

II.2 - Correlações Angulares

II.2.1 - Correlações Angulares Direcionais Gama-Gama

Estudos completos e sistemáticos das distribuições angulares de radiações nucleares podem ser encontrados nas referências (13), (14) e (15). Limitamo-nos, aqui, a resumir os aspectos mais essenciais necessários para a interpretação dos nossos dados experimentais.

A distribuição angular da probabilidade de emissão das radiações gama nucleares é dependente do ângulo entre o spin do núcleo e a direção de emissão e, em cada caso específico, depende da multipolaridade da radiação. Devido a efeitos estatísticos de um grande número de núcleos orientados aleatoriamente, esta radiação é isotrópica para uma amostra radioativa com distribuição esfericamente simétrica da atividade.

Existem, porém, muitos núcleos excitados que decaem emitindo dois fótons (raios gama) de energias diferentes, em cascata, passando por um estado intermediário I de meia vida τ_N curta (10^{-5} até 10^{-12} seg.), conforme se mostra na Figura 5.

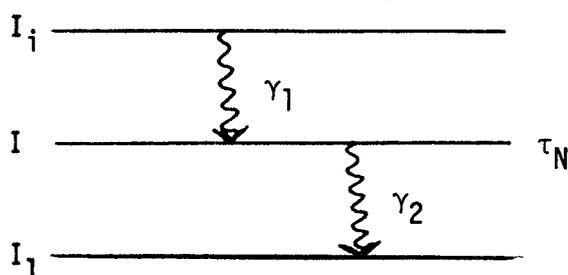


Figura 5 - Esquema típico de decaimento em cascata.

Usando um sistema de dois detectores, um fixo e outro móvel que permita observar seletivamente a emissão do γ_1 , no primeiro, e a emissão do γ_2 , no segundo e além disto, um circuito de coincidências com resolução de tempo τ_R (ver Figura 6), pode-se medir a distribuição da intensidade de γ_2 como função do ângulo entre os detectores.

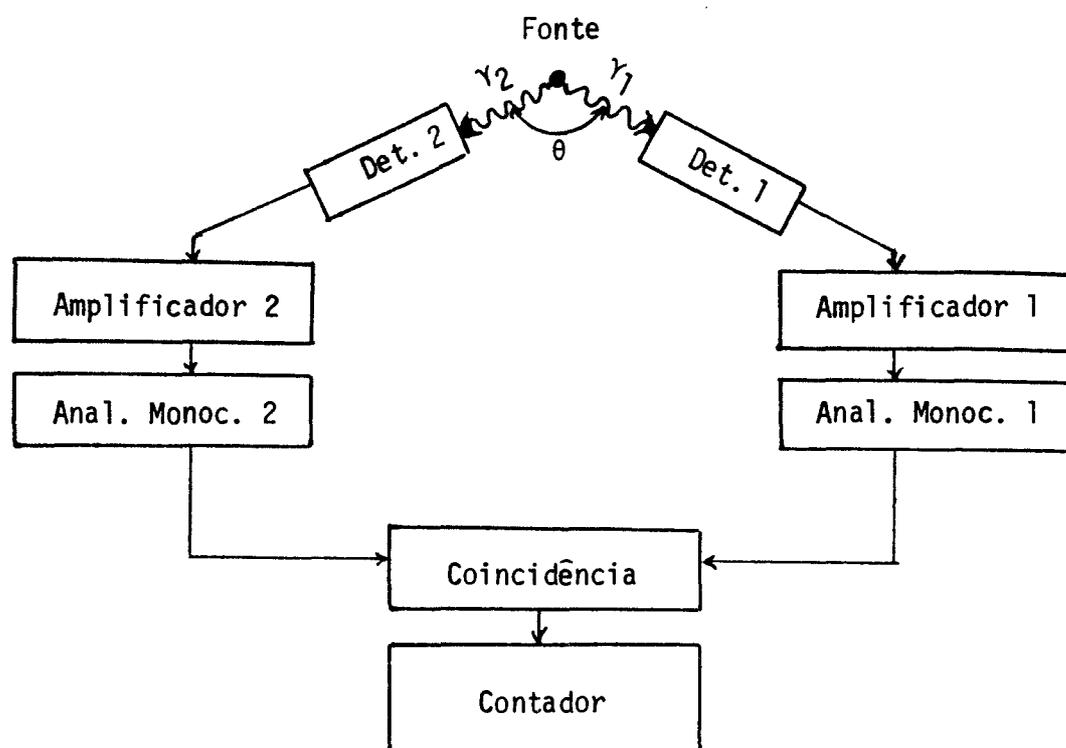


Figura 6 - Esquema básico para experiência de Correlações Angulares Direcionais gama-gama.

Os núcleos que emitem γ_1 para dentro do detector fixo, constituem um conjunto de núcleos orientados. Por isso a distribuição angular do 2º gama (γ_2), emitido pelos mesmos núcleos, deve ser anisotrópica. A condição, para que γ_1 e γ_2 coincidentes sejam do mesmo núcleo, pelo menos em grande parte, é de que τ_N

e τ_R sejam muito menores do que o intervalo de tempo típico entre dois decaimentos sucessivos de núcleos da fonte. Isto limita essencialmente a intensidade da fonte. Com esta técnica elementar consegue-se determinar a multipolaridade do gama emitido e os spins dos níveis.

A função teórica que descreve a distribuição angular da probabilidade de emissão do γ_2 em relação ao γ_1 , pode ser derivada mediante o uso de operadores de momentum angular e álgebra de Racah. Se admitirmos que durante o estado intermediário I, nenhuma perturbação age sobre o núcleo, o tempo de correlação entre os dois gamas será infinito e a função correlação angular direcional γ - γ será dada por:

$$W(\theta) = \sum_{k_{\text{par}}} A_{kk} P_k(\cos\theta) \quad (33)$$

onde $k_{\text{par}} = 0, 2, 4, \dots$ e A_{kk} são coeficientes que dependem dos spins dos níveis e das multipolaridades das radiações e $P_k(\cos\theta)$ são os polinômios de Legendre. Esta mesma função também pode ser representada por:

$$W(\theta) = 1 + \sum_{k_{\text{par}}=2}^{k_{\text{max}}} b_k \cos(k\theta) \quad (34)$$

onde b_k são coeficientes relacionados aos A_{kk} . Na prática, em geral, $k_{\text{max}} = 4$.

II.2.2 - Correlação Angular Diferencial

Se dispusermos de um circuito eletrônico que, além de

informar sobre as coincidências, ainda fornece o atraso do γ_2 em relação ao γ_1 , então será possível medir a dependência temporal da probabilidade de emissão do γ_2 em relação ao γ_1 . A função teórica que descreve a dependência angular e temporal do γ_2 em relação ao γ_1 , recebe o nome de correlação angular diferencial (temporal) e é expressa por:

$$W(\theta, t) = \sum_{k_{\text{par}}=0}^{k_{\text{max}}} A_{kk} P_k(\cos\theta) e^{-t/\tau_N} \quad (35)$$

Na Figura 7 mostramos o esquema de um sistema experimental básico, para medir a dependência temporal da correlação angular:

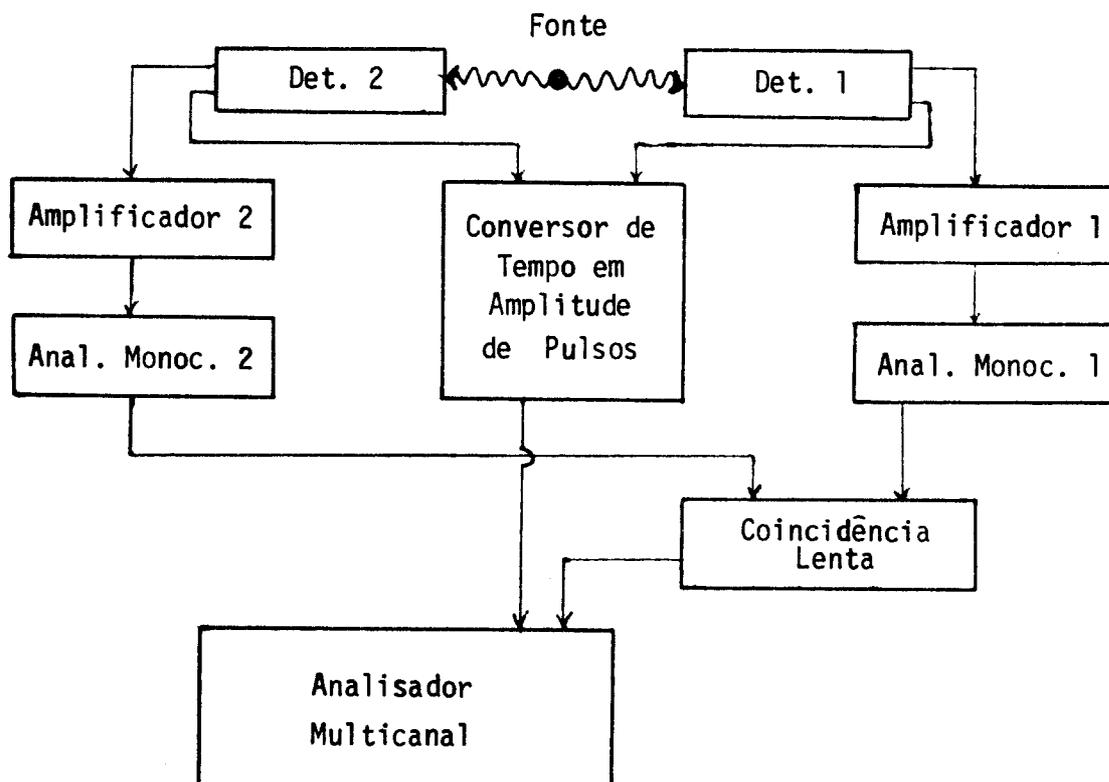


Figura 7 - Esquema em blocos de um sistema experimental para medir correlações angulares diferenciais.

Este método de medida denomina-se de Correlação Angular Diferencial. Para realizar medidas diferenciais é necessário, na prática, que a resolução em tempo τ_R do sistema experimental seja menor do que a vida média τ_N do estado intermediário.

II.3 - Correlação Angular Diferencial Perturbada

Se durante a permanência no estado intermediário I, o núcleo sofre interações, a correlação angular diferencial é alterada e aparece modulada por uma função dependente do tempo, além do decaimento exponencial.

As interações do núcleo com campos extranucleares podem ser magnéticas ou elétricas, estáticas ou dependentes do tempo. As interações magnéticas dependem de $\langle \vec{\mu} \cdot \vec{H}_{ef} \rangle$, onde $\vec{\mu}$ é o momento magnético do núcleo e H_{ef} é o campo magnético efetivo. As interações elétricas dependem de $\langle Q \cdot \nabla \vec{E} \rangle$, onde Q é o momento quadrupolar do núcleo e $\nabla \vec{E}$ é o tensor de campo elétrico. Se os campos extranucleares forem dependentes do tempo, poderão, durante a permanência do núcleo no estado I, provocar transições entre os subníveis do estado intermediário I, causando a destruição da correlação angular direcional entre os fótons γ_1 e γ_2 . Pode-se, neste caso, estudar as variações da anisotropia como função do tempo, ou seja, a relaxação nuclear.

A técnica da correlação angular diferencial permite, através da análise de Fourier, a separação de componentes quando houver mais do que uma frequência e se aplica usualmente nu

ma faixa de frequências tais que o período T da função moduladora seja menor do que τ_N e maior do que τ_R . Em alguns casos, permite a observação direta de muitos períodos completos de oscilação, o que aumenta grandemente a precisão da frequência medida. Também é possível, quando existem efeitos de relaxação, separá-los dos efeitos de campos estáticos. Uma vez que não há necessidade de medir a correlação angular propriamente dita para determinar a frequência, esta não é afetada pelos efeitos independentes do tempo, como pequenos erros de centragem, pequenas assimetrias da fonte e espalhamentos preferenciais. Quando os momentos magnético e ou quadrupolar do núcleo são conhecidos, a correlação angular perturbada diferencial se constitui num método de grande capacidade no estudo das interações hiperfinas.

II.3.1 - Perturbações Magnéticas Estáticas

No caso de um campo magnético estático normal ao plano dos detectores, a frequência de precessão de Larmor será dada por:

$$\omega_L = - \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{H}_{ef}}{I\hbar} = - g\mu_N \frac{H_{ef}}{\hbar} = 4,79 \cdot 10^3 g H_{ef} \quad (36)$$

onde g é o fator g nuclear, I é o spin do estado intermediário e μ_N é o magneton nuclear. Medindo ω_L em campo H_{ef} conhecido, podemos determinar o momento magnético nuclear. Se o momento magnético do núcleo, no estado intermediário for conhecido, podemos usá-lo como corpo de prova para estudar os campos hiperfinos magnéticos em materiais magnéticos, incorporando-o na estru

tura cristalina dos mesmos. A função correlação angular perturbada é expressa, neste caso, por:

$$W(\theta, \pm H, t) = \left\{ 1 + \sum_{k_{\text{par}}=2}^{k_{\text{max}}} b_k \cos [k(\theta \pm \omega_L t)] \right\} e^{-t/\tau_N} \quad (37)$$

ou quando $k_{\text{max}}=2$, por:

$$W(\theta, \pm H, t) = [1 + b_2 \cos(2\theta \pm 2\omega_L t)] e^{-t/\tau_N} \quad (38)$$

Dispondo de um sistema experimental com resolução de tempo τ_R bem menor do que a meia vida $\tau_{1/2}$ do estado nuclear intermediário e menor do que pelo menos a metade do período de precessão, pode-se determinar diretamente a precessão do núcleo, medindo a correlação angular perturbada como função do tempo de atraso (γ_2 em relação ao γ_1). Neste caso, a função correlação angular aparece modulada por uma função dependente do tempo que, no caso de campo magnético estático normal ao plano dos detectores, será uma função tipo co-seno.

Quando se quer obter informação apenas sobre campos hiperfinos magnéticos, existe uma técnica de medida que consiste em medir as intensidades de coincidências como função do tempo, mantendo os detectores num ângulo fixo na posição de máxima derivada angular da função correlação angular $\frac{\partial W(\theta)}{\partial \theta}$ (em muitos casos 135°) e aplicando, na fonte, campo magnético polarizador para cima e para baixo, alternadamente. Como as interações elétricas não são afetadas pelo alinhamento magnético na fonte, estas serão idênticas para os dois sinais de campo polarizador.

As interações magnéticas, ao contrário, são afetadas invertendo o sentido da precessão de Larmor e no caso do ângulo entre os detectores ser 135° , a função moduladora apresentará um defasamento relativo para os dois sinais de campo, de 90° . Extraíndo dos espectros de coincidência como função do tempo $C(135^\circ, \pm H, t)$, assim obtidos, a razão:

$$R(135^\circ, t) = \frac{C(135^\circ, +H, t) - C(135^\circ, -H, t)}{C(135^\circ, +H, t) + C(135^\circ, -H, t)} \quad (39)$$

ou

$$R(135^\circ, t) = -2b_2 \operatorname{sen}(2\omega_L t) \quad (40)$$

onde $2b_2$ são as amplitudes da função moduladora. Os efeitos das interações elétricas cancelam-se totalmente no numerador da equação (39) mas permanecem no denominador onde o seu efeito de modulação da razão $R(\theta, t)$ é proporcional à anisotropia. Ajustando uma função teórica tipo senoidal sobre os pontos experimentais da razão $R(135^\circ, t)$ obtemos o valor da frequência $2\omega_L$ e a amplitude $2b_2$.

Quando existe mais do que uma frequência, deve-se ajustar simultaneamente funções senoidais com frequências $2\omega_{L\alpha}$ e amplitudes A_α diferentes do tipo:

$$f(t) = \sum_{\alpha=1}^n A_\alpha \operatorname{sen}(2\omega_{L\alpha} t) \quad (41)$$

Quando o número de frequências é muito grande e distribuído moderadamente em torno de um valor médio, isto se pode ver pela

atenuação da $R(\theta, t)$ em função do tempo, então é necessário ajustar também a distribuição de frequências. Se a distribuição de frequências for gaussiana, podemos ajustar aos pontos experimentais de $R(t)$ a função teórica:

$$G(t) = 2b_2 \sum_n \sigma_n e^{-\frac{1}{2}(\omega_n \delta t)^2} \text{sen}(\omega_n t) \quad (42)$$

com convolução de frequências gaussiana, onde $\omega_n = 2\omega_{Ln}$, σ_n representa o peso da n -ésima função e δ é o parâmetro da distribuição. Se a distribuição for lorentziana, ajustamos a função teórica:

$$G(t) = 2b_2 \sum_n \sigma_n e^{-\delta\omega_n t} \text{sen}(\omega_n t) \quad (43)$$

com convolução de frequências lorentziana.

Na presença de dois campos magnéticos, ou seja, duas frequências puras, a função $R(t)$ apresenta batimentos, ao passo que na presença de distribuições da intensidade de campos e, conseqüentemente de frequências, a $R(t)$ é atenuada. Pode-se distinguir os batimentos da atenuação pela convolução da $R(t)$ que é co-senoidal no caso de batimentos e exponencial, no caso de distribuição de intensidade de campos.

II.3.2 - Perturbações Elétricas Estáticas

No caso da interação de um núcleo com um tensor de campo elétrico estático, por exemplo a componente V_{zz} do gradiente, a frequência de precessão ω_0 do núcleo, com momento quadrupolar

Q e spin I, será dada por:

$$\omega_Q = \frac{eQ V_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (44)$$

Conhecendo o momento de quadrupolo Q do estado nuclear intermediário, é possível fazer estudos de gradientes de campos elétricos usando tal núcleo como corpo de prova. A função correlação angular, perturbada por gradiente de campo elétrico é expressa por:

$$W(\theta, t) = \sum_{k_{\text{par}}=0}^n A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos\theta) e^{-t/\tau_N} \quad (45)$$

onde os $G_{kk}(t)$ são os fatores de perturbação, dos quais, em muitos casos apenas $G_{22}(t)$ é importante. De um modo geral, o fator de perturbação é uma função moduladora com a forma:

$$G_{22}(t) = \sum_{n=0}^3 \sigma_{2n} \cos(n\omega_0 t) \quad (46)$$

onde σ_{2n} são coeficientes dependentes de spin e das multipolaridades das radiações. A frequência média ω_0 , observada neste caso, tem a seguinte relação com a frequência quadrupolar ω_Q :

$$\omega_Q = \frac{3\pi}{10} \omega_0 \quad (47)$$

Dependendo da informação desejada, pode-se optar por diferentes técnicas na medida da correlação angular perturbada diferencial. Quando apenas o fator de perturbação $G_{22}(t)$ é im

portante, mede-se normalmente, a intensidade de coincidências $C(\theta, t)$ para $\theta = 90^\circ$ e 180° e extrai-se a razão:

$$\epsilon(t) = 2 \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + C(90^\circ, t)} = A_{22}G_{22}(t) \quad (48)$$

A partir dos pontos experimentais de $\epsilon(t)$, calcula-se as frequências, a anisotropia e as amplitudes ou se obtêm estes parâmetros, ajustando a função $A_{22}G_{22}(t)$ por computador, onde

$$G_{22}(t) = \sum_{n=0}^3 \sigma_{2n} \cos(n\omega_0 t) \quad \text{com } n = 0, 1, 2 \text{ e } 3. \quad (49)$$

Na prática, em muitos casos, o fator de perturbação não é devido apenas a uma única interação mas diferentes grupos de núcleos sentem gradientes de campo elétrico diferentes ou todos os núcleos sentem gradientes de campo elétrico combinados com campos magnéticos. No caso de interações elétricas e magnéticas combinadas, há sempre a possibilidade de elevar a temperatura acima do ponto Curie do material e medir apenas interações elétricas.

II.4 - Descrição dos Equipamentos

II.4.1 - Espectrômetro de Correlação Angular

O sistema de detecção, processamento de pulsos e acumulação de dados está descrito em blocos no diagrama da Figura 8.

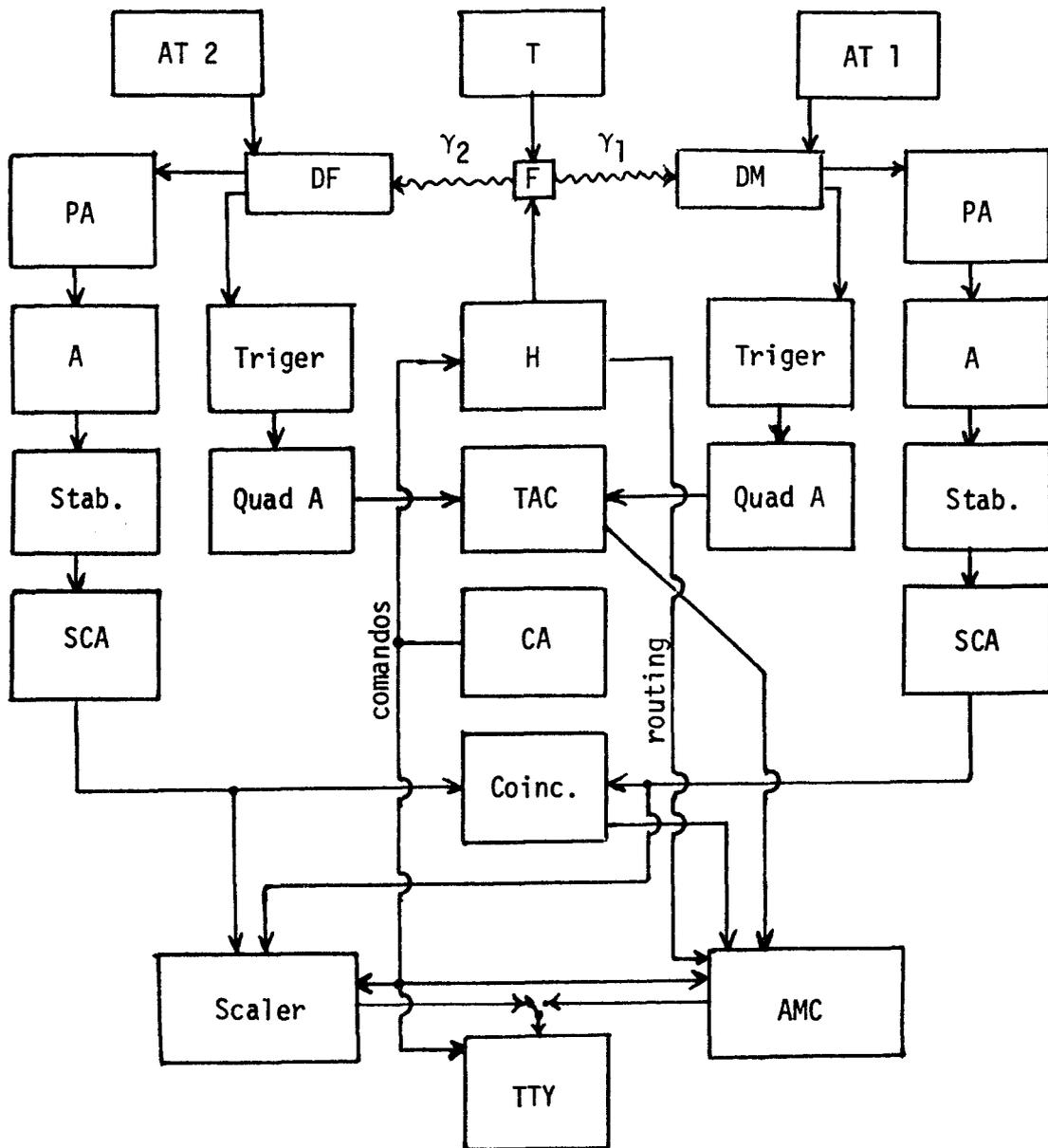


Figura 8.

SIMBOLOGIA:

F = Fonte radioativa
 DM = Detector móvel
 DF = Detector fixo
 AT = Alta Tensão
 PA = Pré-amplificador
 A = Amplificador
 Stab. = Estabilizador de pico
 SCA = Analisador monocanal
 Coinc. = Coincidência lenta

Scaler = Contador de 4 canais
 AMC = Analisador Multicanal
 TTY = Teletipo
 Quad A = Amplificador especial quadrupolo
 Triger = Discriminador de pulsos rápidos
 TAC = Conversor de tempo em amplitude
 T = Controle de temperatura
 H = Campo magnético polarizador
 CA = Comando automático

Cada detector consiste em um cristal de NaI dopado com Tl, uma fotomultiplicadora RCA 8575 e um divisor de alta-tensão para 3KV, com saídas de sinal de dinodo e do fotoanodo. O sinal de dinodo (lento) tem boa resolução em energia e, é processado no sistema lento, que se compõe de cada lado de um prē-amplificador, um amplificador que transforma pulsos monopolares (positivos ou negativos) em bipolares com "zero cross over", um estabilizador de pico e um analisador diferencial monocanal que converte os pulsos analógicos em pulsos lógicos. As saídas dos dois analisadores com janelas de energia ajustadas cada uma sobre um dos gamas da cascata, são ligados simultaneamente a dois contadores de pulsos e a um circuito de coincidências. A saída do circuito de coincidências é usada como porteiro (gate) do analisador multicanal. Tais pulsos de coincidências têm condição de energia.

Os sinais de fotoanodo que têm boa resolução em tempo e não em energia, são processados pelo sistema rāpido que consiste, de cada lado, de um amplificador especial "Quad A" e um "Triger" que converte os pulsos analógicos rāpidos em sinais lōgicos e permite discriminar pulsos indesejāveis (ruídos). As saídas de sinais lógicos de cada Triger são ligadas a um conversor de tempo em amplitude (TAC) circuito, que converte os intervalos de tempo entre pares de pulsos em amplitude de pulso de saída. As propriedades funcionais do TAC assemelham-se às do circuito de coincidências mas, além de informar sobre coincidências entre pares de pulsos, ele informa também sobre o lapso de tempo entre os mesmos através da amplitude dos pulsos de saída.

A saída de pulsos do TAC é ligada a um analisador multi

ticanal (Ortec de 1024 canais). A contagem e análise destes pulsos é condicionada à presença simultânea no porteiro (gate) de pulsos provindos do circuito de coincidências do sistema lento e acumulado em seções de memória endereçados por "routing" (chaveamento automático da seção de memória pelo sinal do campo magnético aplicado à fonte). A resolução em tempo do espectrômetro foi da ordem de 1,5 ns para os gamas de aniquilação de pósitrons do ^{22}Na . A coleta de dados foi feita com impressora teletipo. Durante o curso de uma medida, o sistema opera automaticamente por meio de dois "timers" efetuando periodicamente a impressão dos dados, mudando a posição do detector móvel ou invertendo o campo magnético polarizador, fazendo o "routing" de seções da memória do multicanal, etc.

II.4.2 - Sistemas de Controle de Temperatura e Campo Magnético Polarizador

A maioria das medidas envolvidas no presente trabalho não foram realizadas na temperatura ambiente, mas sim, na do nitrogênio líquido, ou também, em altas temperaturas. Para as medidas à baixa temperatura, foi utilizado um dispositivo que consiste em uma barra de cobre (bom condutor térmico), centrada em um tubo de alto-vácuo por isolantes térmicos onde uma das extremidades fica imersa em N_2 líquido e na outra extremidade, contendo um sensor térmico se aloja a amostra. Tanto o cabeçote de cobre que abriga a amostra, como a extremidade do tubo de vácuo, em pirex, devem estar amoldados para se ajustar entre os pólos de um eletroímã.

O sistema de altas temperaturas consiste em uma câmara de alto-vácuo, cujas paredes são dois tubos equiaxiais, um interno menor e outro externo. Dentro do tubo interno, em aço inox e à pressão atmosférica, existe uma resistência elétrica aquecedora, através da qual se pode controlar a temperatura da amostra. A amostra fica no interior da câmara de vácuo, alojada num cabeçote de cobre rosqueado sobre o tubo interno e possuindo um sensor térmico. O controle de temperatura é feito através de uma fonte de corrente, cuja potência de saída é controlada com duplo sentido, a partir da tensão de erro do sensor térmico da câmara em relação a uma tensão de referência. Uma descrição detalhada deste sistema de controle de temperatura pode ser encontrada na referência (16).

O campo magnético polarizador foi produzido por meio de um eletroímã blindado, cujo sentido é chaveado na corrente de alimentação pelo sistema de comando geral do espectrômetro (timers) sendo, neste caso, o sinal de "routing" do multicanal tomado diretamente dos "relais" de chaveamento da corrente.

II.5 - Difração de Raios-X

A técnica da difração de raios-X é usada principalmente para determinar o parâmetro de rede cristalina, a estrutura cristalina de sólidos em geral, o grau de ordenação de ligas (binárias, ternárias, etc.) e a orientação de monocristais. Limitamo-nos à descrição de alguns detalhes característicos para ligas de Heusler. As ligas de Heusler, conforme já foi mostrado,

são ligas ternárias, de composição química X_2YZ e têm estrutura L_{21} do Strukturbericht, que corresponde a quatro redes cúbicas de faces centradas as quais se interpenetram. As quatro redes cúbicas de faces centradas são normalmente enumeradas por A, B, C e D. As redes A e C são ocupadas por átomos X, enquanto a rede B é ocupada por Y (Mn) e a D, por átomos Z (elementos sp). Esta estrutura fica um pouco mais visual se considerarmos que ela é basicamente uma rede cúbica simples de átomos X, onde, porém, os centros dos cubos são ocupados alternadamente por átomos Y (Mn) e átomos Z (sp), ver Figura 1.

Redes cúbicas de faces centradas apresentam as linhas de difração de raios-X cujos índices de Miller são todos ímpares ou todos pares, ou seja, (111), (200), (220), (311), (222), (400), etc. Da posição angular das linhas, pode-se determinar o parâmetro de rede e o tipo de rede cristalina. Das intensidades relativas das linhas de difração, determina-se a disposição dos átomos. As intensidades teóricas I_{hkl} são dadas aproximadamente por:

$$I_{hkl} = \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2\theta \cos\theta} \right) p |F_{hkl}|^2 \quad (50)$$

onde o fator entre parênteses é o fator de Lorentz e polarização, p é o fator de multiplicidade e F_{hkl} são os fatores de estrutura.

Para as ligas de Heusler ordenadas, os fatores de estrutura para as três primeiras linhas são:

$$\begin{aligned}
 F(111) &= \left| 4 \left[(f_{XA} - f_{XC})^2 + (f_{YB} - f_{ZD})^2 \right]^{1/2} \right| \\
 F(200) &= \left| 4 \left[f_{XA} + f_{XC} - f_{YB} - f_{ZD} \right] \right| \\
 F(220) &= \left| 4 \left[f_{XA} + f_{XC} + f_{YB} + f_{ZD} \right] \right|
 \end{aligned} \tag{51}$$

onde f_{XA} , f_{XC} , f_{YB} , f_{ZD} são os fatores de espalhamento atômicos, respectivamente, dos átomos X nos sítios A e C, dos átomos Y nos sítios B e dos átomos Z nos sítios D. A intensidade da linha (111) experimental, comparada com o valor teórico, contém informação sobre o grau de ordem entre átomos de Y e Z. Ela terá intensidade nula para o caso de ocupação aleatória dos sítios B e D por átomos Y e Z. A intensidade da linha (200), comparada com o valor teórico, informa sobre o grau de ordem entre átomos X e o conjunto Y e Z. A intensidade da linha (220) independe da ordem e serve como referência para intensidades.

III - ESTUDOS EXPERIMENTAIS DE CAMPOS HIPERFINOS MAGNÉTICOS EM LIGAS DE HEUSLER

III.1 - Medidas de Campos Hiperfinos Magnéticos no ^{111}Cd como Impureza nas Ligas $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ e $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1-y}\text{Sb}_y$

III.1.1 - Introdução

Os compostos intermetálicos com a composição química Pd_2MnZ , onde $Z = \text{In, Sn ou Sb}$ ou misturas destes, têm a estrutura ordenada L_{21} e, dependendo do elemento Z , são ferromagnéticos ou antiferromagnéticos. Estas ligas estoiquiométricas vêm sendo estudadas há algum tempo, ver por exemplo, P.J.Webster and R.S.Tebble⁽²¹⁾. Elas apresentam estruturas cristalográficas e magnéticas bem definidas. A liga de Pd_2MnIn é antiferromagnética, ao passo que as de Pd_2MnSn e Pd_2MnSb são ferromagnéticas.

Recentemente, P.J.Webster and M.R.I.Ramadan⁽¹⁷⁾ publicaram um estudo de magnetização, susceptibilidade magnética, difração de raios-X e de nêutrons nas duas séries de ligas $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ e $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, onde x e y variam entre 0 e 1 de décimo em décimo. Estes estudos mostraram que a estrutura cristalina das duas séries de ligas é Heusler, aparecendo uma pequena mistura de fase B_2 (desordem Mn-In) até 20% nas altas concentrações de In. O parâmetro de rede mantém-se constante dentro de 0,7% para todas as composições. O momento magnético sobre o Mn também permanece aproximadamente constante ($4,3 \pm 0,1 \mu_B$). As ligas $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ são antiferromagnéticas para $x < 0,5$. Entre $x = 0,5$ e $0,9$ existe a presença simultânea da fase antiferromagnética e ferromagnética, e finalmente, para $x > 0,9$ são ferromagnéticas. As ligas

$\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ são todas ferromagnéticas. Ao longo destas séries de ligas o número de elétrons varia de duas unidades. Na Figura 9 reproduzimos o diagrama de fases magnéticas, obtido pelos autores da referência (17).

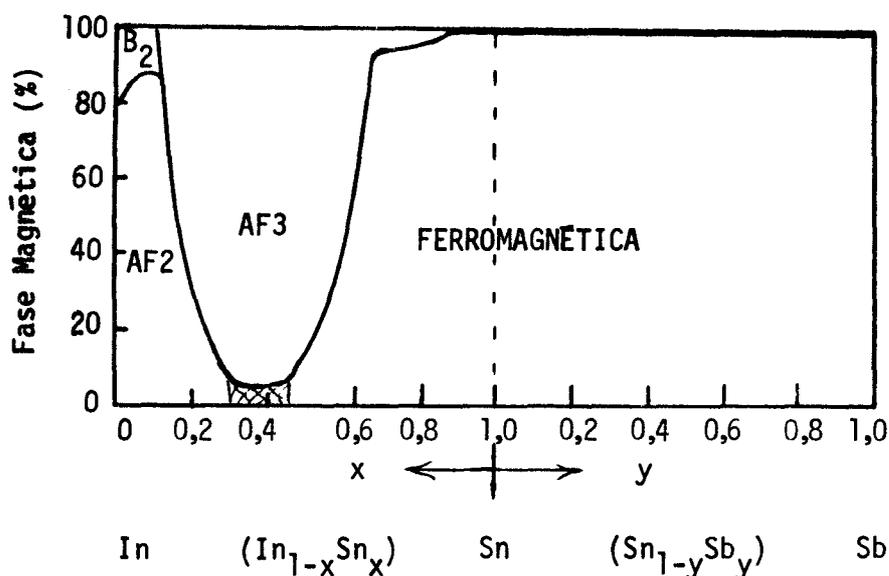


Figura 9 - Diagrama de fases magnéticas das séries de ligas $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ e $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1-y}\text{Sb}_y$.

Na mesma época em que a referência (17) apareceu, foram publicados por D.C.Price et alii⁽¹⁸⁾ medidas de CHM sobre Sn e Sb como função da composição x e y. O comportamento destes CHM é interessante, pois varia no Sn de -37 kOe até +200 kOe e, no Sb, de +200 kOe até +600 kOe.

Numa tentativa de conseguir um entendimento melhor do comportamento dos CHM como função de x e y e, possivelmente, a sua interpretação teórica, é de importância a obtenção de dados experimentais para uma faixa mais ampla de elementos s-p, espe

cialmente para os elementos do início da série s-p.

Descreveremos, a seguir, as medidas de CHM sobre o Cd como impureza no sítio Z das séries de ligas $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ e $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ para $0 \leq x \leq 1$ e $0 \leq y \leq 1$. Nestas medidas, foi utilizada a técnica da Correlação Angular Diferencial Perturbada mediante a cascata γ - γ de 173-247 keV no ^{111}Cd .

III.1.2 - Procedimentos Experimentais

As ligas de Heusler $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ e $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, contendo ^{111}In , foram preparadas usando a mesma técnica da referência (17). O ^{111}In foi obtido pela reação $^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n)^{111}\text{In}$ a 28 MeV com posterior extração química do ^{111}In livre de portadores. O ^{111}In decai para o ^{111}Cd por captura de elétron. Na Figura 10 representamos o esquema de decaimento do ^{111}In .

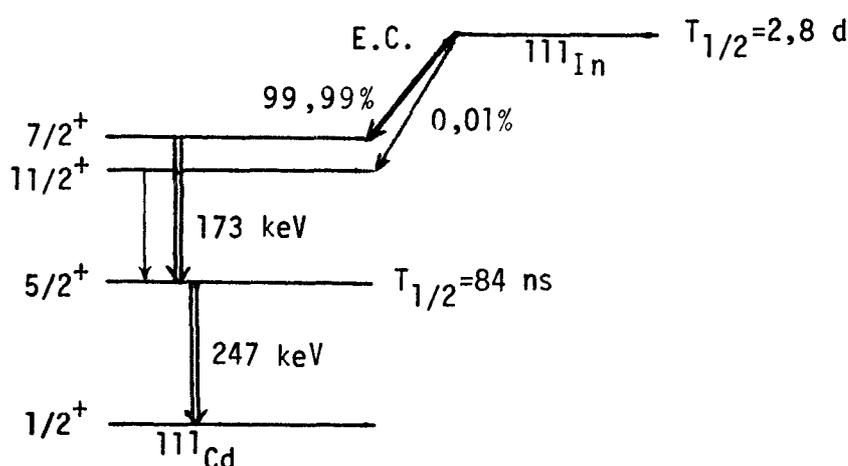


Figura 10 - Esquema de decaimento gama do ^{111}Cd .

Os metais de alta pureza (99,99%) em pó ou limalhas, constituintes das ligas, foram compactados a altas pressões, jun

tamente com a atividade de ^{111}In puro, eletrodepositada sobre uma folhinha de Sn ou In. A estequiometria dos metais constituintes era ajustada, inicialmente, até uma precisão de décimos de mg. As pastilhas de aproximadamente 1 grama, resultantes da prensagem, eram fundidas em forno de indução sob atmosfera de argônio sem controle instrumental de temperatura, porém, com boa visibilidade da amostra, podendo a fusão ser presenciada nitidamente. As perdas de massa durante a compactação e a fusão foram sempre menores do que 1%. Após a fusão, as amostras eram seladas em tubos de quartzo, contendo argônio (1/4 atm.), tratadas a 800°C durante 1 dia, esfriadas ao ar e depois retiradas do recipiente de quartzo.

A estrutura de amostras foi testada através da difração de raios-X na liga Pd_2MnIn e por meio da medida de frequências quadrupolares na liga $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$. Da difração de raios-X se obteve, para a estrutura e parâmetro de rede, resultados idênticos aos da referência (17). A interação quadrupolar em sistemas cúbicos ordenados deve ser nula e, por isso, serve de teste muito sensível para o grau de ordenação da amostra. Usando a técnica da Correlação Angular Diferencial Perturbada, foi detectada uma frequência quadrupolar de 7 MRad, que corresponde à desordem na 3ª camada de vizinhos, ver Figura 11. Supondo que o ^{111}In substitui Sn ou Sb, este resultado mostra que os átomos de Sn e Sb ocupam desordenadamente os sítios Y da liga de Heusler, o que já era esperado. Para desordem entre átomos primeiros vizinhos do átomo de prova, a frequência quadrupolar esperada, ver referência (19), é da ordem de 100 MRad.

A incorporação da atividade de ^{111}In nas ligas também

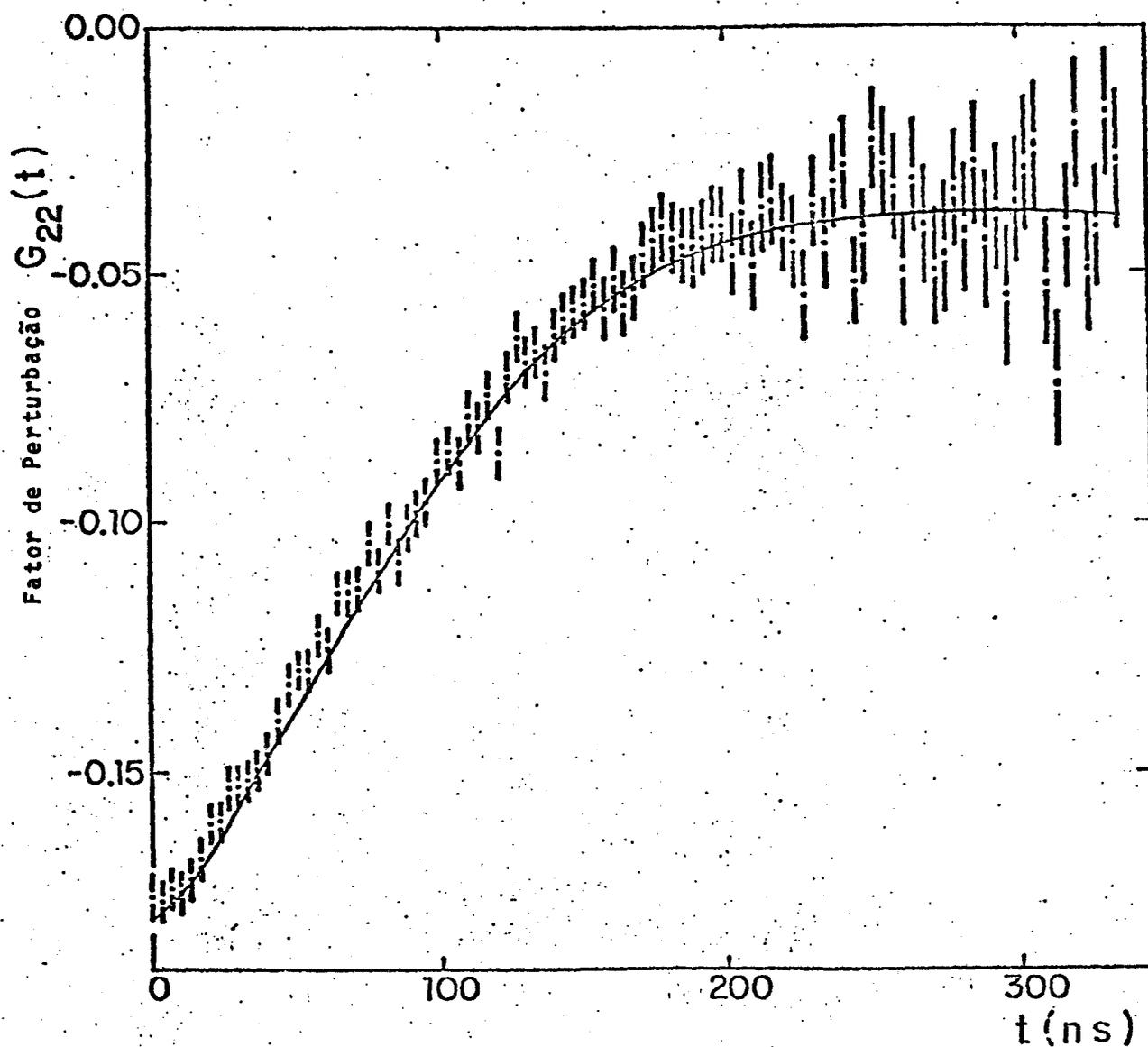


Figura 11 - Fator de Perturbação de quadrupolo elétrico $G_{22}(t)$ como função do tempo para ^{111}Cd na liga $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$. A curva contínua representa um ajuste obtido pelo método de mínimos quadrados.

foi testada, fazendo a limpeza superficial com ácido. Não se observou qualquer acúmulo de atividade na superfície da amostra testada.

Depois de pronta a amostra era colocada na câmara de refrigeração a nitrogênio líquido, descrito na seção II.4.2 e o sistema montado no espectrômetro de Correlações Angulares, de tal modo que a amostra ficava entre os pólos do eletroímã. Após atingida a temperatura de equilíbrio, da ordem de 90°K , fornecida por um termopar encravado no condutor térmico, nas proximidades do alojamento da amostra, eram iniciadas as medidas. Na realização destas medidas, foi feito uso da técnica de Correlação Angular Diferencial Perturbada γ - γ , mediante a cascata de 173-247 KeV do ^{111}Cd , utilizando o sistema experimental, descrito na seção II.4.1. Com os detectores a 135° , foram feitas as contagens de coincidências, como função do intervalo de tempo entre pares de raios gama, invertendo o campo magnético polarizador de 5 kOe, normal ao plano dos detectores, a cada 1000 segundos e acumulando os espectros de tempo, para cada sinal de campo externo, em metades diferentes da memória do analisador multicanal. Destas contagens foi extraída a razão dependente do tempo definida na equação (39) e (40), onde $C(135, \pm H, t)$ representa as contagens para campo polarizador, (+) para cima e (-) para baixo e $2b_2$ é a amplitude das oscilações de $R(t)$, devidas às precessões de Larmor nucleares, cuja frequência foi definida na equação (36).

Foi medido o fator $R(t)$ para o ^{111}Cd em matriz de prata pura, sujeita unicamente a um campo magnético externo (H_{ext}) de 13 kOe com o fim de determinar o sinal dos Campos Hiperfinos

sobre o núcleo do ^{111}Cd nas ligas de Heusler. Foi medida uma amostra Pd_2MnIn na região antiferromagnética, três amostras ($x = 0,5, 0,6$ e $0,9$) na região onde a fase antiferro e ferromagnética coexistem, e quatro amostras da região ferromagnética ($x = 1, y = 0,5, 0,9$ e 1). Os valores para a frequência $\omega = 2\omega_L$ (MHz), para a distribuição de frequências $\delta(\%)$ e para a amplitude $2b_2(\%)$ foram obtidos pelo ajuste à razão $R(t)$ experimental da função teórica expressa na equação (42), a qual representa uma superposição de frequências ω_n de peso σ_n com distribuição de frequências gaussiana. Foram feitos ajustes também com distribuição lorentziana de frequências, que deram resultados melhores do que aqueles com distribuição gaussiana, em termos de desvio quadrático médio, somente nos casos de distribuição de frequências muito grandes.

III.1.3 - Resultados Experimentais

Alguns dos espectros de $R(t)$ mostram atenuações significativas, revelando que há distribuições na intensidade dos CHM. Na Figura 12 representamos os espectros experimentais de $R(t)$ para ^{111}Cd em H_{ext} , e para ^{111}Cd na presença de CHM nas ligas de Heusler. Representamos, na mesma figura, por curvas contínuas, a função teórica (equação (42)) ajustada aos diversos espectros experimentais de $R(t)$. Os valores, ajustados para os parâmetros (ω , δ e $2b_2$) da função teórica, são dados na Tabela 1. Na mesma tabela, são mostrados os valores dos CHM (H_{hf}) calculados a partir da expressão da frequência da precessão de Larmor, equação (36) utilizando o momento magnético $\vec{\mu}$ do estado de

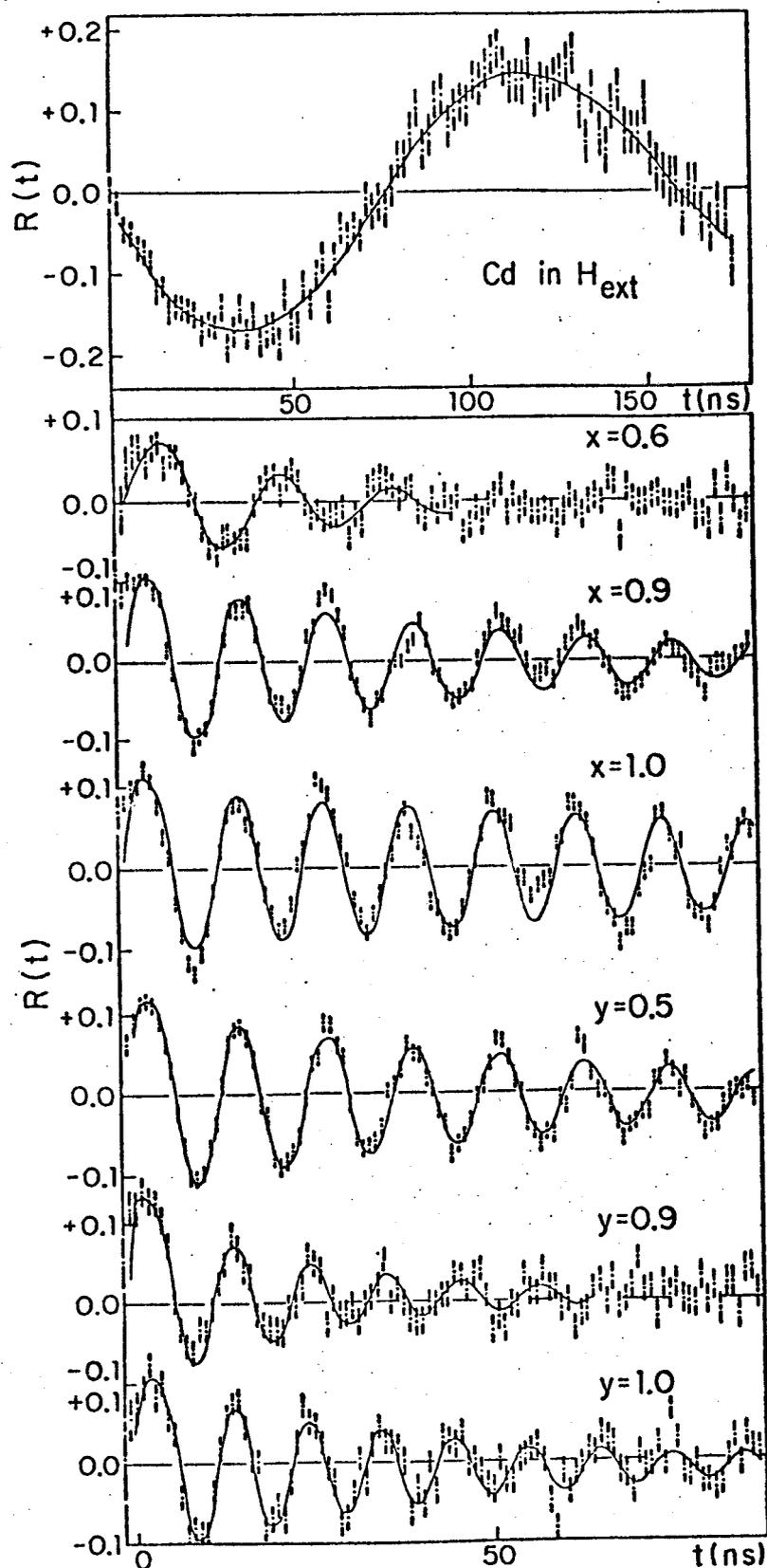


Figura 12 - Razão $R(t)$ como função do tempo para ^{111}Cd em campo magnético externo de 13 kOe e nas ligas ferromagnéticas de Heusler $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ e $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ para vários valores de x e y .

Tabela 1 - Frequências de precessão de Larmor ω , as distribuições de frequências δ e as amplitudes $2b_2$ obtidas por ajuste às curvas de $R(t)$ (90°K). H_{hf} é o campo hiperfino magnético extrapolado para 0°K .

LIGA	ω (MHz)	δ (%)	$2b_2$ (%)	H_{hf} 0°K (kOe)
Pd_2MnIn	0	-	-	-
$\text{Pd}_2\text{MnIn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$	58.3 ± 1.9	20	6.0	-150 ± 5
$\text{Pd}_2\text{MnIn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$	62.8 ± 0.7	10	7.5	-155 ± 2
$\text{Pd}_2\text{MnIn}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}$	82.3 ± 0.3	1	11.0	-199 ± 1
Pd_2MnSn	84.1 ± 0.3	1	11.1	-200 ± 1
$\text{Pd}_2\text{MnSn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$	83.3 ± 0.3	3	12.2	-207 ± 1
$\text{Pd}_2\text{MnSn}_{0.1}\text{Sb}_{0.9}$	94.5 ± 0.6	7	14.8	-236 ± 1
Pd_2MnSb	98.2 ± 0.4	4	11.0	-235 ± 1

247 KeV conhecido (referência (20)), ou seja, $-0,794 \mu_N$:

Para que tenhamos o H_{hf} , devemos corrigir para o campo local, H_{loc} . Da Figura 12 vemos que os campos sentidos pelos núcleos são todos negativos e, por isso, devemos somar aos valores de H_{ef} o campo externo H_{ext} para obtermos corretamente o Campo Hiperfino H_{hf} . Como estes H_{hf} foram obtidos em matrizes diferentes, com temperaturas Curie distintas, não podemos compará-los diretamente. É necessário obter os H_{hf} de tal modo que a influência distinta da temperatura de medida sobre as diferentes amostras desapareça. Isto pode ser conseguido medindo os CHM a zero graus Kelvin, ou extrapolando os valores, obtidos acima de zero, para zero absoluto utilizando algum cálculo justificável. No presente trabalho extrapolamos os dados de H_{hf} , obtidos a $90^\circ K$ para zero absoluto, utilizando as curvas de magnetização experimentais da referência (17). Tal extrapolação se justifica quando o H_{hf} tem um comportamento normal com a temperatura. Nas ligas de Heusler não se conhece até hoje nenhum caso de comportamento anômalo de H_{hf} como função da temperatura. Os valores extrapolados para temperatura zero absoluto que envolvem correções pequenas, em torno de 5%, são mostrados na Tabela 1 sob o símbolo $H_{hf}^{0^\circ K}$.

Nos resultados experimentais da Tabela 1 nota-se que a amplitude $2b_2$ é nula para amostras na fase antiferromagnética, cresce gradativamente na região de transição onde as fases anti ferro e ferromagnéticas coexistem ($x = 0,5 - 0,9$) e é constante nas amostras ferromagnéticas. Na Figura 13, representamos os valores dos H_{hf} e das distribuições de frequências como função de x e y . Nota-se que a distribuição de frequências (distribuição

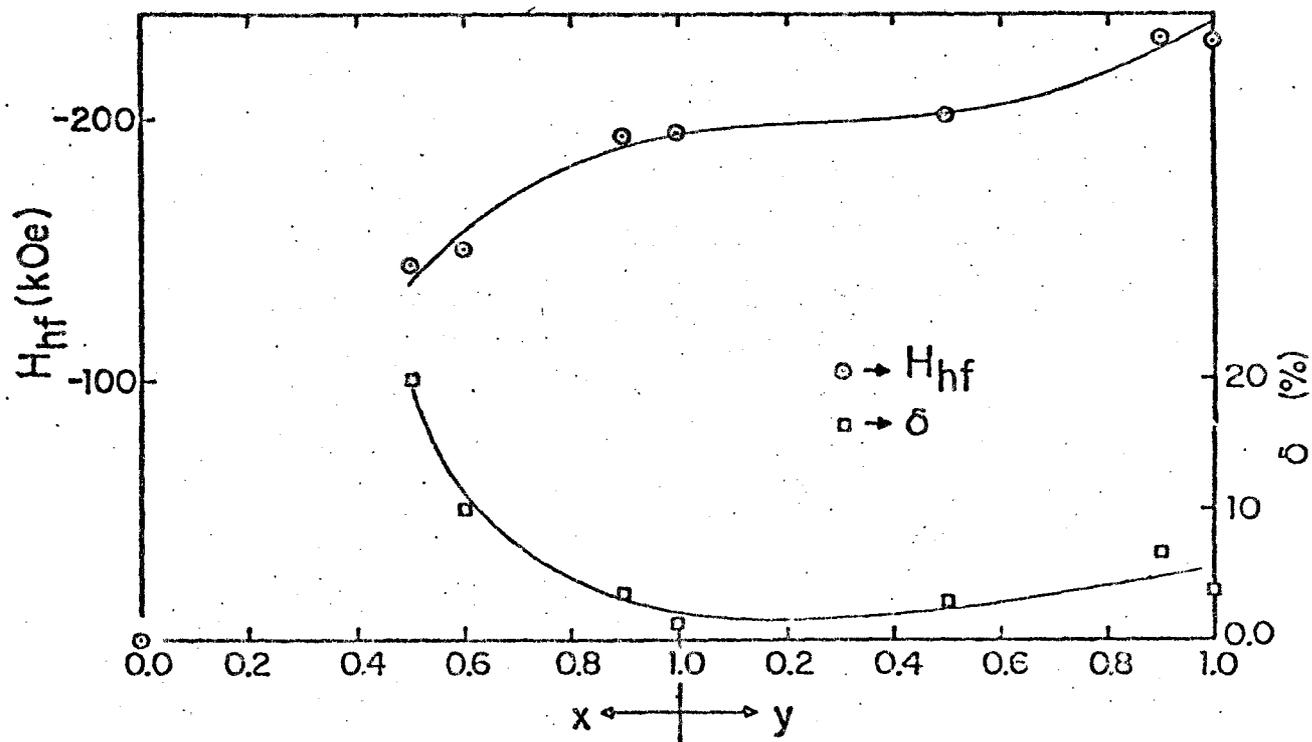


Figura 13 - Campos magnéticos hiperfinos e as respectivas distribuições de freqüências como função de x e y . As curvas contínuas mostram o andamento dos campos e distribuições em função de x e y .

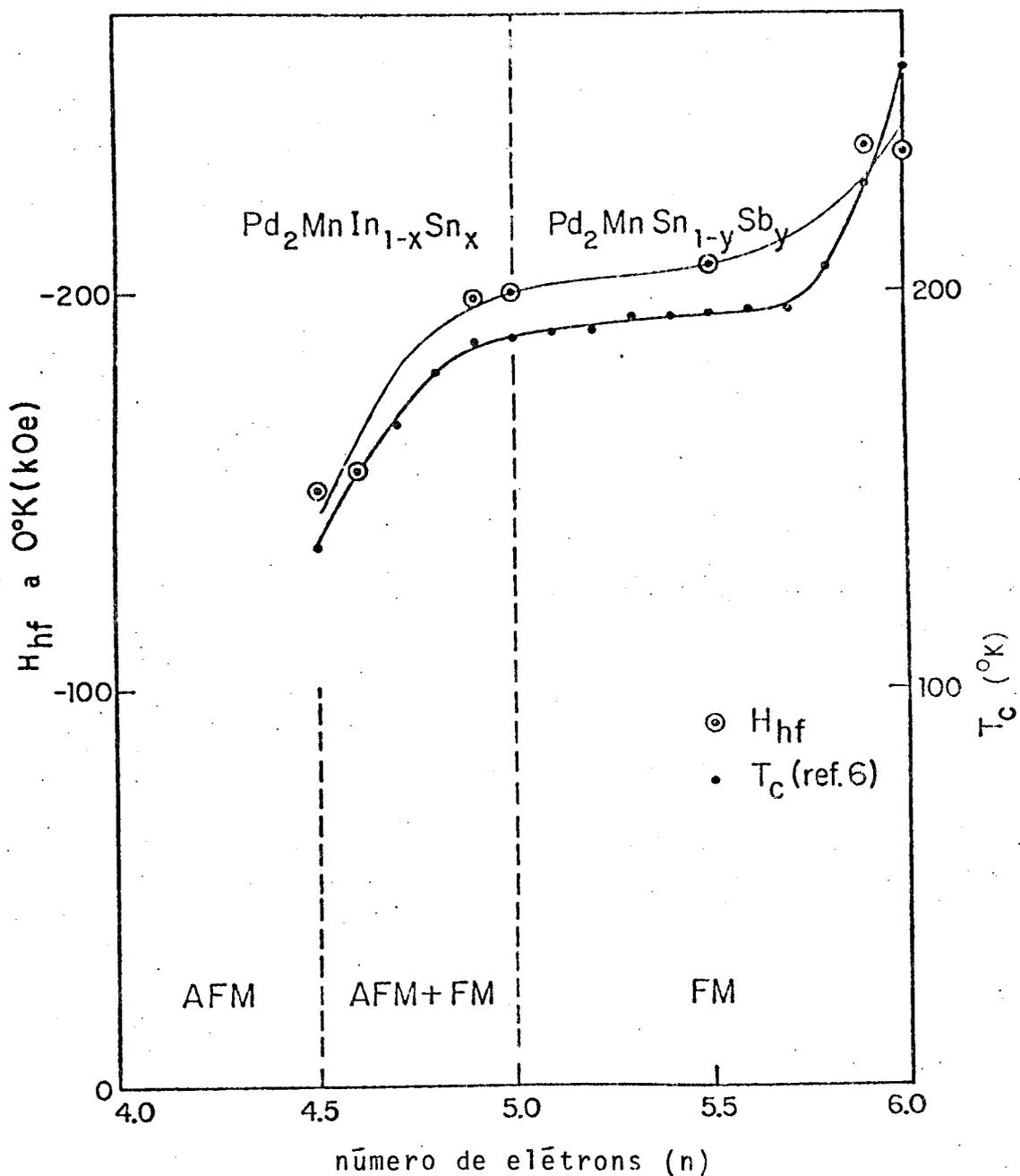


Figura 14 - Campos hiperfinos magnéticos sobre Cd a 0°K e as temperaturas Curie como função da concentração de elétrons (s-p). As curvas contínuas representam o andamento dos campos e das temperaturas Curie.

nas intensidades de H_{hf} é grande (20%) no início da região de transição, decresce rapidamente na medida que x aumenta e se mantém pequena (<5%) nos demais pontos experimentais. O valor de H_{hf} é zero para amostras antiferromagnéticas, cresce rapidamente na região de transição de fases magnéticas, continua crescendo moderadamente no meio da região ferromagnética e, no final, cresce acentuadamente para as ligas ricas em Sb. Este comportamento do valor de H_{hf} acompanha de perto o das temperaturas Curie como função da composição x e y . Na Figura 14, representamos os valores de H_{hf} experimentais juntamente com os valores para as temperaturas Curie da referência (17).

III.1.4 - Discussão dos Resultados

O sinal negativo dos CHM sobre Cd observado nas ligas ferromagnéticas, no presente trabalho, está de acordo com a sistemática para campos sobre impurezas s-p em ligas de Heusler, ver Figura 15.

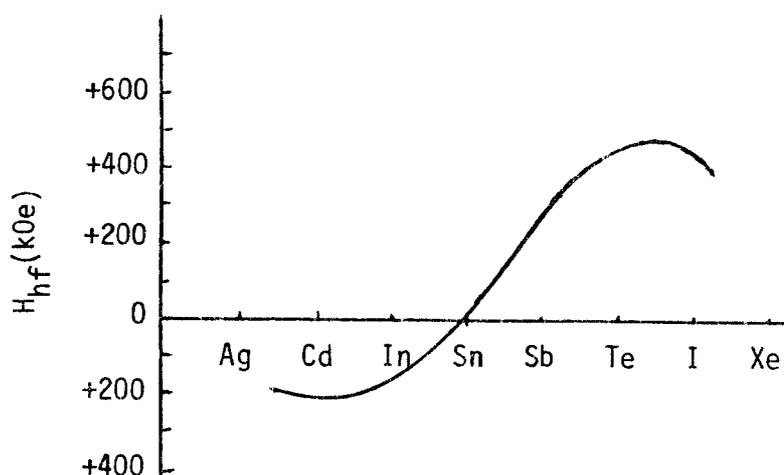


Figura 15 - Sistemática típica de Campos Hiperfinos Magnéticos em ligas de Heusler.

O fato das amplitudes $2b_2$ serem pequenas no início da região de transição, onde começa a aparecer a fase ferromagnética, crescerem na medida em que aumenta a proporção da fase ferromagnética, e serem, finalmente, constantes nas composições ferromagnéticas, é interpretado em termos de variação de população. Na região de transição, parte dos átomos de Cd estão na fase ferromagnética e a outra parte se localiza na fase antiferromagnética. Isto confirma a conclusão, obtida por Webster e Ramadan⁽¹⁷⁾ por meio de difração de raios-X e de nêutrons, de que as duas fases coexistem e não se interpenetram. Como a ordem magnética nas duas fases é diversa, a interpenetração causaria uma destruição mútua. Considerando uma amostra dividida em pequenos domínios, mais ricos em In, e outros, mais ricos em Sn, isto poderia ser a razão da presença das duas fases magnéticas.

A distribuição considerável de frequências (H_{hf}) e a inferioridade dos Campos Hiperfinos na região de transição têm, em parte, origem comum. Na região de transição, uma parte dos átomos de prova ficam localizados próximos às paredes entre domínios ferro e antiferromagnéticos. Se estes domínios forem suficientemente pequenos e, levando em conta que as interações hiperfinas magnéticas em ligas de Heusler são de longo alcance, então os CHM serão afetados pela presença dos domínios antiferromagnéticos, mesmo a várias distâncias interatômicas, a partir das paredes dos domínios, dando origem à distribuição das intensidades e à diminuição dos campos. Há, então, uma espécie de interpenetração dos domínios, através de seus campos de interação, apesar da não interpenetração estrutural. A distribuição das intensidades dos CHM, tanto na região de transição como em toda

a região ferromagnética, pode ter origem também na flutuação da densidade dos elétrons de condução causada pela ocupação aleatória dos sítios Z por In e Sn ou Sn e Sb. Isto significa que temos uma matriz não homogênea cuja constituição oscila aleatoriamente de posição em posição e, conseqüentemente, os potenciais de blindagem dos íons de Cd também flutuam espacialmente. É sabido que os CHM sobre átomos não magnéticos em ligas de Heusler dependem da polarização local e da densidade dos elétrons de condução, próximos à superfície de Fermi, bem como do número de elétrons s-p do átomo prova. Assim a distribuição das intensidades dos CHM é causada pela flutuação espacial da densidade de elétrons de condução e dos potenciais de blindagem. É interessante acrescentar a isto que o CHM, nas ligas que contêm apenas Sn ou apenas Sb, é único. A distribuição na região ferromagnética é bem menor ($\delta < 5\%$) do que na região de transição, indicando que a distribuição causada pela não homogeneidade populacional é bem menor do que a causada pela heterogeneidade de fase magnética na região de transição.

O fato do valor do CHM ser nulo sobre o Cd na liga antiferromagnética Pd_2MnIn confirma que os átomos de Cd ocupam substitucionalmente sítios Z, os quais equidistam dos planos de átomos de Mn com momentos magnéticos opostos. O mesmo não se dá para sítios X que não ficam equidistantes dos planos de Mn. Também nos sítios do Mn (Y) é esperado CHM diferente de zero. Uma prova adicional de que o Cd ocupa apenas sítios Z, nas ligas de Heusler, em questão, foi obtida a partir da baixa frequência quadrupolar de apenas 7 MRad, medida na região paramagnética da liga $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$ a 294°K (a temperatura Curie desta liga é 195°K).

Os gradientes de campo elétrico, gerados por desordem atômica, impurezas ou vacâncias na primeira camada de vizinhos em cristais cúbicos produzem frequências quadrupolares da ordem de 100 MRad no sítio do ^{111}Cd , referência (19). A frequência de apenas 7 MRad deve ser criada pela desordem entre átomos de Sn e Sb na terceira camada de vizinhos. A desordem entre átomos de Sn e Sb ou In e Sn efetivamente existe na liga e foi apontada como uma das causas da distribuição de campos magnéticos. Uma simples comparação com casos de metais cúbicos dopados com impurezas, referência (19), mostra que, para desordem Sn-Sb na 3ª camada de vizinhos, a frequência quadrupolar para o estado de 247 KeV do ^{111}Cd deve ser da ordem de 5 MRad.

Comparando o comportamento dos CHM sobre o Cd, Sn e Sb na liga $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1+y}\text{Sb}_y$, observamos que a variação dos campos, em função de y , é oposta, no Cd (nossos dados experimentais), em relação à variação no Sn e Sb, (dados experimentais da referência (18)). Enquanto no Cd o CHM se mantém negativo e cresce em valor com y crescente de -200 kOe até -236 kOe, no Sn ele começa negativo -37 kOe, inverte o sinal para $y = 0,7$ e cresce até +200 kOe em $y = 1$ e, no Sb, começa em +200 kOe e cresce até +600 kOe. Este comportamento dos CHM como função de y crescentes mostra que ocorre um aumento da amplitude da curva sistemática para CHM, além de um deslocamento de fase negativo (a fase decresce). Este deslocamento de fase é responsável pela inversão do sinal do CHM no Sn e pelo crescimento do CHM bem maior no Sb do que no Cd.

Em termos do modelo de Blandin-Campbell, diríamos que k_F cresceu em função de y , pois aumentou o número de elétrons.

Isto produziria um deslocamento de fase positivo da função (32). Mas o fator de intensidade $\alpha(Z)$, correspondente a cada elemento s-p, deveria crescer também com y , de tal forma que sejam reproduzidos os resultados experimentais. No entanto, veremos, no Capítulo IV, que esta descrição apresenta falhas bastante sérias e que estes resultados experimentais podem ser descritos muito mais fiel e facilmente, considerando k_F decrescentes com y . Discutiremos este ponto juntamente com a interpretação dos nossos dados experimentais da próxima seção no Capítulo IV.

III.2 - Medidas de Campos Hiperfinos Magnéticos no ^{111}Cd como Impureza nas Ligas $\text{Pd}_{1+x}\text{MnSb}$.

III.2.1 - Introdução

A liga Pd_2MnSb foi estudada por P.J.Webster e R.S. Tebble⁽²¹⁾ e P.J.Webster e M.R.I.Ramadan⁽¹⁷⁾. Ela tem a estrutura Heusler L_{2_1} pura, com parâmetro de rede 6.424 \AA e é ferromagnética. O momento magnético de $4,4 \mu_B$ localizado no Mn, a temperatura Curie de 255°K e a magnetização em função da temperatura também foram obtidos nos trabalhos das referências (21) e (17). K.Endo⁽²²⁾ realizou um estudo similar na liga Pd_1MnSb . Esta possui a estrutura C_{1_b} com um parâmetro de rede $6,246 \text{ \AA}$, momento magnético de $3,95 \mu_B$ localizado no Mn e temperatura Curie de 500°K . A estrutura C_{1_b} difere da estrutura L_{2_1} pelo fato de uma das sub-redes cúbicas de face centrada, normalmente ocupada por Pd, estar completamente vazia. Estas vacâncias são provavelmen

te preenchidas uniformemente para composições intermediárias $\text{Pd}_{1+x}\text{MnSb}$ a semelhança do que ocorre nas ligas $\text{Ni}_{1+x}\text{MnSb}$ (23).

L.J.Swartzendruber e B.J.Evans (24) mediram os CHM sobre ^{121}Sb nas ligas $\text{Pd}_{1+x}\text{MnSb}$, utilizando a ressonância Mössbauer e verificaram que, ao contrário do que acontece nas de $\text{Ni}_{1+x}\text{MnSb}$, naquelas a dependência dos CHM com x é forte (veja também referência 25). D.C.Price et alii (18) acrescentaram que os campos sobre ^{121}Sb são todos positivos. W.Walus et alii (26) mediram os valores dos CHM sobre ^{111}Cd em Pd_2MnSb e Pd_1MnSb , encontrando ± 236 e ± 256 kOe, respectivamente. O sinal da primeira liga foi determinado (27) como sendo negativo.

Conforme já foi mencionado, as ligas de Heusler têm a vantagem de se poder localizar átomos de prova em sítios diferentes, a distâncias diferentes dos átomos magnéticos. Não existe, porém, nenhuma técnica simples e direta para determinar o sítio efetivo de impurezas diluídas. No entanto, já está em uso, Le Dang Khoi et alii (11,28,29), uma técnica indireta baseada em desvios de estequiometria até 2% nas matrizes Heusler. Mediante esta técnica, os autores das referências 11, 28 e 29 conseguiram introduzir Al e In nos sítios regulares do Mn, nas ligas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.98}\text{Al}_{1.02}$ e $\text{Pd}_2\text{Mn}_{0.98}\text{Sn}_1\text{In}_{0.02}$, respectivamente. Também conseguiram localizar Mn em excesso até 1% nos sítios do Sn (Z) nas ligas de Heusler $\text{Pd}_2\text{Mn}_{1.01}\text{Sn}_{0.99}$ e $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.01}\text{Sn}_{0.99}$. Nestes estudos foram usadas, combinadas as técnicas de NMR (Ressonância Magnética Nuclear) e difração de nêutrons. Nos trabalhos das referências 11 e 29, ainda são medidos os CHM sobre Pd e Ni nos sítios X, que são negativos. Assim, são obtidos valores para os CHM nos três sítios destas ligas, porém, com átomos de prova dife

rentes. Considerando os CHM como proporcionais à densidade local de spin dos elétrons de condução, a conclusão foi de que para 19 e 29 vizinhos do Mn a polarização dos elétrons de condução é negativa e que, para 39 vizinhos, é positiva. Os valores, obtidos para a polarização de spin, correspondem bastante bem à curva teórica para densidade de spin calculada com efeitos pré-assintóticos por P.Jena e D.J.W.Geldart⁽¹⁰⁾.

A técnica usada por Le Dang é adequada, quando os átomos de prova (impurezas) têm propriedades químicas e volumétricas que se ajustam aos diferentes sítios e quando os átomos da matriz têm localização preferencial em relação às impurezas nos seus sítios regulares. Neste caso, as impurezas podem ser evitadas num dado sítio, colocando excesso do respectivo elemento da matriz. O excesso necessário depende, naturalmente, das proporções efetivas conseguidas para os metais constituintes da liga e da desordem. Normalmente é necessário admitir erro na estequiometria de até 1%. Se a liga apresenta desordem apreciável, então, esta técnica fica totalmente inadequada.

Apresentamos, aqui, um estudo sistemático dos CHM sobre ¹¹¹Cd nos três sítios das ligas Pd_{1+x}MnSb, realizado com a técnica da Correlação Angular Perturbada Diferencial. A importância deste estudo reside no fato de que CHM, medidos nos três sítios com um mesmo átomo de prova, são muito mais confiáveis do que aqueles obtidos com átomos de prova diferentes. Medidas deste tipo são de importância fundamental e formam uma base firme que propicia um entendimento melhor das interações responsáveis pela ordem magnética.

III.2.2 - Procedimentos Experimentais

A técnica de preparação das amostras foi semelhante àquela descrita na seção III.1. A atividade de ^{111}In , livre de portadores eletrodepositada sobre finas folhas de Pd com os demais constituintes das ligas em forma de pó ou limalhas foi prensada formando pastilhas. Todos os constituintes eram de alta pureza (99,99). Em seguida, as pastilhas eram seladas em pequenos tubos de quartzo, contendo argônio a 0,2 atm. e, após um tratamento térmico a 1050°C durante 12 horas, as amostras eram mantidas a 800°C durante 24 horas ou mais. Foram feitas algumas amostras não estequiométricas substituindo até 2% o elemento substituído por In metálico de alta pureza.

A estrutura cristalina das amostras foi testada em uma série de amostras não ativas produzidas pela mesma técnica. Os espectros de raios-X obtidos apresentaram somente as linhas da estrutura cúbica de faces centradas (fcc). As intensidades das linhas correspondem aos valores teóricos calculados, supondo ordem perfeita e que os átomos de Pd correspondentes a x se distribuem uniformemente sobre os sítios de uma única das quatro sub-redes fcc. Apenas para valores pequenos de x foi observada a presença de alguma desordem Mn-Sb de aproximadamente 5%. Os parâmetros de rede ficam entre 6,2 e 6,4 Å concordando com os valores publicados. Mais adiante, mostraremos que esta pequena proporção de desordem também foi detectada por interações quadrupolares.

Foi verificada também a dependência com os tratamentos térmicos preparando três amostras iguais de $\text{Pd}_{1+0,5}\text{MnSb}$ me

diante tratamentos térmicos diferentes. Uma das amostras foi fundida em forno de indução e as outras duas foram seladas em tubos de quartzo, sendo uma delas mantida a 1050°C e a outra, a 900°C durante 12 horas. Após isto, as três foram tratadas a 800°C , seladas em tubos de quartzo durante 24 horas. As análises com raios-X mostraram que as três amostras tinham adquirido a mesma estrutura fcc.

Foram também realizadas medidas de temperaturas Curie e de magnetização saturada utilizando um magnetômetro de amostra oscilante. As temperaturas Curie T_c foram obtidas aquecendo as amostras num campo externo de 400 Oe e as medidas de magnetização foram realizadas a 77°K .

Nas medidas de CHM foi utilizada a técnica da Correlação Angular Diferencial Perturbada, descrita na seção II.2, e o equipamento, descrito na seção II.4. Durante estas medidas a amostra era polarizada perpendicularmente ao plano dos detectores por campo externo de 5 kOe, alternadamente, para cima e para baixo com intervalos de 1.000 segundos, estando os detectores fixos a 135° . Quase todas as medidas foram realizadas a 90°K usando o sistema de refrigeração para amostras, descrito na seção II.4.2.

Também foram realizadas medidas de interações quadrupolares pela mesma técnica na região paramagnética utilizando, onde necessário, o sistema de aquecimento, descrito na seção II.4.2.

III.2.3 - Resultados Experimentais

Os resultados das medidas de T_c e de magnetização, realizadas em três ligas com $x = 0,0, 0,4$ e $0,8$, são apresentadas na Tabela 2. Incluímos os dados da referência 17 e dados obtidos no Ni puro para servirem de referência, utilizando os mesmos equipamentos e método. O valor de T_c , obtido para $x = 0$, está em desacordo com o da referência 22, que é de 500°K , enquanto a magnetização-saturação coincidiu. A diferença é devida, provavelmente, ao fato das nossas medidas terem sido extrapoladas para campo externo nulo. A diminuição dos momentos magnéticos médios, obtidos por esta técnica macroscópica, é, provavelmente, devida a alguma desordem Mn-Sb. Segundo a referência 29, o Mn, em sítios Z, acopla-se antiferromagneticamente aos átomos de Mn nos sítios regulares do Mn, fazendo diminuir a magnetização-saturação da amostra.

Tabela 2 - Resultados experimentais de magnetometria

$\text{Pd}_{1+x}\text{MnSb}$	77°K (emu/g)	μ (μ_B/Mn)	T_c $^\circ\text{K}$
$x = 0$	76,47	3,88	470 ± 2
$x = 0,4$	71,66	4,18	422 ± 5
$x = 0,8$	62,76	4,14	288 ± 2
$x = 1$		4,4*	247*
Ni (5N)	55,4 (293°K)	0,58 (293°K)	631 ± 2

* Valores medidos por P.J.Webster and M.R.I.Ramadan⁽¹⁷⁾.

As medidas de frequências nucleares de quadrupolo, como já foi citado na seção III.1, constituem-se numa técnica de grande sensibilidade para o estudo da desordem e impurezas em matrizes cúbicas. Estas medidas foram realizadas na região paramagnética em duas das amostras, $\text{Pd}_{1,1}\text{MnSb}$ a 520°K e em Pd_2MnSb a 300°K . Os espectros para $\epsilon(t)$ são mostrados na Figura 16. As linhas cheias representam ajustes por computador do fator de perturbação teórico. No espectro $\epsilon(t)$ para o $\text{Pd}_{1,1}\text{MnSb}$ se distinguem três grupos de átomos de prova:

- 20% apresentam frequência de 72 MRad com distribuição de frequências de 3%;
- 47% apresentam frequência de 22 MRad com uma distribuição de frequências de 21% e;
- 33% não sentem gradientes de campo elétrico.

No espectro $\epsilon(t)$ para o Pd_2MnSb se distinguem dois grupos de átomos de prova:

- 80% apresentam uma frequência de 7 MRad com distribuição de frequências de 58% e;
- 20% não sentem gradientes de campo elétrico.

Notemos que, de acordo com a Tabela 3, mais adiante, 80% dos átomos de prova, na liga $\text{Pd}_{1,1}\text{MnSb}$ estão em sítios do Mn, com Pd como primeiros vizinhos e Sb como segundos vizinhos e 20% estão em sítios do Pd(X) com Mn e Sb como primeiros vizinhos e Pd como segundos vizinhos. Na liga Pd_2MnSb todos os átomos de prova estão em sítios do Sb.

Na primeira das duas ligas acima, a frequência de 72 MRad, sentida por uma parte dos 80% de Cd no sítio do Mn, é atribuída

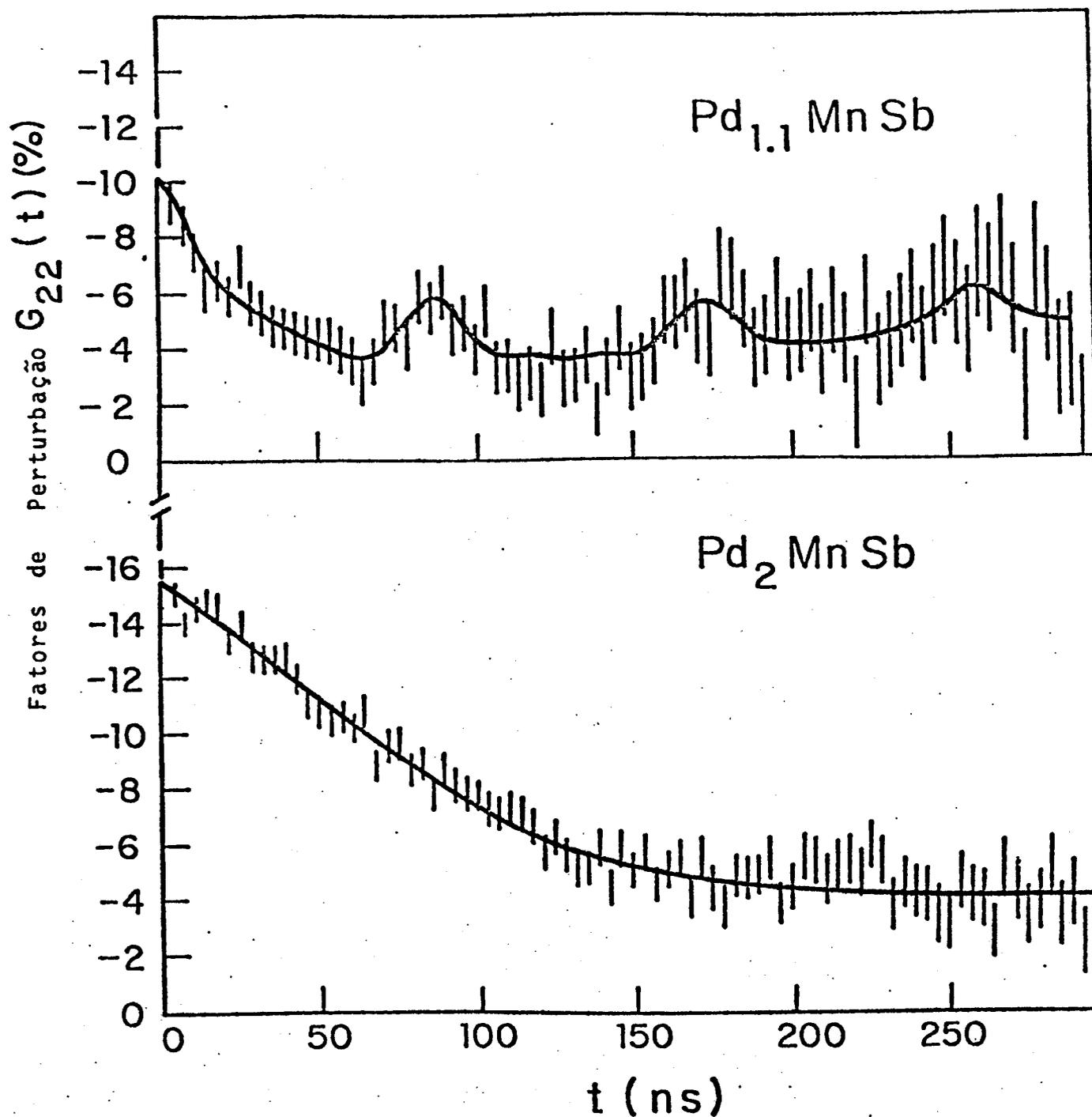


Figura 16 - Fatores de perturbação de quadrupolo elétrico $G_{22}(t)$ como função do tempo para ^{111}Cd nas ligas $\text{Pd}_{1.1}\text{MnSb}$ e Pd_2MnSb . As curvas contínuas representam ajustes pelo método de mínimos quadrados.

ã presença dos átomos de Pd, acrescentados com $x = 0,1$ na distância de primeiros vizinhos e ã desordem Mn-Sb na distância de primeiros vizinhos do Cd em sítios do Pd. A frequência de 22 MRad deve ser sentida por uma grande parte do Cd, em sítios do Pd, devido ã presença do Pd, provindo de $x = 0,1$ e situado numa distância de segundos vizinhos e por parte de Cd em sítios do Mn, devido ã desordem Mn-Sb, na distância de segundo vizinho, detectada também por raio-X nesta faixa de valores de x . A amostra de $Pd_{1,1}MnSb$, em questão, apresentou um grau de desordem bem mais alto do que as demais amostras, o que foi constatado nas análises de Fourier e nas distribuições de frequências magnéticas. A frequência de 7 MRad, apresentada por mais da metade dos átomos de prova (80%) na liga Pd_2MnSb , com altíssima distribuição ($\sim 50\%$), é devida ã desordem numa distância, além de segundo vizinho e corresponde aproximadamente a 1% de desordem.

Dos resultados de medidas de interações hiperfinas magnéticas foram extraídas, para cada amostra a razão $R(t)$, descrita na seção II.2, equação (39). Destes espectros de tempo foram obtidas as frequências, distribuições de frequências e as proporções de átomos de prova em cada frequência, ajustando a função teórica, equação (42). A maioria dos espectros foram também submetidos ã análise de Fourier. Nas Figuras 17 e 18, apresentamos, respectivamente, alguns exemplos de espectros $R(t)$ analisados e espectros de Fourier $R(\omega)$. Na seleção deste conjunto de espectros, já que a reprodução de todos seria impraticável, tivemos o cuidado de escolher os mais informativos. Os espectros a e b (Figuras 17 e 18) mostram que, na mesma composição, aparecem claramente os três campos diferentes, observados ao longo

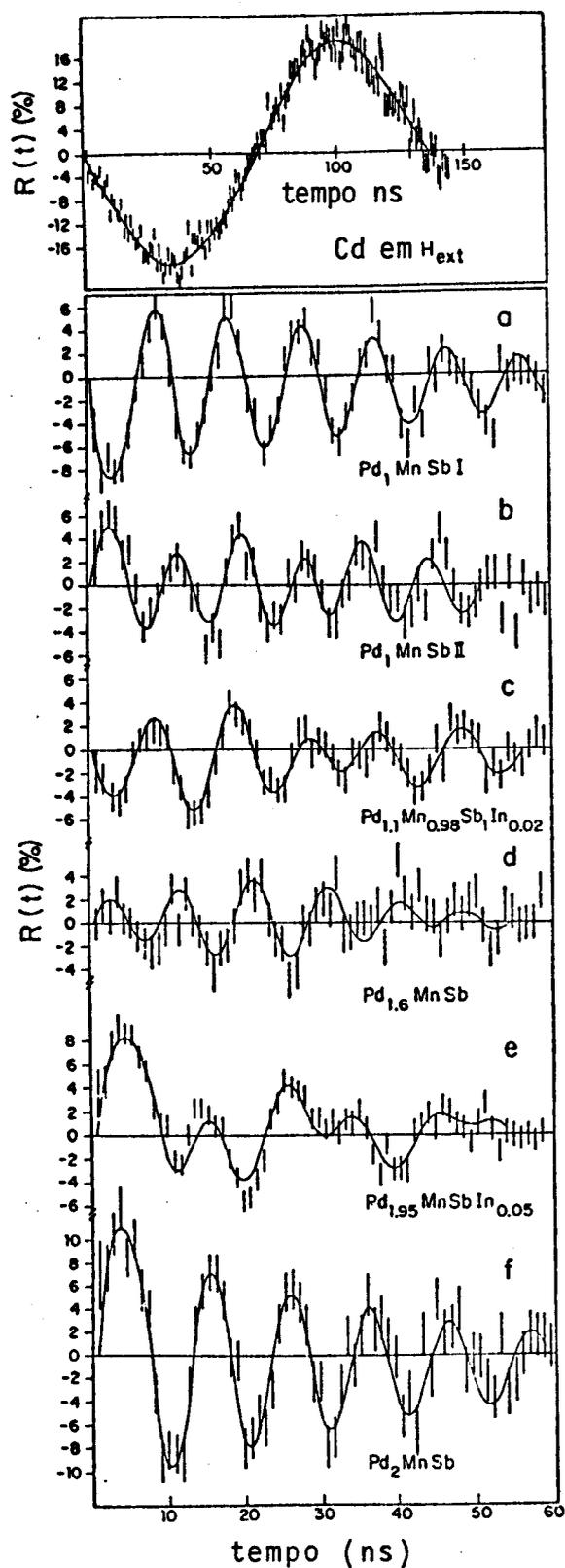


Figura 17 - Razões $R(t)$ como função do tempo para ^{111}Cd num campo magnético externo de 15 kOe e nas ligas ferromagnéticas de Heusler $Pd_{1+x}MnSb$ para diversos valores de x .

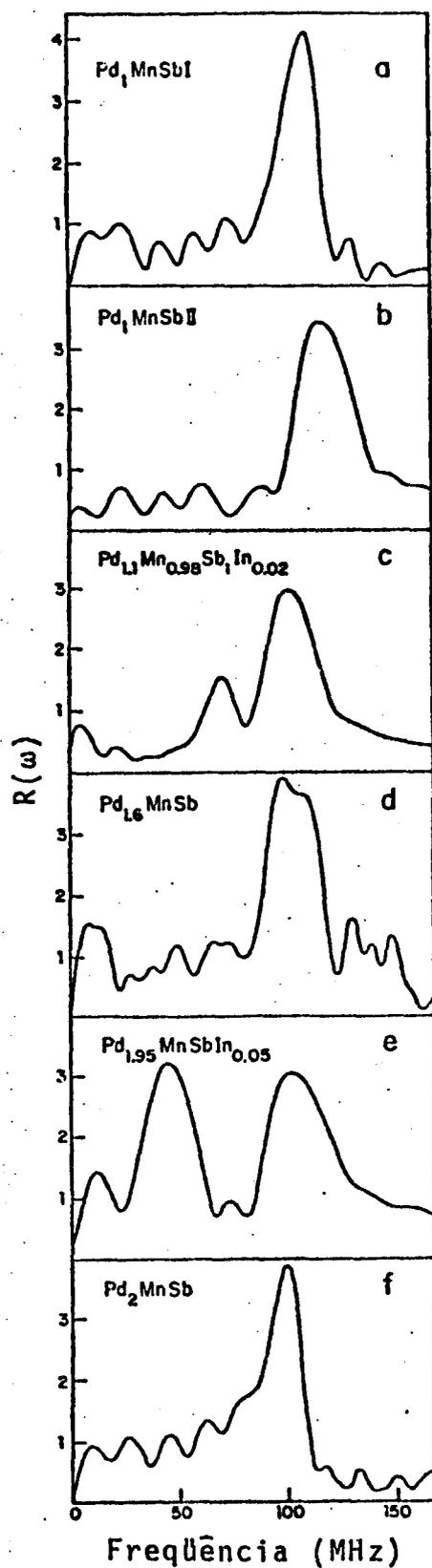


Figura 18 - Espectros de Fourier $R(\omega)$, correspondentes às razões $R(t)$ da Figura 17, medidas em ligas de Heusler, em unidades arbitrárias.

Tabela 3 - Dados experimentais para frequências, parcela de átomos provas correspondentes a cada frequência, Distribuição de frequências e Campos Magnéticos Hiperfinos a zero $^{\circ}\text{K}$.

Matrizes	$\omega_{N_2 \text{liq.}}$ (MHz)	Parcela provas	δ (%)	H_{hf} (kOe) $^{\circ}\text{K}$
Pd ₁ MnSb I	124.2 ± 0.1	~100%	3%	+260.8 ± 0.2
Pd ₁ MnSb II	120.7 ± 0.8 62.9 ± 1.9	(80%) (20%)	1%	-265.5 ± 1.7 -140.1 ± 4.2
Pd ₁ MnSb _{0.98} In _{0.02}	126.4 ± 0.5	~100%	2.6%	+265.5 ± 1.0
Pd ₁ Mn _{0.98} SbIn _{0.02}	124.7 ± 1.1	~100%	4.8%	+262.0 ± 2.3
Pd _{1.1} MnSb	111.0 ± 0.9	100%	4%	-243.6 ± 1.9
Pd _{1.1} Mn _{0.98} Sb ₁ In _{0.02}	122.2 ± 1.0 78.5 ± 1.3	(80%) (20%)	3.6%	+257.3 ± 2.1 -178.4 ± 2.7
Pd _{1.2} MnSb I	79.2 ± 0.2	100%	14.0%	-180.3 ± 0.4
Pd _{1.2} MnSb II	122.0 ± 0.5	100%	2.4%	-269.8 ± 1.0
Pd _{1.4} MnSb I	78.1 ± 0.7	100%	20.7%	-163.0 ± 1.5
Pd _{1.4} MnSb II	101.0 ± 0.5	~100%	6.8%	+217.2 ± 1.0
Pd _{1.6} MnSb	110.3 ± 1.5 87.3 ± 2.1	(70%) (30%)	2.5%	-247.5 ± 3.2 +205.6 ± 4.4
Pd _{1.8} MnSb I	104.6 ± 0.1 86.1 ± 0.3	(82%) (18%)	6.0%	-236.6 ± 0.2 +187.4 ± 0.6
Pd _{1.8} MnSb II	103.8 ± 0.1 86.9 ± 0.3	(77%) (23%)	3.8%	-234.8 ± 0.2 +189.3 ± 0.6
Pd _{1.8} MnSb III	105.1 ± 1.1 85.5 ± 4.4	(85%) (15%)	2.7%	-237.6 ± 2.3 +186.1 ± 9.2
Pd _{1.95} Mn _{1.02} Sb _{1.02} In _{0.05}	104.5 ± 0.5 45.6 ± 0.4	(64%) (36%)	5.2%	-237.2 ± 1.0 -105.8 ± 0.8
Pd ₂ MnSb	98.2 ± 0.4	~100%	3.9%	-225.0 ± 0.8
Pd ₂ MnSb _{0.99}	103.6 ± 0.8	~100%	6.2%	-237.2 ± 1.7
Pd ₂ Mn _{0.99} Sb	104.8 ± 0.2 49.5 ± 0.3	(81%) (19%)	2.7%	-239.8 ± 0.4 -115.5 ± 0.83

de toda a sêrie de ligas, ver também Tabela 3. Os espectros c e d mostram a presença simultânea de um campo positivo e negativo. O espectro e mostra inconfundivelmente a existência de dois campos negativos, sendo a intensidade do menor aproximadamente a metade da do maior. O espectro f mostra um campo negativo único. Foram observados campos únicos dos três tipos pelo menos em alguma região de composições, conforme Tabela 3.

Os espectros de Fourier não mostram os sinais dos campos, mas tem a vantagem de apresentar uma visão das frequências envolvidas no espectro. Das curvas $R(t)$ pode-se observar que, ao produzir, independentemente, amostras com a mesma composição, o campo pode ser positivo num caso, negativo noutro caso ou combinado positivo e negativo ou ainda apresentar dois tipos de campos negativos. As amplitudes são fortemente reduzidas quando aparecem campos de sinais opostos.

Na Tabela 3, apresentamos o resultado completo e detalhado das nossas medidas, onde na última coluna aparecem os CHM corrigidos para temperatura 0°K . A extrapolação para temperatura 0°K foi feita tomando por base a curva de magnetização do Pd_2MnSb das referências 17 e 21. Supomos que o tipo de curva é o mesmo para todas as composições e interpolamos graficamente as temperaturas Curie (T_c), não medidas, usando os quatro T_c experimentais disponíveis. Com isto calculamos fatores de correção de temperatura de 90°K para 0°K , que variam desde 4% no Pd_2MnSb até 1% no Pd_1MnSb .

Na Figura 19, mostramos a dependência dos CHM em função de x . Pode-se observar, ali, dois aspectos importantes. Na maioria das composições, foram obtidos mais do que um campo. Pa

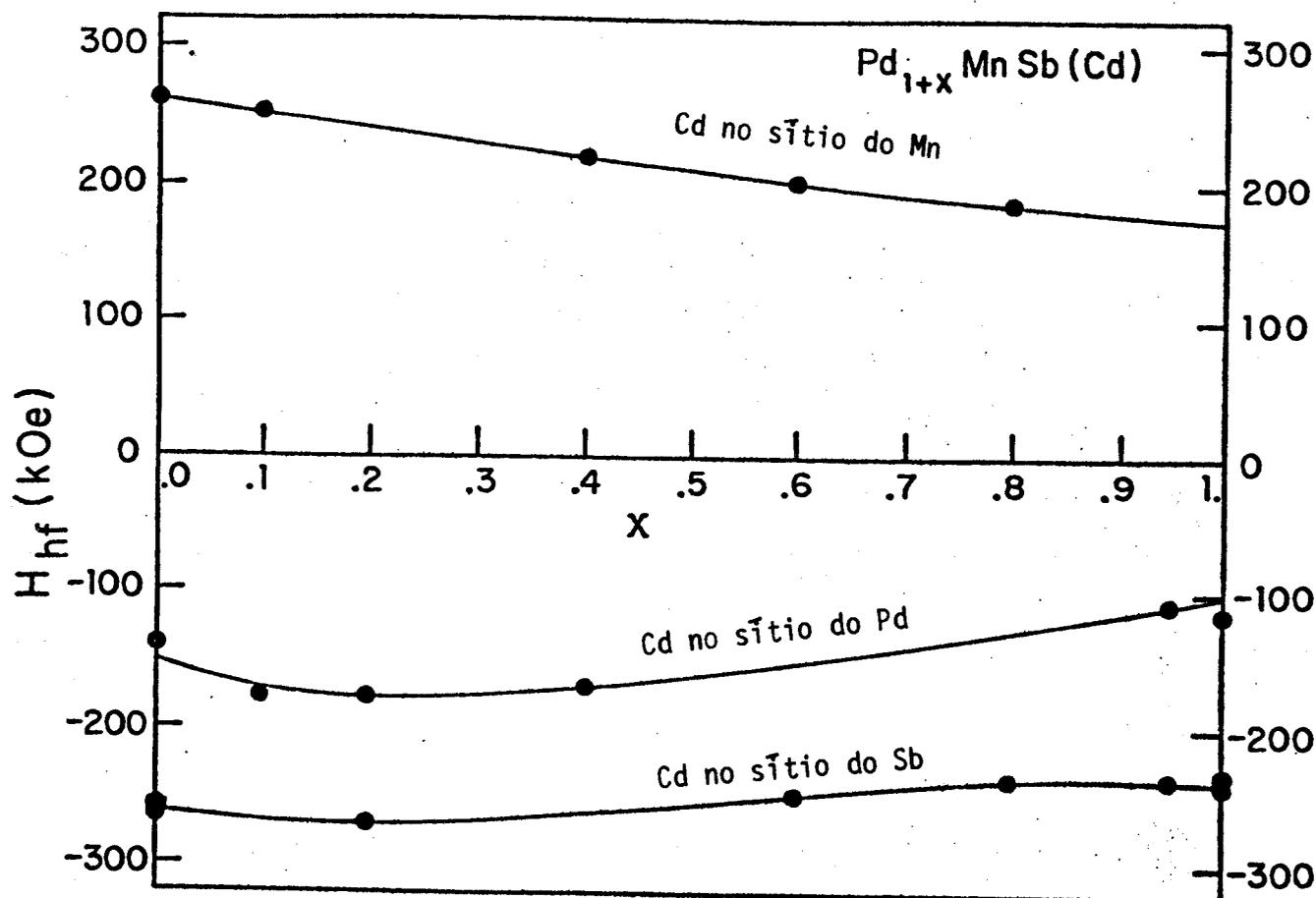


Figura 19 - Campos hiperfinos magnéticos como função de x . Os erros experimentais são todos menores do que o ponto representativo.

ra muitas composições, para valores de x pequenos, é possível obter, para amostras preparadas independentemente, campo somente positivo com aproximadamente +260 kOe ou somente campo negativo da ordem de -260 kOe em alguns casos combinados com um campo negativo da ordem de -170 kOe. Para composições $x = 0,2$ e $0,4$, foram verificados casos de campo negativo único da ordem de -160 kOe. Em geral, para todos os valores de x , apareceram nas medidas combinações entre estes três tipos de campos. O outro ponto importante é que, ao longo de toda a série, aparecem somente estes três campos, embora as análises de Fourier indiquem frequentemente a presença de outros campos em pequenas proporções, sobre menos de 10% dos átomos de prova, e que devem ser devidos à substituição de átomos de Mn, próximos ao Cd, por átomos não magnéticos em consequência da desordem Mn-Sb.

III.2.4 - Discussão dos Resultados

A aparente arbitrariedade nos resultados de CHM, que independe dos tratamentos térmicos, conforme testes realizados, parece indicar que a localização da pequeníssima quantidade de isótopos de ^{111}In depende sensivelmente da exata estequiometria das amostras. De fato, como não há controle de estequiometria melhor do que 99,5 at.% a predominância de um ou outro elemento ou elementos é totalmente arbitrária. Não há controle possível na localização desta quantidade de ^{111}In e a sua localização numa sub-rede ou noutra é determinada ao mero acaso. Se levarmos em conta que devemos contar sempre com alguma desordem, então, a esperança de localizar In por quebra de estequiometria

voluntária desaparece totalmente. Sabemos, dos trabalhos da referência 17, que Pd_2MnIn favorece a desordem Mn-In (fase B_2) de modo que, colocar mais In, significa favorecer a desordem. Contudo, podemos, até certo ponto, assegurar, visto que o raio dos átomos de In, no estado metálico, é maior do que o do Pd, que o In não ocupa outros sítios a não ser os da estrutura L_{21} . Por isso os três tipos de campos, que aparecem nas nossas medidas, ver Figura 19, devem ser associados aos três diferentes sítios das ligas $\text{Pd}_{1+x}\text{MnSb}$.

Os seguintes fatos apoiam plenamente esta correspondência entre os três campos e os três sítios:

i - Os valores do campo negativo mais intenso, variando regularmente de ~ -260 até ~ -235 kOe para x crescentes, ver Tabela 3, concordam muito bem com aqueles, publicados na referência 26 para $x = 0$ e 1 e referências 27 e 30, para $x = 1$. Os autores da referência 26 usaram quebra de estequiometria, substituindo 1,5 at.% do Sb por In incluindo isótopos de ^{111}In . Com esta técnica conseguiram localizar a maior parte do In em posições substitucionais ao Sb. O fato dos nossos dados experimentais concordarem totalmente com os das referências 26, 27 e 30 é interpretado como evidência de que estes campos correspondem ao Cd no sítio regular do Sb.

ii - O campo positivo, variando regularmente desde +260 até +180 kOe para x crescentes de 0 até 1, ver Tabela 3 e Figura 19, que é atribuído ao Cd nos sítios regulares do Mn. Este campo positivo foi observado sobre 100% dos núcleos de prova (^{111}Cd) na liga de Pd_1MnSb Figura 17a e 18a, e $\text{Pd}_{1,4}\text{MnSb}$ sobre 80% na liga

$\text{Pd}_{1,1}\text{Mn}_{0,98}\text{SbIn}_{0,02}$, sendo que 20% sente um campo negativo -180 kOe, ver Figura 17c e 18c e, finalmente sobre 30% dos núcleos de prova na liga $\text{Pd}_{1,6}\text{MnSb}$, onde os demais 70% sentem campo de -250 kOe, ver Figura 17d e 18d. Este campo positivo foi observado em proporções menores para diversas outras composições, ver Tabela 3. A técnica de desvio da estequiometria, forçando átomos de Al ou In a ocupar sítios de Mn nas ligas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0,98}\text{Al}_{1,02}$ e $\text{Pd}_2\text{Mn}_{0,98}\text{Sn}_1\text{In}_{0,02}$ foi empregada por Le Dang Khoi et alii^(28,29) para medir, pela técnica de NMR - Spin Echo os campos sobre o Al e In. Foram observados campos positivos para ambos, Al e In em sítios regulares do Mn.

iii - O campo negativo, variando regularmente de -170 até -100 kOe para x crescentes de 0 a 1, é atribuído ao Cd nos sítios regulares do Pd (vacâncias do Pd). Este caso foi observado em quase a totalidade dos núcleos de prova numa das ligas de $x = 0,2$ e noutra de $x = 0,4$, ver Tabela 3. Além disto foi observado para 36% dos núcleos de prova na liga não estequiométrica $\text{Pd}_{1,95}\text{Mn}_{1,02}\text{Sb}_{1,02}\text{In}_{0,05}$, ver Figura 17e e 18e. Foi observado ainda em diversas outras composições para proporções menores de núcleos de prova, ver Tabela 3. Se este segundo campo negativo menor aparecesse sempre para uma minoria (menos do que 10%) dos núcleos de prova, então poderíamos permanecer na dúvida de atribuí-lo ao Cd em sítios do Pd ou a Cd em sítios do Sb, tendo um ou mais de seus segundos vizinhos de Mn substituídos por átomos não magnéticos, devido à desordem Mn-Sb. Dado, porém, que ele foi observado sobre proporções grandes de núcleos de prova e em alguns casos até sobre a sua quase totalidade, a segunda hipóte

se se torna absurda, permanecendo a primeira viável. Campo negativo para o Cd no sítio do Pd é consistente com os resultados da referência 11, onde Le Dang Khoi et alii mostram que a polarização, induzida pelo Mn nos elétrons de condução em diversas ligas de Heusler a base de Cu, Ni e Pd, é negativa para a distância de primeiros e segundos vizinhos e positiva para terceiros vizinhos. Como o Cd não perturba sensivelmente esta polarização, é plenamente razoável que o CHM seja negativo para o Cd no sítio do Pd (primeiro vizinho) e no sítio do Sb (segundo vizinho) e positivo no sítio do Mn (terceiro vizinho). Esta associação de sinais dos campos ainda é válida para o In, conforme referência 28.

Para o Pd_2MnSb , as distâncias de primeiro, segundo e terceiro vizinhos são, respectivamente, 2,78, 3,21 e 4,54 Å. Os CHM medidos para o Cd, nestas posições, foram de -108, -236 e +175 kOe. Este último é, de fato, obtido por uma extrapolação, que, no entanto, nos parece bem justificada a partir da Figura 19. Estes campos são devidos, respectivamente, aos 4, 6 e 12 átomos de Mn mais próximos. A contribuição dos átomos de Mn mais distantes é muito pequena. Como o número de átomos de Mn é diferente para primeiro, segundo e terceiro vizinhos, e para podermos comparar os CHM experimentais com os valores teóricos, devemos normalizá-los, devidamente, para um mesmo número de átomos de Mn em cada caso. Para podermos comparar diretamente os CHM para sítios diferentes com aqueles para impurezas diferentes no sítio do Sb, sítio Z, normalizaremos os valores dos CHM para 6 átomos de Mn. Fazendo isto, obtemos para as distâncias de

primeiro, segundo e terceiro vizinhos do Mn, respectivamente, -150, -236 e +85 kOe. Na outra extremidade, a do Pd₁MnSb, teremos para distâncias de primeiro, segundo e terceiro vizinhos 2,68, 3,123 e 4,38 Å e, correspondentemente, campos normalizados para 6 átomos de Mn, de -225, -256 e +130 kOe.

IV - INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

IV.1 - Modelos Teóricos

Existem três modelos importantes para explicar os CHM sobre átomos não magnéticos em ligas de Heusler. Um deles é o de Jena e Geldart⁽⁶⁾, que se baseia na polarização média dos elétrons de condução sobre toda a matriz. Esta é exatamente a razão pela qual o mesmo foi abandonado, pois ele não pode prever a dependência dos CHM com o sítio. Os outros dois são baseados na oscilação da densidade de spin e, conseqüentemente, prevêm CHM dependentes com o sítio. O primeiro é o modelo de Caroli e Blandin⁽⁷⁾ (CB), que prevê CHM proporcionais à densidade de spin local, induzida pelos átomos de Mn próximos. O segundo é o de Blandin e Campbell⁽⁵⁾ (BC), que prevê CHM proporcionais à densidade de spin perturbada localmente pela blindagem do átomo não-magnético. É importante notar-se que, tanto o modelo CB como o BC correspondem a um tratamento aproximado. No primeiro, os átomos de Mn, devido à sua distância de terceiros vizinhos, são tratados como impurezas diluídas (isoladas) em matriz com banda de condução tipo s-p. No segundo, pares de átomos, um Mn e outro s-p, são tratados como pares isolados de impurezas em matriz de metal nobre (são desconsiderados efeitos de interferência).

Os dois tratamentos acima envolvem aproximações do tipo cristal virtual onde todos os átomos da liga são substituídos, em primeira aproximação, por átomos médios, que constituem um sistema perfeitamente periódico e um problema suficientemen

te simples, permitindo a determinação dos estados de Bloch para elétrons de condução.

Nesta situação, os elétrons s são aproximadamente elétrons livres para os quais existe um vetor de Fermi k_F bem definido. As diferenças entre os átomos reais e os médios são tratadas através de técnicas de perturbação, ou seja, espalhamentos por potenciais dependentes ou não de spin. Os átomos da matriz ou as impurezas verdadeiras são tratados todos em pé de igualdade, todos são simplesmente impurezas no cristal virtual. A interação dos elétrons de condução com o par de impurezas Mn e átomo s-p é tratada, no modelo BC, como um problema de dupla perturbação subsequente, onde uma delas é devida à carga local do átomo s-p e a outra é devida à carga e momento magnético locais do Mn. Enquanto a interação dos elétrons de condução com o momento magnético, localizado no Mn, produz oscilações da densidade de spin, aquela com o potencial do átomo s-p (não-magnético) produz um fator de fase proporcional à carga de blindagem efetiva Z_{ef} .

No modelo BC o CHM sobre o j -ésimo átomo da série s-p, devido à presença de um átomo de Mn a uma distância r é dado pela expressão:

$$H(\alpha_j, k_F, Z_{ef}^j, r) = \alpha_j \frac{\cos\left[2k_F r + \frac{\pi Z_{ef}^j}{4} + \eta(r)\right]}{r^3} \quad (52)$$

Nesta expressão, α_j depende da constante atômica de acoplamento hiperfino e do "Knight shift" para j -ésimo elemento da série s-p. k_F é o vetor de Fermi para os elétrons de condução. $\frac{\pi Z_{ef}^j}{4}$ é o correspondente deslocamento de fase do co-seno produzido no es

palhamento dos elétrons de condução sobre o átomo s-p em que Z_{ef} é a diferença de elétrons entre o átomo espalhador e o átomo médio. Finalmente, $\eta(r) = \frac{C}{k_F r}$ é a correção de fase devida a efeitos pré-assintóticos, obtida por Jena e Geldart⁽¹⁰⁾ onde C é uma constante numérica e que implica uma correção de fase, na distância de segundo vizinho, em ligas de Heusler da ordem de $+\frac{\pi}{2}$ radianos na função RKKY assintótica (ver referência 9).

Examinando a expressão (52), pode-se constatar, mediante cálculos simples, que ela prevê, nas ligas de Heusler, uma contribuição ao CHM, devida à primeira camada de Mn, amplamente dominante e uma contribuição dez vezes menor para a segunda camada de Mn.

No presente trabalho, reportamos medidas de CHM sobre um mesmo átomo de prova (Cd), nas ligas de Heusler $Pd_{1+x}MnSb$, como primeiro, segundo e terceiro vizinho dos átomos de Mn, respectivamente a 2,78, 3,21 e 4,54 Å. Neste caso, os α_j e o deslocamento de fase, devidos ao átomo s-p na expressão (52), não dependerão do sítio e serão constantes (pelo menos nas aproximações do modelo). O valor de $\frac{C}{k_F r}$ pode ser avaliado aproximadamente nos três sítios a partir de uma normalização para $+\frac{\pi}{2}$ radianos na distância de segundo vizinho (ver referência 9). Finalmente, usando estes resultados na expressão (52), a qual depende então apenas do parâmetro k_F e da variável livre r (distância) e ajustando-a aos nossos três pontos experimentais (ver curva contínua na Figura 20), poderemos determinar k_F . Deste ajuste resultou, para a liga Pd_2MnSb , $k_F = 1,20 \text{ \AA}^{-1}$. Este valor de k_F pode ser considerado como experimental indireto. Examinando, porém, a colocação física do modelo, perceberemos que este k_F não

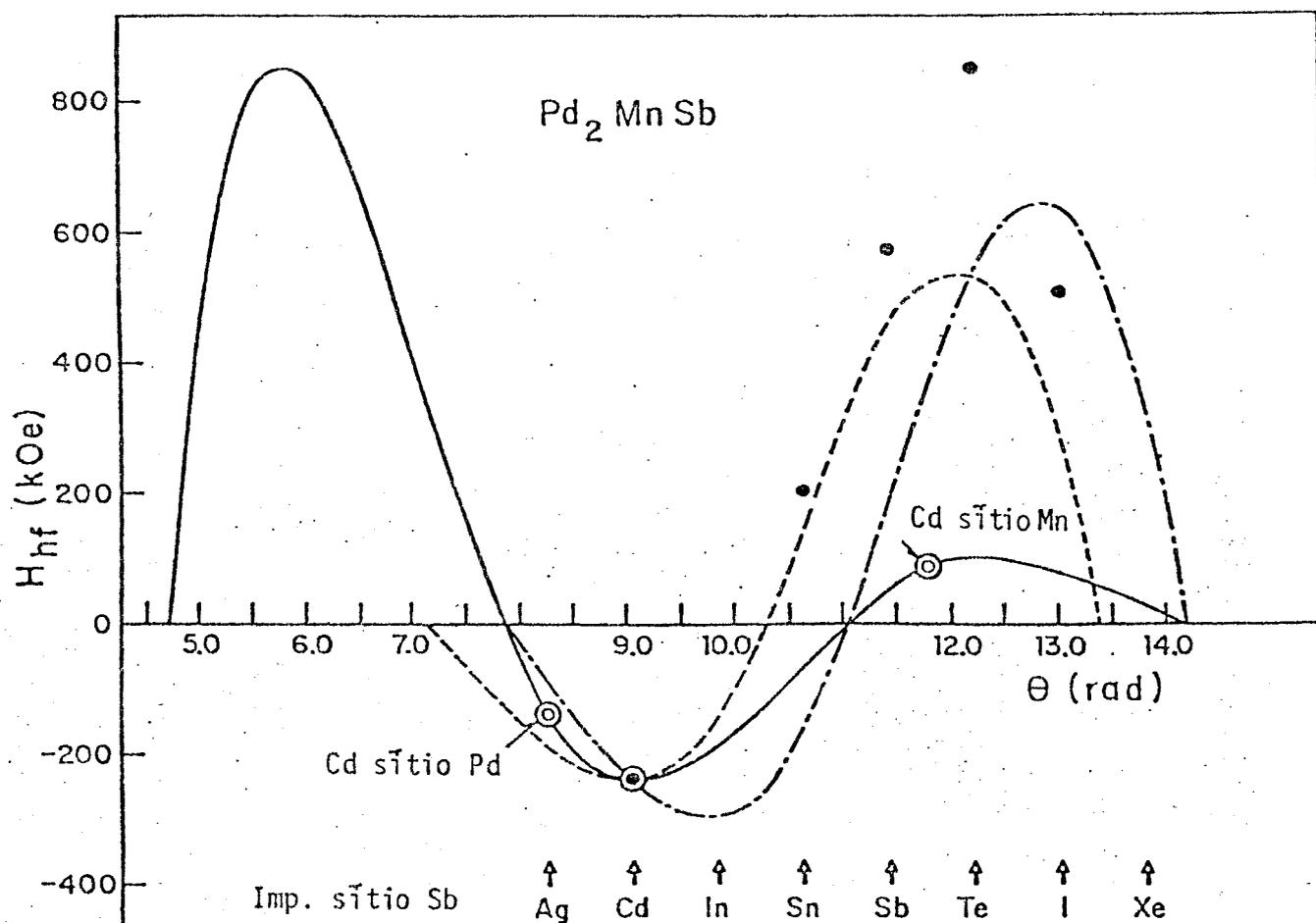


Figura 20 - A curva contínua representa o ajuste da função (52) aos campos sobre ^{111}Cd , obtidos para os três sítios da liga Pd_2MnSb . Os pontos cheios representam valores experimentais de campos para elementos da série 5sp. A curva traço-ponto representa a função de Z_{ef} mantendo a fase, obtida para o Cd, no ajuste anterior. A curva tracejada representa a função (52) para a série de elementos 5sp fazendo um reajuste de fase (~ 1 radiano) para o Cd.

é o vetor de Fermi da liga, mas apenas da matriz média (cristal virtual) na aproximação de elétrons livres.

Da Figura 20, observa-se que o modelo BC consegue, mediante um k_F conveniente, ajustar os nossos valores experimentais para um mesmo átomo de prova em diferentes sítios. Vemos, porém, que, da forma como os nossos pontos experimentais aparecem na Figura 20, este ajuste da expressão (52) para sítios diferentes apresenta uma inconsistência de fase em relação à curva sistemática dos CHM experimentais como função de Z_{ef} para a série 5sp. Discutiremos na próxima seção esta inconsistência, além de outros problemas do modelo BC.

IV.2 - Dificuldades do Modelo Blandin-Campbell

Introduzindo na equação (52) o valor de k_F , determinado na seção anterior, poderemos calcular valores teóricos para os CHM, previstos para os elementos 5sp na liga Pd_2MnSb . Como estes elementos todos ocupam substitucionalmente sítios do Sb (segundo vizinho do Mn), r e $\eta(r)$ são fixos. Há, então, a considerar a variável Z_{ef} e α_j . Mantendo a fase da função (52), obtida para o Cd no sítio do Sb no ajuste anterior (curva contínua da Figura 20), e, considerando que, entre elementos sucessivos, $\Delta Z_{ef} = 1$, poderemos calcular valores teóricos para os CHM. Surge, no entanto, duas dificuldades. Primeiramente, a fase da função teórica com Z_{ef} , obtida nestas condições, apresenta-se deslocada de aproximadamente um radiano em relação à curva sistemática dos CHM experimentais. Desta forma todos os valores teóri-

cos discordam completamente dos experimentais, alguns também em sinal, conforme curva traço-ponto na Figura 20. Em segundo lugar, se reajustarmos a fase da função (52) no Cd de tal forma que os sinais dos CHM sobre os elementos 5sp todos concordem com os experimentais, então, além da inconsistência entre o ajuste para sítios diferentes e o ajuste para Z_{ef} diferentes, a amplitude da função (52) é pequena demais. Desta forma, para a matriz Pd_2MnSb , todos os valores teóricos, na região de CHM positivos, são mais de 30% menores do que os experimentais, conforme se mostra através da curva tracejada na Figura 20.

Isto mostra inconfundivelmente que, apesar do modelo BC ter condições, pelo menos em princípio, para ajustar os nossos dados experimentais em função do sítio, ele conduz a consideráveis inconsistências no caso mais geral. Nos cálculos dos CHM não levamos em consideração os "Knight shifts", ou seja, estes foram considerados todos iguais. De fato, os "Knight shifts" experimentais disponíveis⁽³¹⁾ definitivamente não parecem melhorar esta situação em nada.

No modelo BC, os fatores de intensidade α_j não são correlacionados entre si e desempenham um papel preponderante na dependência dos CHM com o elemento sp (Z_{ef}). Um dos fatos mais sérios neste modelo é que elementos sp, todos não magnéticos, têm o atributo de modificar ou amplificar diretamente o CHM sobre si próprios através do fator de intensidade, o que não vemos como justificar. Um átomo não-magnético nunca pode diretamente produzir efeitos magnéticos. Somente pode afetar os mesmos indiretamente, introduzindo modificações na densidade eletrônica e nos parâmetros (k_F) dos quais os campos dependem.

Durante as tentativas de ajustar a função (52) aos pontos experimentais para os elementos 5sp em diversas matrizes de Heusler, surgiu mais um outro problema. O comportamento dos pontos experimentais de CHM em função de Z_{ef} não correspondem, em geral, a deslocamentos de fase, dados por $\frac{\pi Z_{ef}}{4}$, mas por $\frac{\pi Z_{ef}}{R}$. R é uma constante numérica para cada matriz, porém, difere consideravelmente, até um fator 2, para matrizes diferentes. Isto significa que a série de deslocamentos de fase, produzidos pelos elementos 5sp em duas matrizes diferentes, não diferem por uma constante aditiva, mas sim, por uma constante multiplicativa. Como, de fato, Z_{ef} difere, nas diferentes matrizes, apenas por uma constante aditiva, fica claro que o parâmetro dos deslocamentos de fase não é a carga Z_{ef} da impureza. Z_{ef} não é considerado aqui outra coisa que uma seqüência de números, onde cada um difere do precedente por um inteiro. Os deslocamentos de fase dependem, em parte, da matriz através da constante empírica R , ou seja, dependem de $\frac{Z_{ef}}{R}$ e não apenas das impurezas (Z_{ef}).

IV.3 - Modelo Semi-Empírico

A curva ajustada aos nossos dados experimentais para o Cd em diferentes sítios, Figura 20 e a sistemática de CHM para diferentes impurezas 5sp, no sítio do Sb, ficam perfeitamente consistentes entre si quanto à fase, se invertermos o sinal dos deslocamentos de fase referentes às impurezas 5sp, de $+\frac{\pi Z_{ef}}{R}$ para $-\frac{\pi Z_{ef}}{R}$. Existem outras evidências experimentais a favor deste sinal negativo, que discutiremos mais adiante. Com rela-

ção a sistemática de intensidades dos CHM, verificamos que, observando o comportamento dos pontos experimentais em função de Z_{ef} , para os elementos 5sp na liga Pd_2MnSb , pontos na Figura 20, onde o conjunto de dados é o mais completo de todos, constata-se uma semelhança notável com as curvas típicas de densidade de spin em função da distância como, por exemplo, a RKKY assintótica. Estes fatos levaram-nos a definir e ajustar aos pontos experimentais uma função da forma:

$$H_{hf} = H_0 \frac{\cos \theta}{\theta^3} \quad (53)$$

com

$$\theta(Z_{ef}, r) \equiv 2k_F r - \frac{\pi Z_{ef}}{R} + \frac{C}{k_F r} \equiv 2k_F^{ef} r \quad (54)$$

onde

$$k_F^{ef}(Z_{ef}, r) \equiv k_F - \frac{\pi Z_{ef}}{2Rr} + \frac{C}{2k_F r^2} \quad (55)$$

Nestas expressões, $H_{hf}(\theta)$ é o campo hiperfino magnético sobre elementos 5sp em metais ou ligas magnéticas; H_0 é um fator de intensidade que depende unicamente da matriz e pode ser avaliado normalizando a função (53) para o CHM, medido sobre qualquer um dos elementos 5sp na mesma matriz; k_F é o vetor de Fermi do cristal virtual na aproximação de elétrons livres; r é a distância ao átomo de Mn; $\frac{\pi Z_{ef}}{R}$ é a correção do argumento, devido à presença da impureza sp; Z_{ef} é um número que dá a diferença de elétrons s-p entre o átomo s-p e o átomo médio do cristal virtual;

R é a constante empírica discutida no final da seção anterior e, provavelmente, está ligada à densidade de estados total no nível de Fermi; $\frac{C}{k_F r}$ é a correção do argumento no sítio do átomo de prova, devida aos efeitos pré-assintóticos, determinada por Jena e Geldart⁽¹⁰⁾ e que, de alguma forma, se deve à presença do átomo de Mn; e, finalmente, $k_F^{ef}(Z_{ef}, r)$ é um vetor de Fermi efetivo. Em resumo, H_0 , k_F e R são parâmetros característicos da matriz, ao passo que Z_{ef} e r são duas variáveis livres, que caracterizam, respectivamente, a impureza s-p e a distância ao átomo de Mn. No caso de metais puros, como o Fe, Co e Ni, k_F é o próprio vetor de Fermi do metal.

A dependência da função (53) em Z_{ef} é inteiramente análoga àquela da oscilação da densidade de spin em função de r . Os ajustes foram conseguidos com inesperada facilidade, mediante apenas dois parâmetros e mais uma normalização e deram resultados excelentes, não somente na liga Pd_2MnSb , mas em todas as ligas estoiquiométricas onde os dados experimentais para elementos 5sp são suficientes (no mínimo três pontos), e, até mesmo, no ferro puro (cobalto e níquel). Veja Figuras 21 e 22 e também Tabela 4.

Portanto, invertendo o sinal dos deslocamentos de fase, devidos a Z_{ef} , na equação (52) e colocando todo o argumento no denominador, com potência 3, como se fosse simplesmente um $2k_F^{ef}r$, é o suficiente para se obter uma função, que descreve fielmente o comportamento dos CHM com Z_{ef} . Isto mostra, a nosso ver, que o comportamento dos CHM não contém informação sobre o deslocamento de fase, devido ao espalhamento de elétrons individuais, mas sobre o efeito coletivo e a distorção local do parâ

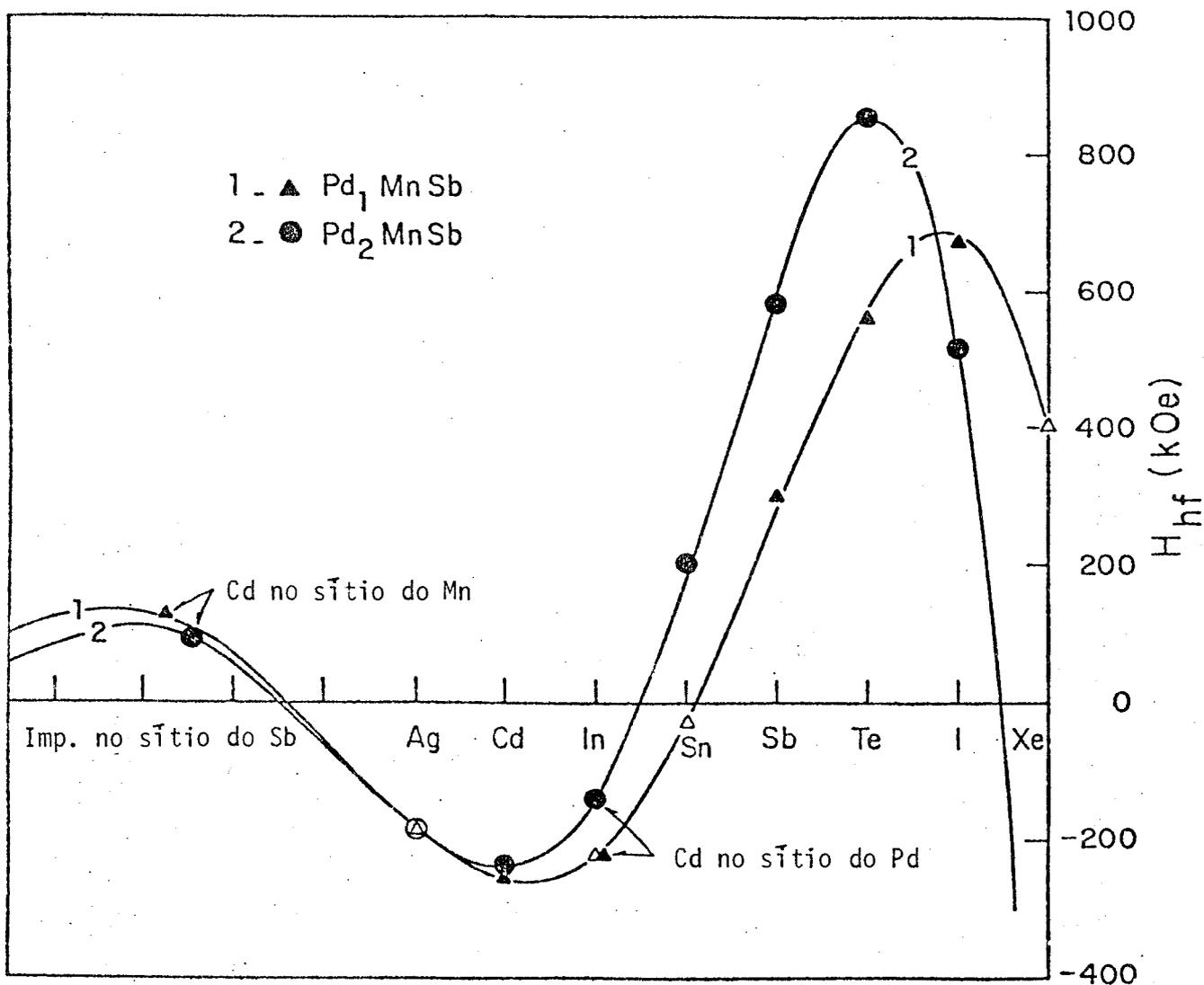


Figura 21 - A curva 2 é um ajuste da função (53), simultaneamente aos campos, obtidos para sítios diferentes e aqueles para elementos 5sp diferentes na liga Pd₂MnSb. Note-se a inversão do eixo horizontal (θ cresce da direita para a esquerda) em relação à Figura 20. A curva 1, para Pd₁MnSb, representa uma função da forma $H(Z_{ef}, r) = H_0 \cos\theta / \theta^{2,31}$.

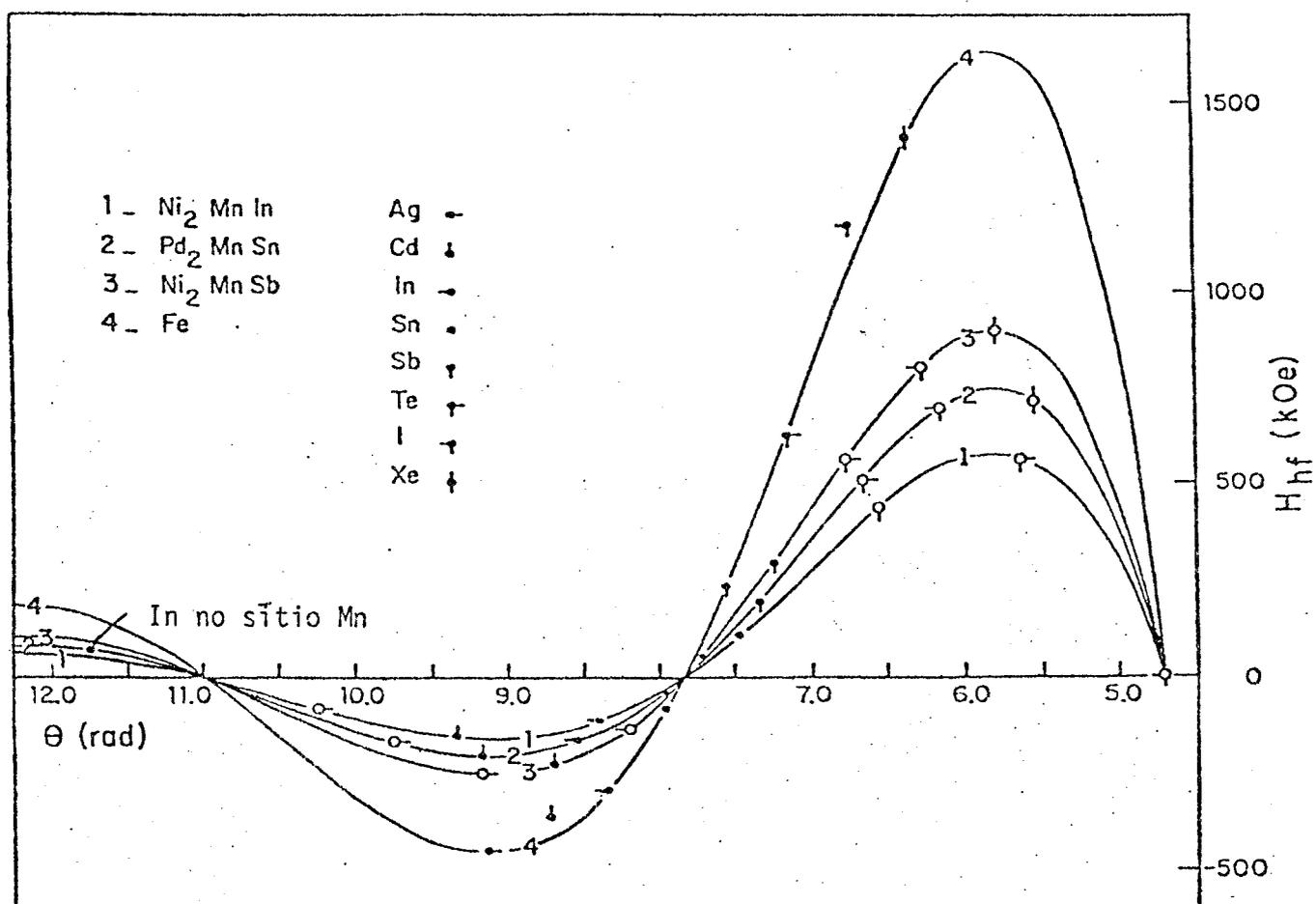


Figura 22 - Ajustes da função (53) para os campos sobre elementos 5sp em diferentes matrizes Heusler e no ferro. Sõ para a liga Pd₂MnSn há campos medidos para sítios diferentes.

Tabela 4 - Valores para os parâmetros k_F , R e H_0 , as fases de referência θ_{Cd} e os Campos Magnéticos, calculados mediante equação (53), e os experimentais. Os átomos provas sempre são segundos vizinhos do Mn, o Índice dos elementos de prova indicam o sítio onde os campos foram medidos. Os valores experimentais foram extraídos das referências 3, 28, 34, 35 e 36.

MATRIZES	Pd ₂ MnSb		Pd ₁ MnSb**		Pd ₂ MnSn		Ni ₂ MnSb		Ni ₂ MnIn		Cu ₂ MnIn		Fe	
	k_F θ_{Cd} R H_0	H_{hf} calc H_{hf} exp	k_F θ_{Cd} R H_0	H_{hf} calc H_{hf} exp	k_F θ_{Cd} R H_0	H_{hf} calc H_{hf} exp	θ_{Cd} R H_0	H_{hf} calc H_{hf} exp	θ_{Cd} R H_0	H_{hf} calc H_{hf} exp	θ_{Cd} R H_0	H_{hf} calc H_{hf} exp	H_{hf} calc H_{hf} exp	H_{hf} calc H_{hf} exp
Parâmetros	$k_F = 1,20 \text{ \AA}^{-1}$ $\theta_{Cd} = 9,039 \text{ rad}$ $R = 3,95$ $H_0 = 188.056$	-	$k_F = 1,23 \text{ \AA}^{-1}$ $\theta_{Cd} = 9,3 \text{ rad}$ $R = 4,5$ $H_0 = 44.544$	-	$k_F = 1,38 \text{ \AA}^{-1}$ $\theta_{Cd} = 9,16 \text{ rad}$ $R = 5,236$ $H_0 = 163.226$	-	$\theta_{Cd} = 8,7 \text{ rad}$ $R = 6,5$ $H_0 = 197.814$	-	$\theta_{Cd} = 9,33 \text{ rad}$ $R = 3,4$ $H_0 = 126.442$	-	$\theta_{Cd} = 8,92 \text{ rad}$ $R = 4,08$ $H_0 = 172.651$	-	$\theta_{Cd} = 8,74 \text{ rad}$ $R = 8$ $H_0 = 361.966$	-
ÁTOMOS PROVA	H_{hf} calc H_{hf} exp	H_{hf} calc H_{hf} exp	H_{hf} calc H_{hf} exp	H_{hf} calc H_{hf} exp	H_{hf} calc H_{hf} exp	H_{hf} calc H_{hf} exp	H_{hf} calc H_{hf} exp	H_{hf} calc H_{hf} exp	H_{hf} calc H_{hf} exp	H_{hf} calc H_{hf} exp	H_{hf} calc H_{hf} exp	H_{hf} calc H_{hf} exp	H_{hf} calc H_{hf} exp	
Ag	-181	-	-183	-	-165	-	-248	-	-79	-	-183	-	-445	-447
Cd	-236	-236*	-256	-256*	-205	-205	-225	-225	-155	-155	-213	-213	-420	-366
In	-127	-	-210	-	-169	-162	-126	-	-112	-112	-93	-93	-295	-295
Sn	+179	+210	-18,8	-	-35	-35	+51	+52	+109	+109	+196	+196	-72,7	-80
Sb	+595	+579	+281	+302	+193	+192	+294	+293	+431	+431	+379	-	+240	+230
Te	+852	+857	+574	+558	+468	-	+565	-	+563	-	+867	-	+621	+620
I	+497	+514	+681	+670	+692	-	+797	-	-2,0	-	+464	-	+1023	+1170
Xe	-1042	-	+400	-	+712	-	+898	-	-	-	-869	-	+1385	+1400
CdPd	-87	-100* (-150)†	-132	-150* (-225)†	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CdMn	+169	+171* (+85)†	+232	+260* (+130)†	InMn +144	InMn +146 (+73)†	-	-	-	-	-	-	-	-

* Presente trabalho

** Os valores teóricos para esta matriz foram ajustados com a função $H = H_0 \cos \theta / a^2, 31$.

† Valores normalizados para 6 átomos de Mn.

metro k_F dos elétrons itinerantes, devido à presença da impureza. Isto é muito razoável, pois é sabido que a oscilação da densidade de spin depende somente dos parâmetros da banda, quais sejam: k_F , densidade de estados no nível de Fermi, distribuição da densidade de população em torno do nível de Fermi, etc. Por isso é de se esperar que as perturbações na densidade de spin dos elétrons de condução e nos CHM estejam ligadas às perturbações destes parâmetros da banda e não aos deslocamentos de fase das funções eletrônicas individuais. Admitindo que o CHM é proporcional à densidade de spin, que é função de k_F e r , a variação regular dos CHM sobre impurezas 5sp no sítio Z, em função de Z_{ef} , implica um k_F variável já que r é constante.

Os ajustes feitos com a função (53), cujos resultados aparecem nas Figuras 21 e 22 e na Tabela 4, consistiram essencialmente em achar valores para apenas dois parâmetros e uma normalização que ajustassem a curva teórica aos pontos experimentais existentes. Especificamente ajustamos a fase da função (53) e o parâmetro R. Conhecidas estas duas quantidades, pode-se obter o conjunto completo dos valores teóricos de CHM para todos os elementos 5sp em qualquer sítio, usando as variáveis livres Z_{ef} e r . No presente trabalho, usamos o Cd como referência e levamos em conta que a variação de Z_{ef} entre elementos subsequentes é $\Delta Z_{ef} = 1$ e usamos os valores conhecidos de r . Os ajustes para sítios diferentes mudam muito pouco, se omitirmos no numerador e no denominador a correção pré-assintótica e usarmos simplesmente a função assintótica. Nestas condições, o valor de k_F aumenta de um valor correspondente à correção pré-assintótica. O que é importante é que o argumento todo do co-seno apare

ça no denominador. Mantivemos a correção pré-assintótica no argumento da função (53), porque o defasamento por efeitos pré-assintóticos existe e admitimos que o mesmo pode ser levado em conta através de um k_F efetivo.

A função definida por (53) deve ser considerada como sendo, a menos de uma constante de proporcionalidade, a função efetiva de oscilação da densidade de spin, cujos nodos se afastam do Mn na medida que Z_{ef} cresce. Enquanto no modelo BC, equação (52), as constantes de intensidade α_j contêm a maior parte da dependência dos CHM com as impurezas, na função (53), a dependência com as impurezas e com os diferentes sítios é descrita analiticamente e está contida totalmente no fator $\cos\theta/\theta^3$. O fator de intensidade H_0 independe das impurezas. Ele é uma constante característica (com dimensão de campo magnético) para cada matriz. O aparecimento explícito das constantes de acoplamento hiperfino atômicas, usadas no modelo BC, é eliminado. Conforme já se expressou acima, segundo a nossa interpretação, todo e qualquer efeito da impureza s-p somente afeta os CHM indiretamente, modificando o meio (elétrons de condução), em termos do parâmetro k_F , dentro do qual o Mn induz a oscilação da densidade de spin. Os CHM sobre os elementos s-p dependem única e diretamente desta densidade de spin.

IV.4 - Interpretação Física do Modelo Semi-Empírico

O modelo fenomenológico, que acabamos de introduzir, exclui a idéia dos deslocamentos de fase das funções de onda dos

elétrons de condução, durante o espalhamento sobre as impurezas, como mecanismo explicativo da variação sistemática dos CHM ao longo da série 5sp. Ao mesmo tempo supõe que a perturbação das impurezas apenas contribui para as variações dos CHM na medida em que introduz distorções locais da banda de condução em termos do parâmetro k_F . A idéia básica é que as impurezas s-p modificam localmente a dinâmica dos elétrons de condução (energia cinética, densidade espacial, massa efetiva, densidade de estados) em sua vizinhança de tal forma que k_F local é cada vez menor ao longo da série s-p. Isto faz com que o comprimento característico (comprimento de onda) da oscilação da densidade de spin, produzida pelos átomos de Mn, dentro da região afetada pela impureza s-p, seja maior do que na matriz pura. Com isto, a função densidade de spin se expande como um todo e apresenta uma fase menor no sítio do átomo de prova (impureza s-p).

O fato da sistemática dos CHM experimentais sobre da série de elementos s-p, por exemplo 5sp, ser praticamente a mesma em matrizes totalmente distintas como o ferro e as diferentes ligas de Heusler, é de importância fundamental. Apesar do modelo BC conseguir explicar o andamento geral desta sistemática e de prever a sua inversão de sinal, ele não explica este determinismo tão bem estabelecido e de validade genérica. A semelhança entre as sistemáticas dos CHM sobre elementos 5sp no ferro e nas ligas de Heusler é marcante e, se considerarmos que o parâmetro de rede do ferro é muito diferente daquele das ligas de Heusler e que os elementos s-p, no ferro, ocupam sítios substitucionais aos próprios átomos magnéticos, ao passo que nas ligas de Heusler ocupam sítios Z não magnéticos, então esta seme

lhança parece mais uma mera coincidência casual. Uma explicação naturalmente deve existir, mas não há, aparentemente, causa co mum no ferro e nas ligas de Heusler para esta coincidência. Pe- lo contrário, para a semelhança de sistemáticas de CHM nas dife- rentes ligas de Heusler, onde os parâmetros de rede e os sítios são os mesmos, deve haver uma causa comum, ligada aos próprios elementos s-p. O fato dos CHM sobre elementos 5sp nos sítios Y (Mn) terem sinal oposto em relação aos sítios Z, de acordo com a função densidade de spin, mostra que este determinismo da sis- temática dos CHM reside, de fato, em um determinismo da própria densidade de spin.

A semelhança nas sistemáticas dos CHM é marcante com respeito às posições relativas dos pontos experimentais sobre a curva sistemática. Os CHM são negativos no início da série, in- vertem o sinal no Sn e são positivos nos elementos subseqüentes, ver Figura 21 e 22. Estamos convencidos de que este determinis- mo contém uma parte importante da explicação para o comportamen- to dos CHM ao longo de uma série de impurezas s-p numa dada ma- triz. Ele mostra que o elemento s-p domina fortemente o compor- tamento dos elétrons de condução s em sua vizinhança e que os efeitos provindos de fora desta vizinhança não passam de peque- nas perturbações. Esta conclusão parece ser razoável, pois, co mo é bem sabido, qualquer perturbação, envolvendo número de elê- trons, é blindada dentro de algumas distâncias interatômicas. Na maioria das ligas de Heusler, o grande fornecedor de elétrons s é o próprio elemento s-p e, por isso, não deve surpreender o fa- to da densidade de elétrons s ou o caráter s dos elétrons itine- rantes seja dominado localmente por estes elementos. O fato da

sistemática dos CHM não depender apreciavelmente da matriz mostra inconfundivelmente que o elemento s-p consegue estabelecer, independentemente desta matriz e dentro do volume efetivo para as contribuições ao CHM, uma situação, em termos de k_F^{ef} , que lhe é característica. A grande semelhança entre as sistemáticas para CHM sobre elementos s-p em matrizes diferentes não nos parecerá tão estranha, se considerarmos que um átomo de prova s-p, em diferentes matrizes de Heusler, pode ter, num caso, primeiros vizinhos diferentes (Pd, Ni, etc), porém, com propriedades metálicas totalmente semelhantes (mesmo número de elétrons) ou, noutro caso, terceiros vizinhos diferentes que, devido à distância já relativamente grande, representam apenas pequenas perturbações no sítio do átomo de prova. Um estudo do efeito dos átomos X (Y) sobre CHM, nos sítios Y (X) nas ligas de Heusler, foi feito, em termos de interações de três corpos, por C.Manohar e V.K.Kelkar⁽³²⁾. Tais estudos relacionam-se com o parâmetro R nas expressões (54) e (55) do presente trabalho. Que a determinação dos CHM depende desta capacidade dos elementos 5sp de estabelecerem um k_F^{ef} característico, recebe um apoio substancial através dos resultados experimentais do presente trabalho, que, além de revelarem este determinismo do CHM para o Cd no sítio do Sb, mostram também que o CHM oscila com a distância (sítios diferentes), apresentando inversões de sinal em acordo total com a oscilação da densidade de spin correspondente a um k_F bem definido.

Ao lado deste certo determinismo dos CHM, verificado para cada elemento s-p em relação a matrizes diferentes, existe a variação regular dos CHM ao longo da série de impurezas s-p,

numa dada matriz, que depende claramente de características individuais dos elementos s-p e cujos efeitos devem ser introduzidos pelos mesmos sob a forma de modificações locais do parâmetro k_F . Observa-se ainda que o CHM sobre dado elemento s-p depende totalmente da sua situação de impureza ou átomo da matriz. Assim, o CHM sobre um dado elemento 5sp, que compõe a matriz Heusler, ajusta-se perfeitamente dentro da sistemática de CHM da série de impurezas 5sp na mesma matriz. O que se conclui disto é que cada impureza s-p, no sítio Z de uma dada matriz Heusler X_2YZ , vê em sua volta um meio envolvente muito pouco diferente daquele no qual ele próprio é o elemento Z da liga de Heusler. Em outras palavras, não faz muita diferença, no que se refere ao CHM, se os terceiros vizinhos são In, Sn ou Sb ou outros 5sp. Isto mostra que, para efeito de CHM sobre elementos s-p, o caso de uma liga de Heusler, por exemplo Pd_2MnSb , dopada com impurezas s-p, pode ser tratada, com boa aproximação, como uma justa posição de pequenas células de ligas de Heusler diferentes do tipo Pd_2MnZ , onde Z simboliza os diferentes elementos s-p da série. Em cada célula, o efeito das células vizinhas representa apenas uma pequena perturbação. O nível de Fermi, dentro de cada uma destas células é necessariamente o mesmo, porém, k_F^{ef} poderá ser diferente e dependente do elemento s-p. Na presente aproximação, definimos simplesmente um vetor de Fermi efetivo $k_F^{ef}(Z_{ef}, r)$ ver equação (55). Com isto aparece, na expressão habitual para a oscilação da densidade de spin, k_F^{ef} em lugar do k_F constante e, por isso, os CHM serão dados pela equação (53).

Detalhes sobre os mecanismos, responsáveis por esta dinâmica dos elétrons de condução, ainda estão em vias de estudo.

do. É certo que a crescente eletronegatividade, ao longo da série s-p e a transferência de carga tem algum papel na determinação do parâmetro k_F^{ef} , porém, é difícil acreditar que estes efeitos relativamente pequenos e não totalmente regulares possam ser responsáveis por uma sistemática tão regular e rígida. Tudo faz crer que os elementos s-p diminuem, localmente, o caráter s dos elétrons itinerantes, na medida em que o seu número atômico cresce, possivelmente devido a ressonâncias p.

A diminuição de k_F , produzida pela substituição gradativa do Sn da liga Pd_2MnSn por Sb, resultando $Pd_2MnSn_{1-y}Sb_y$, tornou-se bastante evidente nas medidas de CHM sobre átomos de prova Cd, Sn e Sb nestas ligas. Estas medidas são descritas no item III.1 e que aqui passamos a discutir em termos do presente modelo semi-empírico.

Dos ajustes apresentados na Figura 22, obtêm-se que, para a liga Pd_2MnSn , k_F vale no mínimo $1,38 \text{ \AA}^{-1}$, que é bem maior do que k_F de $1,20 \text{ \AA}^{-1}$, obtido para a liga Pd_2MnSb e mostra que k_F diminui da primeira para a segunda liga. Le Dang Khoi et al.⁽²⁸⁾ sugerem $k_F = 1,35 \text{ \AA}^{-1}$ para Pd_2MnSn . O comportamento dos CHM, em função de y, na série $Pd_2MnSn_{1-y}Sb_y$, mostra as variações de k_F com detalhes. Como, de fato, está envolvida uma variação da própria matriz, deve-se levar em conta um deslocamento de fase negativa da oscilação da densidade de spin, devido a uma pequena diminuição do Z_{ef} de cada elemento s-p. Contudo, segundo as estimativas habituais, haveria um aumento de k_F , devido ao crescimento do número de elétrons, que deveria dar origem a um deslocamento de fase positivo bem maior. A experiência, porém, pode ser interpretada muito melhor quando os deslocamentos de fase

globais são negativos, ver Figura 20 e 21. Analisando com cuidado o comportamento dos CHM sobre os três elementos Cd, Sn e Sb em função de y , o primeiro medido neste trabalho e estes dois últimos na referência 18, e as curvas sistemáticas para Pd_2MnSb e Pd_2MnSn , nas Figuras 21 e 22, ficará evidente que estão envolvidos uma variação de fase negativa da função (53) e uma variação de amplitude. Para valores de y crescentes, segundo a nossa interpretação, k_F diminui, produzindo deslocamentos de fase negativos, ao mesmo tempo que a amplitude da função (53) cresce. (Comparar as curvas para Pd_2MnSb na Figura 21 com a da Pd_2MnSn , na Figura 22.) Estes dois efeitos combinados e mais a variação do parâmetro R explicam totalmente o comportamento do CHM sobre estes elementos. Considerando a curva para o Pd_2MnSn da Figura 22, observaremos que, com y crescentes, o ponto de cruzamento zero avança do Sb em direção ao Sn, o que tende a diminuir os CHM sobre os elementos à esquerda do Sn e a aumentar aqueles à direita. Ao mesmo tempo, com o aumento da amplitude da curva, aumentam os CHM em todos os elementos. A diminuição, não necessariamente linear, do parâmetro R , com o aumento de y indo de Pd_2MnSn para Pd_2MnSb , tem, no presente caso, o efeito de afastar mais a todos os elementos entre si sobre a curva sistemática de CHM, mantendo fixo aquele para o qual $Z_{ef} = 0$. (Veja com cuidado a Figura 22). Note-se, porém, que o elemento correspondente a $Z_{ef} = 0$ é diferente nas duas ligas devido à variação de Z_{ef} mencionada acima e disto decorre um comportamento dos CHM menos trivial.

Para y crescentes, o CHM do Sn começa em -37 kOe, inverte o sinal para $y = 0,7$ e aumenta até $+200$ kOe para $y = 1$.

No Cd, os efeitos se compensam em grande parte, donde a variação do CHM ali ser pequena, de -200 kOe até -236 kOe. No Sb, ao contrário, os efeitos todos se somam, produzindo uma variação muito grande do CHM, de +200 kOe até +600 kOe.

As variações de k_F , envolvidas nas ligas de $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1-y}\text{Sb}_y$, são devidas a variações da própria matriz e não de um k_F^{ef} local. Quer dizer que nesta série de ligas variamos o k_F médio (do cristal virtual). Partimos com $k_F = 1,38 \text{ \AA}^{-1}$ para $y = 0$ (sō Sn) e chegamos ao $k_F = 1,20 \text{ \AA}^{-1}$ para $y = 1$ (sō Sb). Vemos que k_F diminui para variações de y entre 0 e 1, devido à presença crescente do Sb. Espera-se que, se o Sb diminui o k_F da liga toda, é porque cada átomo de Sb determina nas suas imediações um k_F^{ef} menor do que o Sn.

É interessante mencionar ainda um outro caso experimental onde k_F varia. M.B.Stearns⁽³³⁾ mostra que, numa matriz de ferro, a perturbação dos CHM sobre Fe, tendo uma impureza s-p, (substitucional) como primeiro, segundo ou terceiro vizinho, etc., revela uma oscilação centrada sobre a impureza, com exatamente a mesma forma da oscilação de densidade de spin, criada por átomos magnéticos, porém, de intensidade dez vezes menor. No caso do Al em ferro, para o qual são apresentados maiores detalhes, estas oscilações correspondem a um k_F 25% menor do que o k_F da matriz pura. Estes resultados são obtidos de análises delicadas da forma das linhas Mössbauer por computador. Esta variação de k_F corresponde ao que se pode esperar em termos da equação (55), confirmando a diminuição do k_F^{ef} , prevista para o Al em ferro.

IV.5 - Acoplamentos entre Átomos Magnéticos

Finalmente, é preciso voltar ao problema dos acoplamentos entre os átomos de Mn, cujo entendimento constitui-se no objetivo fundamental e no resultado final prático de toda investigação através dos CHM.

No sítio regular do Mn (Y) em ligas de Heusler, os CHM sobre impurezas com Z_{ef} pequenos (Cd por exemplo) e que, portanto, perturbam muito pouco os elétrons de condução, são positivos ao passo que, no sítio Z, são negativos (ver curva contínua da Figura 20). Tais campos são paralelos à magnetização dos elétrons de condução, induzida pelos átomos de Mn e paralelos também aos momentos magnéticos do Mn nestes sítios. Le Dang Khoi et al. (11,29) observaram em várias ligas de Heusler, que o acoplamento do momento magnético do Mn em sítio Z com o Mn em seu sítio regular (Y) é quase sempre antiparalelo. Não o é sempre, provavelmente, porque um átomo de Mn possui em geral Z_{ef} pequeno e negativo e, além de polarizar os elétrons de condução, introduz também uma perturbação na densidade destes, aumentando k_F . Com isto, pode acontecer que um átomo de Mn, no sítio Z veja uma polarização dos elétrons de condução diferente daquela vista por um átomo de Cd ou Ag no mesmo sítio. As observações acima mostram que o momento magnético de um átomo de Mn se acopla paralelamente à magnetização local dos elétrons de condução, induzida pelos outros átomos de Mn.

É interessante notar que, enquanto o CHM, sobre Cd (Z_{ef} pequena) substitucional ao Mn em ligas de Heusler, é positivo e o acoplamento do Mn neste sítio é ferromagnético, numa matriz

de ferro o CHM, sobre o Cd, substitucional, é negativo e, no entanto, o acoplamento do Fe, no mesmo sítio, também é ferromagnético. Note-se que o Fe, como impureza substitucional ao Mn em ligas de Heusler, também se acopla ferromagneticamente. Esta aparente contradição é eliminada se levarmos em conta que, enquanto o Cd em ligas de Heusler constitui impureza com Z_{ef} muito pequeno, em matriz de ferro constitui uma impureza de Z_{ef} grande, de tal forma que um átomo de Fe ou de Cd podem estar sentindo polarizações distintas para os elétrons de condução na mesma matriz de ferro.

Com os dados experimentais de CHM, disponíveis atualmente, é possível pensar-se em verificar a relação entre CHM e temperaturas Curie (T_c). Teoricamente o CHM e a energia de acoplamento (T_c) num dado sítio são ambos proporcionais à densidade de spin neste sítio e, portanto, proporcionais entre si. O ideal seria se pudéssemos procurar esta relação entre CHM, devidos unicamente aos elétrons de condução, e o acoplamento magnético (T_c), ambos para um mesmo átomo num mesmo sítio, por exemplo, Mn em ligas de Heusler. Porém, ainda não são disponíveis dados experimentais ou um método de estimativa suficientemente preciso para os CHM, devidos aos elétrons de condução. Existem, isto sim, dados de CHM sobre outros elementos que, de alguma forma se aproximam disto. O CHM, devido aos elétrons de condução, medido sobre o Cd, no presente trabalho, não deve ser muito diferente daquele sobre o Mn no mesmo sítio. A polarização dos elétrons, que um átomo de Mn sente, deve corresponder a uma fase da função (53) um pouco maior do que a sentida pelo Cd, mais parecida com a da Ag. Localizando a fase aproximada da Ag em sítio-

tios do Mn sobre a curva para o Pd_2MnSb na Figura 21 e para Pd_2MnSn na Figura 22, encontraremos valores previstos para CHM sobre Ag nas duas ligas, que são, por enquanto, os únicos casos de CHM, medidos sobre elementos s-p, no sítio do Mn em ligas de Heusler estioiquiométricas. A razão entre estes dois valores de CHM e a razão entre as correspondentes temperaturas Curie são muito parecidas. Este fato isolado pode não ser muito convincente, porém, a relação entre CHM e as T_c é incontestável a partir da nossa Figura 14. Observa-se ali que as duas quantidades, o CHM sobre Cd nas ligas $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ e as T_c apresentam, com as variações de y , uma semelhança funcional notável, ou seja, uma proporcionalidade simples. Mas estas T_c referem-se ao acoplamento do Mn no sítio regular do Mn (Y), ao passo que os CHM foram medidos sobre o Cd no sítio Z (do Sn ou Sb). Esta diferença de sítio, no entanto, corresponde a uma diferença de fase, em termos da equação (53), que vale aproximadamente π radianos e implica apenas na oposição de sinal, observada experimentalmente. Nestas condições as variações da função (53) com y , discutidas no item anterior, produzem variações muito semelhantes nos valores do CHM sobre o Cd (sítio Z) e da T_c , já que ambos são proporcionais à densidade de spin, o que explica a sua proporcionalidade simples, observada na Figura 14 e confirma a relação funcional entre os CHM e as T_c .

V - CONCLUSÕES

As técnicas de medida macroscópicas, como difração de raios-X e de nêutrons, magnetometria, etc., permitem obter informações sobre a estrutura e ordem atômica macroscópica. A eficácia destas técnicas reduz-se, no entanto, em grande parte quando se trata de observar pequenas quantidades de impurezas ou de desordem atômica em pequenas proporções numa liga ordenada.

A medida das interações hiperfinas, atuando sobre os núcleos de uma amostra, é um método alternativo microscópico e em parte complementar às medidas macroscópicas no estudo de distribuições de cargas elétricas e de momentos magnéticos nas proximidades do núcleo de prova. Em especial, a técnica da correlação angular diferencial é muito sensível, permitindo investigar efeitos de pequenas quantidades de impureza e/ou desordem localmente. No presente trabalho, tivemos oportunidade de observar esta característica da correlação angular perturbada. Mesmo em ligas de Heusler (cúbicas) perfeitamente ordenadas, do ponto de vista das técnicas macroscópicas, ocorre alguma desordem, que é detectada facilmente pela observação de frequências quadrupolares na região paramagnética e de distribuições de frequências magnéticas abaixo da temperatura Curie (T_c).

A partir das distribuições de frequências magnéticas, observadas na região de transição de fase magnética da liga $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$, por exemplo, foi possível confirmar a microestrutura de fases magnéticas, proposta pelos autores da referência 17, ou seja, uma coexistência das fases ferromagnética e anti-ferromagnética na forma de pequenos domínios diferentes. As fre

quências quadrupolares, medidas em diversas amostras, conforme descrição no Capítulo III, mostraram a desordem In e Sn ou Sn e Sb nas ligas $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ e $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ ou a presença dos átomos de Pd preenchendo os sítios vazios da liga $\text{Pd}_{1+x}\text{MnSb}$ na medida que x aumenta.

Fizemos um estudo sistemático dos CHM atuando sobre o núcleo de ^{111}Cd como impureza nas três séries de ligas de Heusler $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$, $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ e $\text{Pd}_{1+x}\text{MnSb}$ para vários valores de x e de y ($0 \leq x, y \leq 1$).

Na série $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$, foram mostradas claramente as regiões; antiferromagnéticas, para valores de x pequenos, mistura de antiferro e ferromagnetismo para $x \approx 0,6$ e, finalmente, ferromagnética para x próximo a 1. A série $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ é ferromagnética para todos os valores de y e o CHM negativo sobre o Cd (ocupando sítio Z) cresce lentamente em módulo com y. O aspecto mais importante nestas ligas, na região ferromagnética, é a proporcionalidade entre o valor do CHM sobre Cd e as correspondentes T_c das ligas, conforme se mostra na Figura 14. Este resultado evidencia uma correlação funcional direta dos CHM com os acoplamentos magnéticos entre os átomos de Mn (que são responsáveis pela T_c). Tal fato é esperado uma vez que tanto os CHM como os acoplamentos magnéticos são proporcionais à densidade de spin nos sítios dos átomos. No presente caso, esta correlação é constatada diretamente, de forma simples e clara, porque a diferença de fase da função densidade de spin entre o sítio do Mn e o sítio do Cd (sítio Z), que corresponde a uma diferença de $1,3 \text{ \AA}$ na distância aos átomos de Mn, é de aproximadamente π radianos e, além disto, o Z_{ef} do Cd não é muito diferente daquele do Mn.

Na liga $\text{Pd}_{1+x}\text{MnSb}$, foram observados três campos sobre o Cd, um primeiro, positivo, de aproximadamente 250 kOe, um segundo, negativo, de valor semelhante, e um terceiro, de aproximadamente metade dos dois precedentes. Os três campos variam pouco com x e foram associados aos três sítios diferentes da liga, respectivamente, sítios Y (Mn), sítios Z (Sb) e sítios X (Pd). Tal interpretação concorda com os trabalhos experimentais das referências 11 e 28 e com trabalhos teóricos, como, por exemplo, o da referência 10, segundo os quais os campos são negativos para elementos s-p, com Z_{ef} pequenos, em sítios X (primeiro vizinho do Mn) e sítios Z (segundo vizinho do Mn) e positivos em sítios Y (terceiro vizinho do Mn).

A interpretação de nossas medidas de CHM sobre o ^{111}Cd nas três séries de ligas de Heusler através do modelo de Blandin e Campbell⁽⁵⁾ não foi satisfatória. O comportamento qualitativo dos CHM de fato é reproduzido, mas o modelo apresenta dificuldades consideráveis quando tentamos uma análise quantitativa dos dados existentes atualmente. As restrições mais sérias são (veja seção IV.2 e IV.4 para mais detalhes):

i - A descrição das variações dos CHM sobre Cd, Sn e Sb nas ligas $\text{Pd}_2\text{MnIn}(\text{Sn},\text{Sb})$, além de ser meramente qualitativa, ela supõe que k_F é maior para Pd_2MnSb do que para Pd_2MnSn , o que não corresponde às observações experimentais (ver seção IV.4).

ii - Os ajustes independentes para os CHM sobre o Cd nos três sítios e para os CHM em função do Z_{ef} para a série de impurezas 5sp, na liga Pd_2MnSb , apresentam uma inconsistência de fase de aproximadamente um radiano.

iii - Os valores de CHM teóricos, ajustados para a série de impurezas 5sp na liga Pd₂MnSb, são aproximadamente 30% menores do que os valores experimentais.

Face a estes problemas, fizemos um estudo analítico completo dos CHM medidos sobre Cd nos três sítios da liga Pd_{1+x}MnSb, juntamente com dados de CHM existentes na literatura para outros elementos 5sp na mesma liga. Foi possível identificar um comportamento simples e sistemático para CHM sobre impurezas 5sp, tanto na liga Pd₂MnSb como em outras ligas de Heusler. Este comportamento foi traduzido em termos de um modelo semi-empírico, onde os CHM são descritos simultaneamente e consistentemente em função da distância r (entre o sítio onde se mede o CHM e o átomo magnético de Mn) e da diferença de carga efetiva Z_{ef} . As expressões

$$H = H_0 \frac{\cos\left(2k_F r - \frac{\pi Z_{ef}}{R} + \frac{C}{k_F r}\right)}{\left(2k_F r - \frac{\pi Z_{ef}}{R} + \frac{C}{k_F r}\right)^3} \quad (53)$$

contendo os parâmetros k_F e R e as variáveis livres r e Z_{ef} é funcionalmente idêntica à da oscilação da densidade de spin, tanto na variável r como na variável Z_{ef} . Esta expressão descreve, provavelmente, todos os resultados de CHM nas ligas de Heusler, baseadas no Mn (veja Figuras 21 e 22). Usando a expressão acima, foram feitos ajustes aos dados experimentais existentes, variando os parâmetros k_F e R , onde R é característico de cada matriz, e foram previstos valores de CHM, com sinal, para impurezas 5sp em ligas de Heusler, ainda não medidos. Além disso, os CHM so-

bre impurezas 5sp em matriz de ferro (Co e Ni) também são ajustados, ver Figura 22.

As conclusões mais importantes que decorrem deste modelo semi-empírico são:

i - O efeito das impurezas não-magnéticas (5sp) sobre os CHM somente existe na medida em que estas conseguem alterar (localmente) o parâmetro k_F , produzindo um k_F efetivo. Não se poderia esperar outra coisa uma vez que impurezas não-magnéticas, isto é, perturbações de carga não podem, diretamente, produzir efeitos magnéticos, mas somente afetá-los indiretamente, modificando o meio onde os átomos magnéticos induzem a oscilação da densidade de spin.

ii - O parâmetro k_F^{ef} (vetor de Fermi efetivo) diminui uniformemente ao longo da série de elementos 5sp em ligas de Heusler não importando se estes estão na condição de componentes da matriz ou na condição de impurezas. Contudo, quantitativamente, esta variação é diferente em cada matriz por causa do envolvimento do parâmetro R.

iii - Os CHM parecem ser simplesmente proporcionais à densidade de spin, seja como função da distância r, seja como função de Z_{ef} da série de impurezas. Nenhum parâmetro das impurezas aparece explicitamente na equação (53), mas somente no argumento da função. Todos os CHM são descritos pela mesma curva $H_0 \cos\theta/\theta^3$. O único papel da impureza, na criação do CHM sobre seu próprio núcleo, resume-se, aparentemente, em dar ao k_F^{ef} local um valor característico e, com isto, deslocar a fase da função oscilação da densidade de spin (inteira e não apenas do co-

-seno) sem afetar a sua amplitude (H_0), que é característica de cada matriz (ver Figuras 21 e 22).

A conclusão de que o vetor de Fermi k_F^{ef} decresce ao longo da série de impurezas 5sp, como consequência de efeitos locais, devidos aos elementos 5sp, parece-nos a menos trivial de todas. Os mecanismos responsáveis por este comportamento ainda não são suficientemente entendidos e merecerão futuras investigações. Acreditamos, porém, que isto não afeta as nossas conclusões que resultam diretamente da interpretação de resultados experimentais.

A obtenção de valores experimentais de CHM para um mesmo átomo de prova em três ou mais sítios diferentes, juntamente com a interpretação dada aqui, poderia, ao que nos parece, constituir-se numa técnica experimental de grande precisão para as medidas do vetor de Fermi k_F médio (do cristal virtual). Este parâmetro é fundamental na descrição das interações magnéticas.

Finalmente, os nossos dados experimentais de CHM nos três sítios e a interpretação geral das sistemáticas de CHM, sobre elementos 5sp em ligas de Heusler, dão consistência à oscilação da densidade de spin e a colocam como mecanismo básico das interações magnéticas nestes compostos intermetálicos.

São obviamente necessárias medidas de CHM sobre diferentes elementos s-p nos vários sítios de diferentes ligas de Heusler para testar mais amplamente o modelo fenomenológico, introduzido neste trabalho. Tais medidas equivalem a uma determinação experimental de k_F e, por isso, mostrariam se há em k_F uma

dependência com a impureza de prova ou não e qual é mais precisamente a dependência deste parâmetro com a matriz. O conhecimento preciso das dependências deste parâmetro possibilitaria uma melhor previsão de propriedades magnéticas das ligas de Heusler e, possivelmente, dos metais em geral. Por outro lado, são previstos, nas Figuras 21 e 22 e Tabela 4, valores para CHM sobre elementos 5sp para um grande número de casos, cuja consistência com os valores experimentais seria interessante testar.

REFERÊNCIAS

1. D.J.W.Geldart - Phys. Lett. 38A (1972) 25.
2. E.Daniel e J.Friedel - J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 1601.
3. I.A.Campbell - J. of Phys. C. Solid State Phys. 2 (1969) 1339.
4. A.Narath - Phys. Rev. 163 (1967) 232.
5. A.Blandin and I.A.Campbell - Phys. Rev. Lett. 31 (1973) 51.
6. P.Jena and D.J.W.Geldart - Solid State Comm. 15 (1974) 139.
7. B.Caroli et A.Blandin - J. Phys. Chem. of Solids 27 (1966) 503.
8. C.C.M.Campbell - J. of Phys. F: Solid State Phys. 5 (1975) 1931.
9. I.A.Campbell and A.Blandin - J. of Magn. and Mag. Mat. 1 (1975) 1.
10. P.Jena and D.J.W.Geldart - Phys. Rev. B7 (1973) 439.
11. Le Dang Khoi, P.Veillet and I.A.Campbell - Hyperfine Interactions 4 (1978) 379.
12. G.Malmström, D.J.W.Geldart and C.Blomberg - J. Phys. F: Metal Phys. 6 (1976) 233.
13. R.M.Steffen and H.Frauenfelder - The Influence of Extranuclear Fields on Angular Correlations, em: E.Karlsson, E.Mathias and K.Siegbahn - Perturbed Angular Correlations, Amsterdam, North Holland, 1965, cap. 1.
14. H.Frauenfelder, R.M.Steffen - Angular Correlations, em: K.Siegbahn - Alpha-Beta and Gamma Ray Spectroscopy. Amsterdam, North Holland, 1965, v. 2, p. 997.
15. H.Gabriel - Theory of the Influence of Environment on the Angular Distribution of Nuclear Radiation, Phys. Rev. 181 (1969) 506.
16. F.P.Livi, R.Brito - (Resumos da XXVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira Para o Progresso da Ciência - Brasília) em Ciência e Cultura - V. 28 (7) 1976, p. 21.

17. P.J.Webster and M.R.I.Ramadan - J. Magn. and Mag. Mat. 5 (1977) 51.
18. D.C.Price, J.D.Rush, C.E.Johnson, M.F.Thomas and P.J.Webster - J. de Phys. Coll. C6, supl. au n^o 12, 37 (1976) p. C6-317.
19. R.P.Livi, M.Behar and F.C.Zawislak, Hyperfine Interactions, 5 (1977) 1.
20. Table of Nuclear Spins and Moments, em: E.Karlsson, E.Mathias and K.Siegbahn - Perturbed Angular Correlation, Amsterdam, North Holland, 1964, p. 389.
21. P.J.Webster and R.S.Tebble - Phil. Mag. 16 (1967) 347.
22. K.Endo - J. of the Phys. Soc. of Japan, 29 (1970) 643.
23. P.J.Webster e R.M.Mankikar, comunicação privada.
24. L.J.Swartzendruber and B.J.Evans - Phys. Lett. 38A (1972) 511.
25. J.Schaf, L.Mendoza Zelis, E.R.Fraga, R.P.Livi, F.C.Zawislak, P.J.Webster and R.M.Mankikar - Hyperfine Interactions, 4 (1978) 397.
26. W.Walus, R.Goss-Zurek, B.Styczen and A.Szytula - Proc. Conf. Hyperfine Int. Upsala (1972) 182.
27. C.C.M.Campbell and J.A.Cameron - J. Phys. F: Metal Phys. 6 (1976) L 221.
28. Le Dang Khoi, P.Veillet and I.A.Campbell - J. Phys. F: Metal Phys. 8 (1978) 1827.
29. Le Dang Khoi, P.Veillet and I.A.Campbell - J. Phys. F: Metal Phys. 8 (1978) 1811.
30. B.Lindgren, K.Pernestel, S.Bedy and E.Karlsson - J. Phys. F: Metal Phys. 7 (1977) 2405.
31. G.C.Carter, L.H.Bennet and D.J.Kahan - Metallic Shifts in NMR, Part I (2) 1977, p. 3.
32. C.Manohar and U.K.Kelkar - Phys. Stat. Solidi (B) 73 (1976) 735.

33. M.B.Stearns - Phys. Rev. 147 (1966) 439.
34. H. de Waard and V.Lakshminarayana - Phys. Lett. 67A (1978) 219.
35. D.A.Shirley, S.S.Rosenblum and E.Matthias - Phys. Rev. 170
(1968) 363.
36. M.B.Stearns - Phys. Rev. B, 8 (1973) 4389.