

ARMANDO YOSHIHAKI TAKEUCHI

RESISTIVIDADE ELÉTRICA DOS COMPOSTOS

INTERMETÁLICOS $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

$(x \leq 0,20)$

Tese de

Mestrado

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

- 1982 -

AGRADECIMENTOS

- Meus maiores agradecimentos à Profa. Sonia Franco da Cunha, como Orientadora, a quem devo os primeiros ensinamentos na técnica de resistividade elétrica e também por seu essencial apoio e estímulo recebido durante a realização deste trabalho.

- Ao Prof. Affonso Augusto Guidão Gomes, por seu interesse constante e pelas proveitosas discussões.

- Ao Prof. Delmar Brandão, da UFRGS, por sua participação no projeto de construção do criostato para medidas de resistividade elétrica.

- Ao Prof. Augusto Batista, do I.E.N., pela análise de raio-X realizada nas amostras.

- A Henrique Duarte, pela valiosa colaboração, dedicação no trabalho de laboratório e, principalmente, no sistema de baixa temperatura. Estendo também este agradecimento A Ivanildo A. de Oliveira.

- Às divisões de eletrônica, oficina mecânica e vidraria, pela execução dos trabalhos de apoio técnico. Em especial, agradeço ao técnico Benício Grosso, pelo delicado e difícil trabalho de mecânica que realizou.

- À Clélia Mineiro e Marlene Bonacossa Mello, pelo carinho e dedicação com que datilografaram este trabalho.

- Ao meu colega de trabalho Dante Ferreira Franceschini Filho, pelo companheirismo e apoio no dia a dia de laboratório.

- Aos meus amigos de apartamento, com os quais convivi durante estes anos, pelo apoio e incentivo recebidos.

- Finalmente, meus agradecimentos vão a todos aqueles que, de alguma forma, colaboraram na realização deste trabalho.

- Às instituições que apoiaram este trabalho - CBPF, CNPq e CAPES.

RESUMO

Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura ($1,5 \leq T \leq 300\text{K}$), foram realizadas na serie de compostos intermetálicos pseudo-binários $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ na região concentrada em ferro ($x \leq 0,20$). As curvas obtidas apresentam um comportamento anômalo com evidências da existência de diversos tipos de magnetismo ao longo da serie e também em função da temperatura.

Alguns resultados foram interpretados com base em medidas de magnetização em certas concentrações, as quais apresentam um comportamento característico de vidro de spin ou mictomagnetismo à baixa temperatura e evidência de desordenamento magnético ao decrescer a temperatura a partir de T ambiente.

A resistividade residual, magnética e de fonons, temperaturas críticas e outros dados, foram obtidos. Foram também feitas estimativas das contribuições devido aos aglomerados de vidro de spin e/ou mictomagnetismo à resistividade residual e de como estas contribuições afetam as outras grandezas.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
AGRADECIMENTOS	<i>iii</i>
RESUMO	v
LISTA DE FIGURAS	<i>ix</i>
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 - A RESISTIVIDADE ELÉTRICA DE METAIS E LIGAS	
1.1 - O COEFICIENTE DE TRANSPORTE	5
1.1.1 - A Equação de Boltzmann	6
1.1.2 - A Condutividade Elétrica	10
1.2 - ESPALHAMENTO DEVIDO A IMPERFEIÇÕES ESTÁTICAS	15
1.2.1 - A Regra de Ouro de Fermi	16
1.2.2 - Impurezas no Metal	21
1.3 - O ESPALHAMENTO DEVIDO ÀS VIBRAÇÕES DA REDE	30
1.3.1 - Os Processos Elétron-fonon	30
1.3.2 - Dependência da Resistividade com a Temperatura	31

1.4 - O ESPALHAMENTO DEVIDO A IONS MAGNÉTICOS ...	36
1.4.1 - Espalhamento dos Elêtrons pelas Impurezas Magnéticas	37
1.4.2 - Espalhamento por um Íon Magnético - Efeito Kondo	40
1.4.3 - Impurezas Magnéticas Interagindo através de um Campo Interno	43
1.4.4 - Metal quase Ferromagnético - Flutuação de Spín	48

CAPÍTULO 2 - RESISTIVIDADE EM LIGAS METÁLICAS

2.1 - Ligas Diluídas	52
2.1.1 - A Resistividade Residual	52
2.1.2 - A Regra de Matthiessen	53
2.1.3 - O Desvio da Regra de Matthiessen ..	54
2.2 - OS METAIS DE TRANSIÇÃO	57
2.2.1 - A Resistividade Elétrica	58
2.2.2 - Mistura de Spín	60
2.2.3 - A Interação Elêtron-Elêtron	61
2.3 - LIGAS CONCENTRADAS	63
2.3.1 - Ligas Desordenadas	63
2.3.2 - Efeito de Ordem-Desordem	65
2.4 - COMPOSTOS INTERMETÁLICOS	67
2.5 - VIDRO DE SPIN E MICTOMAGNETISMO	69
2.5.1 - Resistividade Elétrica	71

CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
3.1 - INTRODUÇÃO	73
3.1.1 - <i>Generalidades</i>	73
3.2 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	76
3.3 - ANÁLISE DAS AMOSTRAS	82
3.4 - MEDIDA DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA	84
3.4.1 - <i>Método</i>	84
3.4.2 - <i>Equipamento</i>	87
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
4.1 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	90
4.1.1 - <i>Análise de Raio-X</i>	90
4.2 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	108
4.2.1 - <i>Parâmetro de Rede a_0</i>	108
4.2.2 - <i>Resistividade Residual</i>	108
4.2.3 - <i>Alta Temperatura</i>	115
4.2.4 - <i>Baixa Temperatura</i>	122
CONCLUSÃO	127
APÊNDICE A.1	130
APÊNDICE A.2	132
BIBLIOGRAFIA	135

LISTA DE FIGURAS

<u>Fig.</u>	<u>Pág.</u>
1.1.2.1 - Elemento de volume no espaço-k entre as superfícies de energia constante E e $E + \delta E$	12
1.1.2.2 - Deslocamento oblíquo da área dS por δk_x	15
1.2.1.1 - Geometria de espalhamento	20
1.2.2.1 - Resistividade residual dos metais de transição no Al	29
1.4.2.1 - Efeito Kondo	42
1.4.4.1 - Comprimento coerente das flutuações de spin em função da temperatura (a); Resistividade devida à flutuação de spin quando $\lambda_s < \lambda_d$ (b)	49
1.4.4.2 - Comprimento coerente das flutuações de spin em função da temperatura (a); Resistividade devida à flutuação de spin quando $\lambda_s > \lambda_d$ (b)	51
2.1.2.1 - Circuito equivalente da Regra de Matthiessen..	53
2.1.2.2 - A variação da resistividade de um metal ferromagnético com a temperatura	54
2.1.3.1 - Circuito equivalente para o modelo de duas bandas	55
2.2.1 - Densidade de estados versus energia dos metais de transição	57
2.2.1.1 - As bandas s e d antes da hibridização(a); após a hibridização(b).....	59
2.2.2.1 - A estrutura de banda de um níquel ferromagnético	60

2.3.1.1 - A resistividade residual das ligas Cu-Au	65
2.3.2.1 - Temperatura de "annealing" (Cu_3Au)	66
3.1.1.1 - Estrutura da célula unitária da fase de Laves cúbica tipo MgCu_2	75
3.1.1.2 - Estrutura cristalina das fases de Laves	75
3.2.1 - Forno de arco	77
3.2.2 - Fotografia de uma amostra.....	78
3.2.3 - Diagrama de fases (a) CeAl_2 e (b) CeFe_2	80
3.3.2.1 - Reflexão dos raios-X por uma rede cristalina .	82
3.4.1.1 - Resistividade elétrica do Pd e Co	86
3.4.2.1 - Criostato de medida de resistividade elétrica.	88
4.1.2.1 - Resistividade total do composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e sua derivada ($x=0$)	94
4.1.2.2 - Resistividade total do composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e sua derivada ($x=0,035$)	95
4.1.2.3 - Resistividade total do composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e sua derivada ($x=0,07$)	96
4.1.2.4 - Resistividade total do composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e sua derivada ($x=0,10$)	97
4.1.2.5 - Resistividade total do composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e sua derivada ($x=0,15$).....	98
4.1.2.6 - Resistividade total do composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e sua derivada ($x=0,20$)	99
4.1.2.7 - Resistividade total, à baixa temperatura, do composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e sua derivada ($x=0,035$)	100
4.1.2.8 - Resistividade total, à baixa temperatura, do composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e sua derivada ($x=0,07$).	101
4.1.2.9 - Resistividade total, à baixa temperatura, do composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e sua derivada ($x=0,10$)	102

4.1.2.10	- Resistividade total, à baixa temperatura, do composto $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e sua derivada ($x=0,15$)	103
4.1.2.11	- Resistividade total, à baixa temperatura, do composto $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e sua derivada ($x=0,20$)	104
4.1.2.12	- Derivada da resistividade do composto $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ($x=0$; $x=0,35$)	105
4.1.2.13	- Derivada da resistividade do composto $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ($x=0,07$; $x=0,10$)	106
4.1.2.14	- Derivada da resistividade do composto $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ ($x=0,15$; $x=0,20$)	107
4.2.1.1	- Parâmetros de rede do composto $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$.	109
4.2.2.1	- Resistividade magnética e T_c dos compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$	112
4.2.2.2	- Resistividade residual dos compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$	112
4.2.3.1	- Resistividade residual ρ_0 , temperatura de transição T_c , temperatura T_d do máximo de $d\rho/dT$, temperatura do 1º mínimo	121
4.2.4.1	- Gráfico de log log de $\rho-\rho_0$ versus T do $CeFe_2$ a baixas temperaturas	123
A.1.1	- Porta-Amostra	131
A.2.1	- Circuito das Amostras	132
A.2.2	- Circuito dos Sensores (Ge , Pt)	133
A.2.3	- Circuito dos Sensores (Si , GaAs)	134
TABELA 1	-	114

INTRODUÇÃO

A estrutura cristalina e as propriedades magnéticas dos sistemas intermetálicos, pseudo-binários, $M(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ com M =terra rara, revisto por Steiner (1), ou com M =metal de transição como Zr (2) ou Sc (3), tem sido extensamente estudadas.

Mudanças de estrutura de MgCu_2 (C15) para MgZn_2 (C14) e vice-versa dependendo da concentração x , foram observadas em quase todos os sistemas. Embora seus extremos $M\text{Fe}_2$ e $M\text{Al}_2$ se formem com estrutura cúbica MgCu_2 , uma estrutura hexagonal é encontrada para a faixa de concentrações intermediárias. Em geral, a estabilidade da fase está ligada à razão do número de elétrons por átomo.

Outro aspecto observado nestes sistemas, é que o aparecimento de ordem magnética de longo alcance, é independente da mudança de estrutura cristalina. Por exemplo, em $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ a ordem de longo alcance se estabelece para $x \leq 0,25$ enquanto que a fase hexagonal está entre $0,4 < x < 0,6$ - Besnus (4). Em $\text{Zr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ a ordem magnética é sustentada continuamente até a concentração mais alta de alumínio ($x=0,55$) independentemente da estrutura do cristal (cúbico $0 \leq x < 0,24$; hexagonal: $0,26 < x < 0,85$), estudada por Grossinger (2).

Estudos sistemáticos de magnetização em função do campo magnético e da temperatura para várias concentrações, mostra

ram que sistemas com M=terra rara (incluindo Y), apresentam efeitos de remanência para M=Tb (5), Ho (6) e Er (7) e efeitos irreversíveis para M=Y (4). Para este último foi observado um máximo na curva de magnetização em função da temperatura e irreversibilidade abaixo desta temperatura, características estas de um comportamento de vidro de spin e/ou de mictomagnetismo. Estas mudanças de tipo de magnetismo, dependentes da concentração, em tudo se assemelham ao comportamento do composto $Y(Fe_x Co_{1-x})_2$ estudado por Steiner (1), o qual é paramagnético para $x=0$, mictomagnético para $x < 0,1$ e ferromagnético para concentrações mais altas.

Um sistema também muito interessante e bastante investigado pela sua grande variedade de comportamentos magnéticos é o Fe-Al com estrutura Fe_3Al e com 30% Al, o qual é ferromagnético abaixo de 400K, paramagnético abaixo de 170K e mictomagnético abaixo de 92K (8).

Poucas são as investigações em compostos intermetálicos pseudo-binários por meio de medidas de resistividade elétrica. Alguns trabalhos em compostos do tipo MFe_2 são encontrados na literatura : M = Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta - Ikeda (9), Tb - Savage (10) e Ce - Takeuchi (11). Quanto aos sistemas $M(FeAl)_2$ (M=terra rara) alguns resultados na parte concentrada em Al foram obtidos por Gratz (12) para M=Gd e Dy.

Embora estes materiais apresentem dificuldades na fabricação de amostras em geral e em particular para medidas de resistividade elétrica, dada a sua fragilidade, esta técnica proporciona um bom meio de se estudar propriedades de estrutu-

ra eletrônica, bem como interações magnéticas, uma vez que de sordem provocada por diluição e, ordem magnética de curto ou longo alcance, afetam fortemente a dependência da resistividade elétrica com a concentração e com a temperatura.

Neste trabalho pretendemos estudar o sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$, do lado rico em ferro, através de medidas de resistividade elétrica. Neste sistema os compostos extremos são ferromagnético ($x=0$) e antiferromagnético ($x=1$) ambos com estrutura cúbica $MgCu_2$. O cério (que é trivalente no $CeAl_2$) é tetravalente no $CeFe_2$ no qual não possui momento magnético.

O objetivo deste trabalho é investigar, a partir das características deste sistema, a existência ou não de fenômenos observados em sistemas do tipo $M(Fe_{1-x}Al_x)_2$. Ou seja, pela substituição gradual de Fe por Al estudar: formação com estrutura cristalina e parâmetro de rede em função da concentração, transições de fase ordem-desordem magnética em função da temperatura, a possível existência de um estado vidro de spin ou mictomagnético. Além deste estudo, fez parte do nosso trabalho aperfeiçoar e incrementar o equipamento de resistividade elétrica e desenvolver o sistema de fabricação de amostras.

No Capítulo 1, apresentamos uma revisão da teoria básica de resistividade elétrica em metais e ligas, a partir de modelos simplificados, ressaltando o conteúdo fenomenológico.

No Capítulo 2, fazemos uma análise das propriedades de ligas metálicas, vistas pela resistividade elétrica.

No Capítulo 3, damos uma descrição do procedimento experimental utilizado, com detalhes do equipamento de medida e

de fabricação de amostras.

No Capítulo 4, após a apresentação dos resultados experimentais obtidos, fazemos uma discussão dos fenômenos observados.

Finalmente na conclusão, são feitas algumas críticas e sugestões na interpretação dos resultados e, idéias para prosseguimento deste trabalho, são apresentadas.

C A P I T U L O 1

A RESISTIVIDADE ELÉTRICA DE METAIS E LIGAS

1.1 - O COEFICIENTE DE TRANSPORTE

Apesar de terem surgido, nestes últimos anos, várias formulações quânticas para descrever os processos de transporte, a descrição semi-clássica da equação de Boltzmann é até hoje frequentemente utilizada, visto que produz resultados com relativa simplicidade e constitui uma aproximação muito razoável dentro de certos limites. Portanto, a dedução para a fórmula da condutividade elétrica, nesta seção, será baseada em tal formulação.

Para estudarmos os processos de condução dos eletrons dentro de um sólido utilizamos o mesmo processo da teoria cinética dos gases, visto que em alguns sólidos, os eletrons de valência comportam-se como eletrons livres ou quase livres podemdo, portanto, serem visualizados como um gás de partículas que obedece à estatística de Fermi.

Se aplicarmos um campo elétrico estacionário a um grupo de tais eletrons quase livres, estes serão deslocados a uma taxa uniforme no espaço- \vec{k} e, uma vez removido este campo, os eletrons retornarão ao seu estado inicial de equilíbrio, devido a processos aleatórios de colisões a que estão submetidos. Assim, a distribuição final é determinada pelo balanço dinâmico entre os efeitos coerentes do campo elétrico aplicado e os efeitos aleatórios de espalhamento.

No processo de estabilização dos gases as colisões se dão entre as próprias partículas, enquanto que os eletrons alcançam este estado devido ao movimento ou a defeitos da rede.

Nas seções subsequentes obteremos a equação de Boltzmann, e a fórmula geral para a condutividade elétrica.

1.1.1 - A Equação de Boltzmann

A formulação do problema, em termos matemáticos, é feita do mesmo modo que Boltzmann utilizou para obter as propriedades de um gás clássico fora do equilíbrio, especificando-as pelas funções de distribuição $f(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$ no espaço de fase tal que $f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ representa o número de partículas cujas posições no espaço real estão em um volume $dx dy dz$ em torno de x, y, z e cujas componentes do momento estão em uma faixa $dp_x dp_y dp_z$ em torno de p_x, p_y, p_z .

Focalizemos a nossa atenção em uma pequena região do espaço de fase e estudemos a evolução temporal da função de distribuição f , quando o gás está sujeito a influências externas. Convém distinguir, neste momento, as influências de campo (elétrico, magnético), de gradiente de temperatura, etc. e, por outro lado, a influência das colisões. Formalmente:

$$\frac{df}{dt} = \left. \frac{df}{dt} \right|_{\text{campo}} + \left. \frac{df}{dt} \right|_{\text{colisões}} \quad (1.1.1.1)$$

Algumas modificações são necessárias quando tratamos com um gás de eletrons: assim, em vez do momento \vec{p} , utilizamos

o vetor de onda \vec{k} e suas componentes e, além disso, redefini-
mos f , a densidade de partículas no espaço de fase, como a
fração de estados ocupados.

Para sólidos cujas condições são uniformes no espaço
podemos omitir a dependência da função de distribuição com x, y
e z , tornando-a uma função apenas de k_x, k_y e k_z . Assim a fra-
ção de estados em um elemento de volume $dk_x dk_y dk_z$ em torno de
 k_x, k_y e k_z que estão ocupados, será dada por:

$$f(k_x, k_y, k_z) dk_x dk_y dk_z \quad (1.1.1.2)$$

Em particular, se o gás de eletrons está em equilí -
brio a uma temperatura T , f torna-se apenas a função de distri -
buição de Fermi-Dirac. Assim:

$$f_0 = \left[e^{\frac{E - E_F}{k_B T}} + 1 \right]^{-1} \quad (1.1.1.3)$$

Determina-se a influência de um campo elétrico uni -
forme, E_x , aplicado a um gás de eletrons em uma certa direção
 x , especificando-se a variação da função de distribuição devi-
da a este campo.

Todos os estados ocupados no espaço \vec{k} , em um tempo
 δt , sofrerão um deslocamento uniforme δk_x , enquanto que k_x au-
menta uniformemente com o tempo de acordo com a lei de movimen -
to:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} \quad (1.1.1.4)$$

onde

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad e \quad \vec{F} = e\vec{E}$$

assim

$$\frac{dk_x}{dt} = \frac{eE_x}{\hbar} \quad (1.1.1.5)$$

então

$$\delta k_x = \frac{eE_x \delta t}{\hbar} \quad (1.1.1.6)$$

e a nova função de distribuição f será a mesma do equilíbrio, f_0 , deslocada por δk_x , ou seja:

$$f(k_x, k_y, k_z) = f_0(k_x - \delta k_x, k_y, k_z) \quad (1.1.1.7)$$

Para pequenos deslocamentos da distribuição de equilíbrio, no espaço \vec{k} , podemos escrever a nova função de distribuição f da seguinte maneira:

$$f = f_0 - \frac{\partial f_0}{\partial k_x} \frac{eE_x \delta t}{\hbar} \quad (1.1.1.8)$$

Como f_0 depende de k_x apenas através da energia E , isto é:

$$\frac{\partial f_0}{\partial k_x} = \frac{df_0}{dE} \frac{\partial E}{\partial k_x} \quad (1.1.1.9)$$

$$e v_x = \frac{\partial \omega}{\partial k_x} \quad \text{então } v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x} \quad e \quad \frac{\partial E}{\partial k_x} = \hbar v_x$$

Portanto:

$$\frac{\partial f_0}{\partial k_x} = \frac{df_0}{dE} \hbar v_x \quad (1.1.1.10)$$

e a distribuição varia com o campo elétrico externo:

$$\left. \frac{df}{dt} \right|_{\text{campo}} = - \frac{df_0}{dE} v_x e E_x \quad (1.1.1.11)$$

Por outro lado, para calcularmos a influência das colisões, vamos, para a simplicidade de cálculos (válida sob certas circunstâncias), supor que existe um tempo de relaxação τ (uniforme sobre toda a superfície de Fermi) que descreve a resposta da distribuição dos elétrons ao efeito das colisões. Assumimos, então, que a taxa de variação da função de distribuição f , em qualquer ponto da superfície de Fermi, causada pelas colisões, tem a forma:

$$\left. \frac{df}{dt} \right|_{\text{colisões}} = - \frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau} = - \frac{f_1(\vec{k})}{\tau} \quad (1.1.1.12)$$

ou seja, uma distribuição $f(\vec{k})$ perturbada pelo campo elétrico externo retornará exponencialmente a distribuição de equilíbrio $f_0(\vec{k})$, quando este campo é desligado, com um tempo de relaxação característico τ , restabelecido somente pelas colisões. Isto pode ser visualizado melhor integrando a equação (12), obtendo-se:

$$f(t) = f_1(t=0) e^{-t/\tau} \quad (1.1.1.13)$$

Uma distribuição no estado estacionário em um condutor, é obtida quando em um dado intervalo de tempo, a variação de f devida à influência do campo elétrico aplicado é balanceada pela variação de f devida a colisões, provocando um fluxo de corrente estacionário. Nestas condições, temos:

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad (1.1.1.14)$$

enquanto que a equação de Boltzmann fica:

$$\left. \frac{df}{dt} \right|_{\text{campo}} = - \left. \frac{df}{dt} \right|_{\text{colisões}} \quad (1.1.1.15)$$

Portanto, substituindo (11) e (12) acima temos:

$$- \frac{df_0}{dE} v_x e E_x - \frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau} = 0 \quad (1.1.1.16)$$

e

$$f(k) = f_0(k) - \frac{df_0}{dE} v_x e E_x \tau \quad (1.1.1.17)$$

Esta é a função de distribuição que descreve a população de eletrons, no estado estacionário, sob a influência combinada de um campo elétrico e de um processo de colisão.

1.1.2 - A Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica é a mais simples propriedade de transporte. Assim, se aplicarmos um campo elétrico E_x , na direção x , a um monocristal e calcularmos a densidade de corrente j_x nesta direção, teremos em geral:

$$j_x = \sum_{\text{sobre todos os estados}} e v_x \quad (1.1.1.18)$$

Por conveniência de cálculo, transformamos o somatório em j_x em uma integral utilizando a função de distribuição derivada anteriormente.

Visto que um elemento de volume no espaço \vec{k} , descrito

como $dk_x dk_y dk_z$ contém $\frac{1}{4\pi^3}$. $dk_x dk_y dk_z$ estados de eletrons, teremos:

$$j_x = \int \frac{e}{4\pi^3} f(k_x, k_y, k_z) v_x dk_x dk_y dk_z \quad (1.1.2.2)$$

Substituindo $f(k)$ nas condições de estado estacionário:

$$j_x = \frac{e}{4\pi^3} \int \left[f_0 - \frac{df_0}{dE} v_x e^{E_x \tau} \right] v_x dk_x dk_y dk_z \quad (1.1.2.3)$$

A primeira integral envolve o t ermo $f_0(E)$ e vai a zero por causa da simetria. Assim:

$$j_x = \frac{-e^2}{4\pi^3} E_x \int \tau \frac{df_0}{dE} v_x^2 dk_x dk_y dk_z \quad (1.1.2.4)$$

Como nos metais, $\frac{df_0}{dE}$ é diferente de zero apenas em região $\pm k_B T$ da energia de Fermi, dividimos em duas partes a integra o sobre o espaço- \vec{k} : superfície de energia constante e superfície de energia variável , e reescrevemos o elemento de volume no espaço- \vec{k} como:

$$dk_x dk_y dk_z \longrightarrow dS \delta k_n$$

onde

dS elemento de área de uma superfície de energia constante

δk_n elemento de comprimento no espaço- k , normal   δS

(Fig. 1.1.2.1).

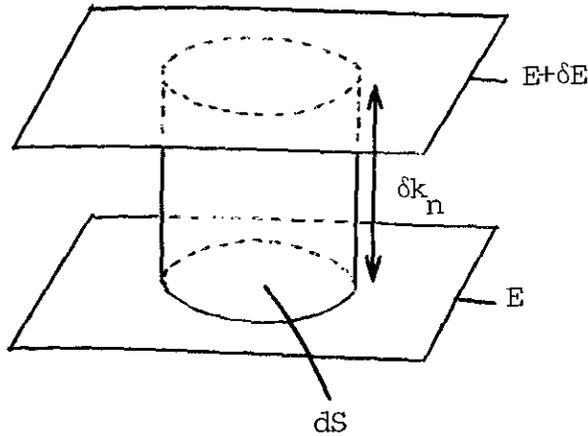


Fig. 1.1.2.1 - Elemento de volume no espaço-k entre a superfícies de energia constante E e E+δE.

Expressando δk_n em termos de δE obtemos:

$$\delta k_n = \frac{\partial k_n}{\partial E} \delta E \quad (1.1.2.5)$$

mas $\frac{\partial k_n}{\partial E} = \frac{1}{\hbar v}$ então $dk_n = \frac{1}{\hbar v} dE$

e

$$dk_x dk_y dk_z = \frac{1}{\hbar} dS dE \quad (1.1.2.6)$$

Assim, obtemos:

$$j_x = -\frac{e^2 E_x}{4\pi^3 \hbar} \iiint \tau \frac{v_x^2}{v} dS \frac{df_0}{dE} dE \quad (1.1.2.7)$$

onde a primeira integral é sobre todas as superfícies de energia constante e a segunda sobre todas as energias.

Para um gás de eletrons altamente degenerado, como no caso dos metais, simplificamos o cálculo da integral supondo que apenas eletrons na superfície de Fermi contribuem para a condutividade elétrica e tratamos $\frac{df_0}{dE}$ como uma função delta. Assim $\int_0^\infty \frac{df_0}{dE} dE = 1$ e

$$j_x = \frac{e^2 E_x \tau}{4\pi^3 \hbar} \int_{\text{sobre a superfície de Fermi}} \frac{v_x^2}{v} dS \quad (1.1.2.8)$$

Devido à simetria, obtemos o mesmo para j_x e j_z e para metais com simetria cúbica, $E_x = E_y = E_z = E$ logo $j_x = j_y = j_z = j$. Somando as três componentes de j temos:

$$3j = \frac{e^2 E \tau}{4\pi^3 \hbar} \int \frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{v} dS \quad (1.1.2.9)$$

mas

$$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2 \quad \text{e} \quad \vec{j} = \sigma \vec{E}$$

então

$$\sigma = \frac{e^2 \tau}{12\pi^3 \hbar} \int_{S.F.} v ds \quad (1.1.2.10)$$

Para um grupo de elétrons livres a velocidade no nível de Fermi é dada por: $mv = \hbar k_F$ ou seja $v = \hbar k_F / m$ (a mesma para toda a S.F.) e $\int dS = 4\pi k_F^2$. Obtemos assim:

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m} \quad (n = 4/3 \pi k_F^3 / 4\pi^3) \quad (1.1.2.11)$$

onde n é o número de elétrons dentro da esfera de Fermi.

Esta é a importante expressão de Drude para a condutividade elétrica que utilizaremos posteriormente para a análise das propriedades elétricas de vários metais.

Uma das formas alternativas para deduzir esta fórmula é utilizar o modelo de superfície rígida de Fermi, já que em um gás de elétrons altamente degenerado (maioria dos metais) as mudanças no espaço- k são pequenas e confinadas a uma vizinhan-

ça imediata da superfície de Fermi.

Retornamos, então, à equação (2)

$$j_x = \frac{e}{4\pi^3} \int f(k) v_x dk_x dk_y dk_z$$

e dispensamos a função $f(k)$ nesta equação escrevendo a integral sobre todos os espaços ocupados dentro da superfície de Fermi, ou seja:

$$j_x = \frac{e}{4\pi^3} \int_{\text{estados ocupados}} v_x dk_x dk_y dk_z \quad (1.1.2.12)$$

Como a distribuição de eletrons no interior do volume no espaço-k é inalterada quando uma força elétrica atua e as mudanças são somente na superfície de Fermi, podemos calcular o volume $\delta\Omega$ cuja ocupação é alterada. Consideramos um elemento arbitrário dS na superfície de Fermi cuja normal faz um ângulo θ com o eixo k_x e encontramos o elemento de volume cuja ocupação variou com o campo através do deslocamento da área dS e da distância δk_x . Assim, o elemento de volume $\delta\Omega$ é escrito como:

$$\delta\Omega = dS \delta k_x \text{Cos}\theta \quad (1.1.2.13)$$

onde δk_x é a altura natural do cilindro obliquo cuja área da base é dS (Figura 1.1.2.2).

Então podemos fazer $dk_x dk_y dk_z = dS \delta k_x \text{Cos}\theta$, e a densidade de corrente será:

$$j_x = \frac{e}{4\pi^3} \int_S v_x \delta k_x \text{Cos}\theta dS \quad (1.1.2.14)$$

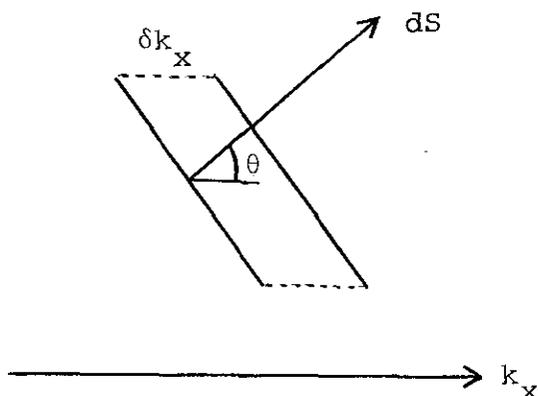


Fig. 1.1.2.2 - Deslocamento oblíquo da área dS por δk_x

onde v_x  a componente da velocidade dos eletrons na vizinhança de dS . Como $\delta k_x = \frac{e E_x \tau}{\hbar}$ então:

$$j_x = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} E_x \tau \int v_x \cos \theta dS \quad (v_x = v \cos \theta) \quad (1.1.2.15)$$

e finalmente:

$$j_x = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} E_x \tau \int \frac{v_x^2}{v} dS \quad (1.1.2.16)$$

a mesma fórmula obtida anteriormente em (8).

1.2 - ESPALHAMENTO DEVIDO A IMPERFEIOES ESTTICAS

Vimos, na seção anterior, que a aplicação de um campo elétrico estacionário a um grupo de eletrons livres, em um metal, desloca estes do estado de equilíbrio. No entanto, cessada esta perturbação o sistema volta ao estado de equilíbrio por efeito dos processos aleatórios de colisões. Estes processos são decorrentes de várias fontes e basicamente, podem ser classificados em três tipos de espalhamentos:

a) - espalhamentos devidos a imperfeies estticas;

- b) - espalhamentos devidos a vibrações da rede;
- c) - espalhamentos magnéticos.

Em particular, nesta seção, vamos descrever apenas os espalhamentos devidos a imperfeições estáticas da rede, tais como as impurezas químicas, defeitos da rede, etc. cujos efeitos são independentes da temperatura, e dão origem à resistividade elétrica independente da temperatura. Como a maioria das colisões envolvidas são elásticas, isto é, a energia do elétron antes e depois da colisão permanece inalterada, consideramos então, apenas tais espalhamentos.

Os resultados obtidos baseiam-se na teoria de espalhamento, assim alguns aspectos como a regra de ouro de Fermi, a primeira e a segunda aproximação de Born e alguns exemplos, serão considerados. A seguir, tais idéias serão aplicadas para o cálculo da resistividade residual dos metais com vários tipos de impurezas, onde serão deduzidas as formas funcionais da regra de Linde e a regra de soma de Friedel.

Os espalhamentos devidos às vibrações da rede e aos espalhadores magnéticos serão descritos posteriormente.

1.2.1 - A Regra de Ouro de Fermi

Se uma partícula (no caso, elétron) viajando na direção z , representada pela função de onda $\psi_k = e^{ikz}$, incide sobre um centro espalhador cujo potencial é representado por $V(r)$, simétrico e limitado em alguma faixa, então a função de onda em um certo ponto distante (r) do centro espalhador possui a forma:

$$\psi_k = e^{ikz} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\theta) + \text{termos de ordem superior}, \quad (1.2.1.1)$$

e a probabilidade por unidade de tempo da partícula ser espalhada para um outro estado $\phi_{k'}$, será dada por:

$$P_{k \rightarrow k'} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \phi_{k'} | V(r) | \psi_k \rangle \right|^2 D(E_0) \quad (1.2.1.2)$$

onde $\langle \phi_{k'} | V(r) | \psi_k \rangle$ é a amplitude de probabilidade e $D(E_0)$ a densidade de estados.

A solução envolve a resolução da equação de Schrödinger para partículas em um potencial e a solução final pode ser escrita como:

$$\psi_k = \phi_k + \sum_n \frac{\langle \phi_n | V | \psi_k \rangle}{E_k - E_n} \phi_n \quad (1.2.1.3)$$

Como podemos observar esta equação não é uma solução explícita, visto que ψ_k aparece em ambos os lados, portanto, algumas aproximações serão necessárias para a obtenção de um resultado. A primeira aproximação (conhecida como a primeira aproximação de Born) é substituir ψ_k no elemento de matriz, por ϕ_k (a função de onda de partícula na ausência do centro espalhador) na equação (1.2.1.2). Esta aproximação é válida quando a energia cinética da partícula é muito maior do que o potencial espalhador e também o comprimento de onda da partícula é muito grande comparado com a, dimensão do centro espalhador. Ou seja,

$$\frac{V(r)}{\frac{1}{2} m v^2} (k a) \ll 1.$$

No caso particular em que os eletrons podem ser tratados como partículas livres, o elemento de matriz torna-se apenas a transformada de Fourier do potencial espalhador.

$$V_{kk'} = \langle \phi_{k'} | V(r) | \phi_k \rangle = \int V(r) e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}} d^3r \quad (1.2.1.4)$$

Na segunda aproximação de Born, a mesma substituição anterior $\psi_k = \phi_k$ é feita, agora no elemento de matriz da equação (3). Ou seja:

$$\psi_k = \phi_k + \sum_n \frac{V_{nk} \phi_n}{E_k - E_n} \quad (1.2.1.5)$$

onde

$$V_{nk} = \langle \phi_n | V | \phi_k \rangle$$

Para obtermos a probabilidade $P_{k \rightarrow k'}$, necessitamos calcular $|\langle \phi_{k'} | V | \psi_k \rangle|^2$, isto é:

$$|\langle \phi_{k'} | V | \psi_k \rangle|^2 = \langle \phi_{k'} | V | \psi_k \rangle \langle \psi_k | V^* | \phi_{k'} \rangle \quad (1.2.1.6)$$

substituindo (5) acima e lembrando que $V_{k'k} = V_{kk'}^*$, temos:

$$P_{a \rightarrow b} \propto \frac{2\pi}{\hbar} \left[V_{ab} V_{ba} + \sum_{c \neq a} \frac{V_{ab} V_{bc} V_{ca}}{E_a - E_c} + \text{complexo conjugado} \right] \quad (1.2.1.7)$$

onde denominamos os estados k, k' e n como a, b e c .

O primeiro termo fornece a probabilidade de transição entre o estado a e b diretamente, enquanto o segundo termo representa a probabilidade de transição do estado a para b passando pelo estado intermediário c . Esta transição para o esta-

do intermediário será muito útil na descrição do fenômeno de mínimo na resistividade elétrica, conforme veremos posteriormente.

Como uma utilização prática deste resultado vamos aplicá-lo ao espalhamento de partículas livres. Para calcularmos a probabilidade de espalhamento por unidade de tempo de um feixe de partículas livres em um ângulo sólido $d\Omega$, utilizamos a equação (1.2.1.2) derivada anteriormente. Ou seja:

$$P_{k \rightarrow k'} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Phi_{k'} | V | \psi_k \rangle \right|^2 D(E_0) \quad (1.2.1.2)$$

A densidade de estados apropriada é calculada utilizando-se o fato de que:

$$D(E) = \frac{dn}{dE} \quad n = \frac{4}{3} \pi k^3 / (2\pi)^3 \quad (1.2.1.8)$$

sendo n o número de estados ocupados até a energia E .

Então,

$$D(E) = \frac{dn}{dk} \frac{dk}{dE} \quad (1.2.1.9)$$

e a densidade de estados de energia E_0 , de interesse, fica:

$$D(E_0) = \frac{4\pi m k}{(2\pi)^3 \hbar^2} \quad (1.2.1.10)$$

Assim, a probabilidade de espalhamento por unidade de tempo em um ângulo sólido $d\Omega$ fazendo ângulos θ e ϕ com o eixo Z será dada por:

$$P(\theta, \phi) d\Omega = \frac{2\pi m k}{(2\pi \hbar)^3} V_{kk'}^2 d\Omega \quad (1.2.1.11)$$

A seção diferencial para o espalhamento, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, está relacionada com a probabilidade, através da relação:

$$v \frac{d\sigma}{d\Omega} = P \quad (1.2.1.12)$$

então dentro da 1ª. aproximação de Born temos:

$$d\sigma(\theta, \phi) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \int V(r) e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}} d^3r \Big|^2 d\Omega \quad (1.2.1.13)$$

Se o potencial espalhador $V(r)$ possui uma simetria esférica, então, algumas simplificações podem ser feitas da seguinte maneira. O estado final k' para o qual a partícula será espalhada, é escolhido tal que o vetor $\vec{k}-\vec{k}'$ seja um vetor fixo \vec{K} , conforme ilustra a figura 1.2.1.1 abaixo.

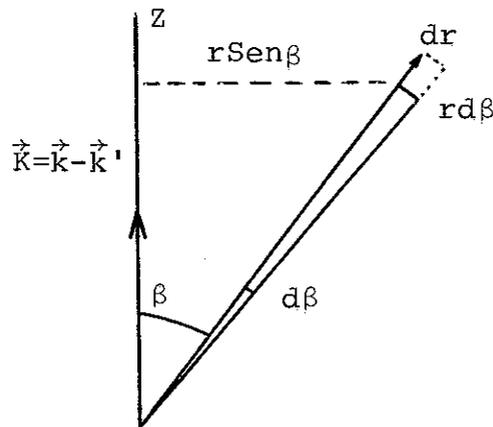


Fig. 1.2.1.1 - Geometria de espalhamento.

O elemento de volume d^3r pode ser escrito como:

$$d^3r = 2\pi r^2 \text{Sen}\beta \, d\beta \, dr \quad (1.2.1.14)$$

e o elemento de matriz da equação (1.2.1.13) fica:

$$V_{kk'} = \int_0^\infty \int_0^\pi V(r) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} 2\pi r^2 \text{Sen}\beta \, d\beta \, dr \quad (1.2.1.15)$$

mas

$$\vec{k} \cdot \vec{r} = Kr \cos \beta \quad (1.2.1.16)$$

então

$$V_{kk'} = 2\pi \int_0^\infty V(r) r^2 dr \int_{-1}^{+1} e^{iKr \cos \beta} d(\cos \beta) \quad (1.2.1.17)$$

integrando em β temos:

$$V_{kk'} = 4\pi \int_0^\infty V(r) r^2 \frac{\text{Sen}(Kr)}{Kr} dr \quad (1.2.1.18)$$

e a seção diferencial de espalhamento fica:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty V(r) \frac{\text{Sen}(Kr)}{Kr} r^2 dr \right]^2 \quad (1.2.1.19)$$

Esta fórmula será utilizada posteriormente para calcular os efeitos das impurezas na resistividade elétrica.

1.2.2 - Impurezas no Metal

Um potencial totalmente periódico não produz espalhamento a eletrons, isto é, ele somente proibe a propagação em certas frequências e em certas direções, porém qualquer impureza química ou defeito da rede que quebre esta periodicidade irá provocar espalhamento e, conseqüentemente, resistividade elétrica. Assim, uma impureza ao se dissolver em um metal puro irá perturbar o potencial local tornando-se um centro espalhador. Para o cálculo da resistividade elétrica precisamos, portanto, obter a mudança que uma impureza, ao ser dissolvida, induzirá ao potencial do íon matriz. Estas impurezas serão clas-

sificadas em três grupos:

- a) impurezas heterovalentes
- b) impurezas homovalentes
- c) impurezas de metais de transição

a) Impurezas heterovalentes

Neste grupo, a impureza e a matriz na qual vai ser dissolvida, possuem valências diferentes, por exemplo, CuZn, CuGa, CuGe, CuAs, etc. onde $Z = 1, 2, 3, 4$ respectivamente. (Z é a diferença de valência entre a impureza e a matriz).

O potencial espalhador que descreve adequadamente este tipo de impureza é o potencial coulombiano blindado pelos elétrons de condução. Ou seja:

$$V(r) = \left(\frac{Ze^2}{r}\right) e^{-\alpha r} \quad (1.2.2.1)$$

onde $1/\alpha$ é o raio da blindagem. A seção diferencial de espalhamento para tal potencial será dada pela equação (1.2.1.19), derivada anteriormente:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^2 \left(\int_0^\infty \frac{Ze^2}{r} e^{-\alpha r} \frac{\text{Sen}(Kr)}{Kr} r^2 dr \right)^2 \quad (1.2.2.2)$$

Resolvendo-se apenas o termo entre parênteses, temos:

$$Ze^2 \int_0^\infty \frac{\text{Sen}(Kr)}{Kr} r e^{-\alpha r} dr = \frac{Ze^2}{K^2 + \alpha^2} \quad (1.2.2.3)$$

e a seção diferencial, dentro da 1ª. aproximação de Born, fica:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2} \right)^2 \left(\frac{1}{K^2 + \alpha^2} \right)^2 \quad (1.2.2.4)$$

Como ângulos diferentes de espalhamentos produzem diferentes efeitos na resistividade, precisamos introduzir um fator peso $(1-\cos\theta)$ no cálculo do tempo de relaxação para a condutividade elétrica. Assim:

$$\frac{1}{\tau} = \int P(\theta) (1-\cos\theta) dS \quad (1.2.2.5)$$

onde θ é o ângulo entre \vec{k} e \vec{k}' .

Mas

$$v \frac{d\sigma}{d\Omega} = P(\theta) \quad (1.2.2.6)$$

então, o tempo de relaxação será descrito pela equação:

$$\frac{1}{\tau} = v_F \int (1-\cos\theta) \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (1.2.2.7)$$

onde $d\Omega$ é o elemento de ângulo sólido na superfície de Fermi.

Substituindo $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ na equação acima e utilizando a fórmula de Drude para a condutividade elétrica, $\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m}$, a resistividade devida a n_{imp} átomos impuros por unidade de volume, será dada por:

$$\Delta\rho_0 = \frac{m v_F}{n e^2} n_{imp} \left(\frac{2 m Z e^2}{\hbar^2} \right)^2 \int_0^\pi \frac{2\pi (1-\cos\theta)}{(K^2 + \alpha^2)^2} \text{Sen}\theta d\theta \quad (1.2.2.8)$$

Esta fórmula diz que para soluções diluídas o aumento na resistividade é dado pelo quadrado da diferença de valência entre o solvente e o soluto. Ou seja:

$$\Delta\rho_0 \propto Z^2 \quad (1.2.2.9)$$

relação esta conhecida como a regra de Linde (1932). Esta regra, entretanto, não é obedecida pelas impurezas de metais de transição e nem tampouco pode ser aplicada se as impurezas possuem a mesma valência do íon matriz. Suas propriedades serão descritas a seguir e necessitam de métodos especiais de tratamento.

b) Impurezas homovalentes

Embora vários modelos para a descrição deste tipo de impureza tenham surgido, um potencial de espalhamento que descreva adequadamente tais casos, é o poço de potencial quadrado, de profundidade $E_0 - E_0'$ (E_0 = energia dos elétrons de condução com $\vec{k} = 0$, E_0' = energia do íon impuro) e raio r_0 (raio esférico da célula atômica). O argumento para a utilização deste modelo é complexo e envolve cálculos de estrutura de banda.

A seção diferencial de espalhamento para este tipo de potencial será dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \gamma) = \left[\frac{2m}{\hbar^2} \right]^2 \left| \int_0^{r_0} V_0 \text{Sen}(Kr) r dr \right|^2 = \left[\frac{2mV_0}{\hbar^2 K^3} \left[\text{Sen}(Kr_0) - r_0 K \text{Cos}(Kr_0) \right] \right|^2 \quad (1.2.2.10)$$

onde r_0 = raio do poço

V_0 = profundidade do poço

$K = 2k_0 \text{Sen}\theta/2$

e a seção transversal efetiva para o espalhamento será dada por:

$$\sigma_{ef} = \left(\frac{2mV_0}{\hbar^2} \right)^2 \int_0^\pi \frac{\text{Sen}(r_0 K) - r_0 K \text{Cos}(r_0 K)}{K^3} (1 - \text{Cos}\theta) 2\pi \text{Sen}\theta d\theta \quad (1.2.2.11)$$

onde introduzimos o fator peso $(1 - \text{Cos}\theta)$.

Reescrevendo a seção efetiva em termos de $\theta/2$ e fazendo $x = r_0 K = 2k_0 r_0 \text{Sen}\theta/2$ temos:

$$\sigma_{ef} = \pi r_0^2 \left(\frac{V_0}{E_F} \right)^2 \int_0^{x_0} \frac{(\text{Sen}x - x \text{Cos}x)^2}{x^3} dx, \quad E_F = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} \quad (1.2.2.12)$$

Se esta fórmula é aplicada a um metal monovalente obtemos:

$$\sigma_{ef} \approx 0,86 \pi r_0^2 \left(\frac{V_0}{E_F} \right)^2 \quad (1.2.2.13)$$

e para metais de transição:

$$\sigma_{ef} \approx \pi r_0^2 \left(\frac{V_0}{E_F} \right)^2 \quad (1.2.2.14)$$

c) Impurezas de metais de transição

Várias dificuldades são encontradas ao se tentar descrever o comportamento das impurezas de metais de transição, dada a complexidade da superfície de Fermi que se sobrepõe nas zonas de Brillouin. Estes metais possuem a camada-d incompleta e em solução sólida produzem efeitos de espalhamentos diferentes dos metais comuns já discutidos. Naturalmente como a valência (por exemplo, do ferro) não é mais única, um comporta -

mento simples da resistividade residual (como a regra de Linde, $\Delta\rho_0 \propto Z^2$ derivada anteriormente), não é mais obedecido. A forma geral da curva de $\Delta\rho_0$, mais plausível, foi descrita por Friedel (13) através do espalhamento ressonante dos elétrons de condução por níveis atômicos-d próximos à superfície de Fermi.

O fato da camada-d dos metais de transição ser incompleta, nos sugere que para melhor entendimento das propriedades destes espalhadores precisamos levar em conta os estados do momento angular orbital dos elétrons.

Para enfatizar os estados do momento angular precisamos estudar o espalhamento de um feixe de partículas, as quais estão em um estado de momento angular bem definido, cujo número quântico associado é ℓ e incidindo radialmente em um certo alvo.

Para discutirmos tal espalhamento necessitamos aplicar alguns resultados gerais. Assim:

- a) a energia total E da partícula precisa ser conservada
- b) o momento angular total também precisa ser conservado
- c) o número de partículas incidentes, no estado estacionário, deve ser igual ao número de partículas que se espalham.

Destas três condições podemos concluir que a função de onda espalhada $\psi_{\ell'}(r)$ precisa ter uma forma muito similar a onda incidente $\psi_{\ell}(r)$:

$$\psi_{\ell'}(r) = e^{i\Delta_{\ell}} \psi_{\ell}(r) \quad (1.2.2.15)$$

De fato, como podemos verificar, ela satisfaz todas as condições acima especificadas. O fator Δ_{ℓ} é conhecido como "phase shift" e é convencionalmente expresso em termos de

$\delta_\ell = -\frac{\Delta_\ell}{2}$. Assim, a função de onda espalhada é escrita como:

$$\psi_\ell(r) = e^{-2i\delta_\ell} \psi_\ell(r) \quad (1.2.2.16)$$

isto é, conhecendo o "phase shift" conhecemos totalmente as influências do potencial espalhador, para cada componente do momento angular.

Para aplicarmos este resultado a ondas planas estas precisam ser escritas em termos da componente do momento angular e o efeito do potencial, derivado em termos dos "phase shift" $\delta_0, \delta_1, \delta_2, \dots$, correspondendo aos estados s, p, d, O argumento detalhado envolve a solução da equação de Schrödinger com condições de contorno adequadas. Assim, a seção transversal total de espalhamento dos eletrons de energia E e número de onda k que sofrem um "phase shift" $\delta_\ell(E)$ é escrita como:

$$\sigma_{\text{TOTAL}}(E) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell} (2\ell+1) \text{Sen}^2 \delta_\ell(E) \quad (1.2.2.17)$$

Incluindo o fator de peso $(1-\text{Cos}\theta)$ para calcular a seção transversal efetiva temos:

$$\sigma_{\text{EF}}(E) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell} \ell \text{Sen}^2 (\delta_{\ell-1}(E) - \delta_\ell(E)) \quad (1.2.2.18)$$

Então, as propriedades de espalhamento para um determinado potencial podem ser calculadas se conhecermos o "phase shift", através da fórmula acima. Se aplicarmos este resultado a um potencial representado por uma esfera rígida de raio a que produz um correspondente "phase shift" de $2\pi a/\lambda$ ou ka , então para pequenas energias ($ka \rightarrow 0$ e $\text{Sen}ka \rightarrow ka$) a seção transversal

será dada por:

$$\sigma_0 = \frac{4\pi}{k^2} k^2 a^2 = 4\pi a^2, \quad (1.2.2.19)$$

um resultado quântico que é quatro vezes o valor clássico correspondente.

Quando uma impureza é dissolvida em um metal matriz não há alteração do nível de Fermi e o potencial cria ou expelle, de acordo com a diferença de valência Z , estados abaixo do nível de Fermi para a acomodação dos estados eletrônicos da impureza. Assim, para cada impureza adicionada, $2(2\ell+1)$ estados adicionais se moverão através do nível de Fermi sempre que δ_ℓ passa pelo valor $m\pi$ ($m=1,2,3,\dots$). Se temos n_{imp} impurezas atuando, de maneira similar teremos $2(2\ell+1)$ estados adicionais, sempre que:

$$n_{imp} \delta_\ell = m\pi \quad (1.2.2.20)$$

No entanto precisamos satisfazer à condição de que o número de novos estados seja exatamente igual ao número de Z eletrons adicionais introduzidos pela impureza. Ou seja:

$$Z = m \cdot 2(2\ell+1)/n_{imp} \quad (1.2.2.21)$$

Substituindo m , temos:

$$Z = \frac{2}{\pi} (2\ell+1) \delta_\ell \quad (1.2.2.22)$$

Para o caso onde existem vários "phase shift" temos:

$$Z = \frac{2}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell+1) \delta_\ell \quad (1.2.2.23)$$

Esta equação é conhecida como a regra de soma de Frie-

del. Combinando este resultado com a equação (18) podemos calcular a resistividade devida a n_{imp} impurezas a baixa temperatura. Assim para $\ell = 2$ (estado-d) temos:

$$\Delta\rho_o = \frac{m v_F}{e^2} \frac{2\pi}{25k_o} \text{Sen}^2 \frac{Z\pi}{10} \quad (1.2.2.24)$$

Para o caso específico em que a matriz é o alumínio, a resistividade da série de metais de transição, possui, por esta fórmula, um máximo correspondendo à impureza de cromo, em acordo com os dados experimentais apresentados na figura 1.2.2.1.

Este método pode ser aplicado, não só à impurezas de metais de transição ou terras raras, mas também à impurezas homovalentes e heterovalentes discutidas anteriormente. Vários cálculos recentes de resistividade devida a impurezas são feitos desta maneira, não são aplicados a ondas planas, mas também a eletrons em estados de Bloch através de uma adaptação adequada.

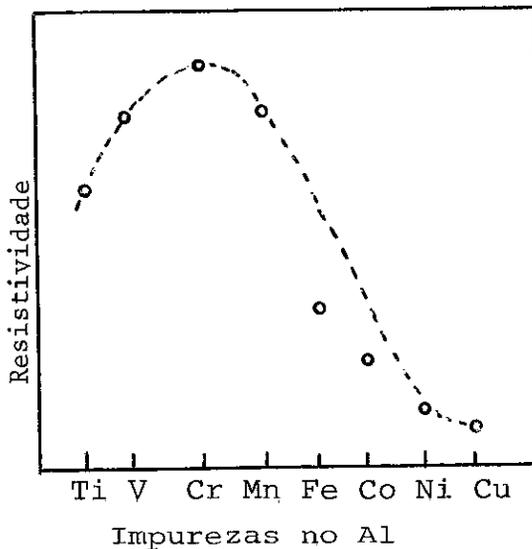


Fig.1.2.2.1 - Resistividade residual dos metais de transição no Al.

1.3 - O ESPALHAMENTO DEVIDO AS VIBRAÇÕES DA REDE

Na seção anterior vimos os espalhamentos devidos a imperfeições estáticas da rede, produzidas por impurezas adicionadas a um metal. No entanto, se a rede vibra, estas vibrações provocam perturbações no potencial periódico estacionário, e consequentemente, um elétron ao atravessar a região de tal potencial será espalhado provocando a resistividade. Naturalmente o grau de espalhamento irá depender da temperatura, portanto, nesta Seção, além de algumas generalidades sobre o processo de interação elétron-fonon, estimaremos também a variação da resistividade em função da temperatura.

1.3.1 - Os processos elétron-fonon

Um elétron, em um certo estado k (com energia E_k), ao se mover através de uma rede vibrante, pode interagir com o sistema passando para um outro estado k' (com energia $E_{k'}$), absorvendo ou emitindo um quantum de energia vibracional $\hbar\omega$. Neste processo de transição o balanço de energia requer que:

$$E_{k'} - E_k = \pm \hbar\omega \quad (1.3.1.1)$$

onde o sinal (+) é tomado quando o fonon é absorvido e o sinal (-) quando emitido. Além disso, o sistema precisa satisfazer uma segunda condição, referente aos vetores de onda, dada por:

$$\vec{k}' - \vec{k} = \pm \vec{q} + \vec{G} \quad (1.3.1.2)$$

Isto significa que um elétron de vetor de onda \vec{k} in-

terage com um fonon de vetor de onda \vec{q} e ao mesmo tempo sofre uma reflexão de Bragg do conjunto de planos da rede, correspondente ao vetor de onda da rede recíproca (\vec{G}), e passa para um outro estado \vec{k}' .

Nestas transições, os processos em que $\vec{G}=0$, são chamados de processos normais, enquanto que para $\vec{G}\neq 0$, denominamos de processos "umklapp". Caracterizaremos como sendo os processos N e U, respectivamente.

Uma das principais características do processo U é a existência de um valor mínimo do vetor de onda \vec{q} , abaixo do qual este processo não ocorre. Nesta situação, o vetor de onda será totalmente invertido, provocando um drástico efeito na resistividade elétrica a baixas temperaturas. Comparativamente este mesmo vetor de onda do fonon, produzirá pequenos ângulos de espalhamentos em um processo normal.

1.3.2 - Dependência da Resistividade com a Temperatura

a) Altas temperaturas

No cálculo das propriedades da resistividade elétrica, visto na seção anterior, utilizamos o fato de que a probabilidade de espalhamento estava relacionada com o elemento de matriz $\langle k' | \Delta V | k \rangle$ onde ΔV representava a diferença de potencial entre a impureza adicionada e o íon matriz. Se supuzermos que ΔV , agora, representa a diferença de potencial entre a rede estacionária e a rede vibrante podemos, do mesmo modo, calcular o elemento de matriz e, conseqüentemente, extrair as pro -

priedades de espalhamento de um metal simples a altas temperaturas, utilizando o modelo de sólidos de Einstein em que os átomos vibram independentemente em torno da posição de equilíbrio. Assim, se o potencial dentro de um átomo na posição média é dado por $V(x,y,z)$, deslocando-se este átomo para uma nova posição X, Y, Z , a variação provocada no potencial, por este movimento, será dada por:

$$\Delta V = V(x-X, y-Y, z-Z) - V(x, y, z) = -X \frac{\partial V}{\partial x} - Y \frac{\partial V}{\partial y} - Z \frac{\partial V}{\partial z} \quad (1.3.2.1)$$

Consequentemente, o quadrado do elemento de matriz terá a forma:

$$V_{kk'} = \left| \int \psi_{k'}^* \text{Grad } V \psi_k d\tau \right|^2 \bar{X}^2 \quad (1.3.2.2)$$

onde utilizamos o fato de que os movimentos nas três coordenadas não são correlacionados e que $\bar{X}^2 = \bar{Y}^2 = \bar{Z}^2$.

Consideremos, neste modelo, que a dependência da resistividade com a temperatura é decorrente apenas do quadrado médio da amplitude de vibração, ou seja, $\propto \bar{X}^2$. A variação de \bar{X}^2 com a temperatura pode ser conhecida utilizando-se o teorema clássico de equipartição para um oscilador harmônico de massa M que vibra com frequência ω . Para tal sistema temos:

$$\frac{1}{2} M \omega^2 \bar{X}^2 = \frac{1}{2} k_B T \quad (1.3.2.3)$$

Introduzindo uma temperatura característica θ_D (Debye) da rede, de tal modo que $\hbar\omega = k_B \theta_D$, podemos escrever \bar{X}^2 como:

$$\bar{X}^2 = \frac{\hbar^2 T}{k_B \theta_D^2 M} \quad (1.3.2.4)$$

ou seja

$$\rho \propto \frac{T}{M \theta_D^2} \quad (1.3.2.5)$$

Portanto, a resistividade resultante da interação ele
tron-fonon a altas temperaturas, neste modelo, varia linearmen
te com a temperatura.

Para se ter uma idéia desta magnitude, assumiremos, no
vamente, o modelo de Einstein supondo-se que a amplitude de vi
bração do átomo é igual à metade do espaçamento inter atômico,
a/2. Então, a uma certa temperatura alta T, a amplitude média
do movimento do íon descrito em termos da temperatura de Debye
será dada por:

$$\overline{A^2} = \frac{2\hbar^2 T}{k_B M \theta_D^2} \quad (1.3.2.6)$$

(conforme a equação 4).

Supondo-se que a seção transversal de espalhamento é
aproximadamente a do íon, σ_{ion} , então a seção transversal efe-
tiva será:

$$\sigma_{ef} = \frac{4\overline{A^2}}{a^2} \sigma_{ion} = \frac{8\hbar^2 T}{k_B M \theta_D^2 a^2} \sigma_{ion} \quad (1.3.2.7)$$

Se existem N de tais espalhadores por unidade de vo-
lume, o livre caminho médio será dado por $\lambda = \frac{1}{N\sigma_{ef}}$ e como
 $\tau = \frac{\lambda}{v_F}$ então

$$\tau = \frac{k_B M \theta_D^2 a^2}{8\hbar^2 T \sigma_{ion} N v_F} \quad (1.3.2.8)$$

Utilizando a fórmula de Drude para a condutividade elétrica temos:

$$\rho = \frac{8\pi^2 v_F^2}{e^2 k_B \theta_D} \left[\frac{T}{\theta_D} \right] \left[\frac{m}{M} \right] \left[\frac{N}{n} \right] \left[\frac{\sigma_{ion}}{a^2} \right] \quad (1.3.2.9)$$

Esta fórmula, embora calculada neste modelo simples, produz resultados muito coerentes com os dados experimentais, sobretudo para os metais monovalentes.

Uma maneira alternativa é comparar as resistividades, isolando-se as propriedades eletrônicas das propriedades da rede. Isto é feito utilizando-se a fórmula da resistividade reduzida dada por:

$$R = \frac{\rho V^{1/3} M \theta_D^2}{T} \quad (1.3.2.10)$$

onde V = volume molar

M = massa atômica

θ_D = temperatura característica da rede

Por exemplo, os valores da resistividade reduzida R nos metais de transição Pd, Pt e Ni possuem um valor sete ou oito vezes maior do que os seus vizinhos da tabela periódica, Cu, Ag, Au. Dado que estes metais têm a mesma estrutura cristalina, estas diferenças são supostas, inicialmente, originadas da estrutura eletrônica.

b) Baixas Temperaturas

Para calcularmos a dependência da resistividade $\rho(\tau)$, a baixas temperaturas, utilizaremos o modelo quântico de Debye ,

visto que necessitamos levar em conta a quantização das vibrações da rede. ($\hbar\omega_{\max} = k\theta_D$).

Então, assumindo este modelo, calcularemos a variação da resistividade com a temperatura analisando os vários termos que a compõem.

Assim, em um processo N, o número de fonons disponíveis varia com T^2 enquanto que o fator que leva em conta o ângulo de espalhamento está relacionado com a temperatura, tal que:

$$(1 - \cos\theta) = 2 \operatorname{Sen}^2(\theta/2) = 2 \left(\frac{q_{\max}}{2k_F} \right)^2 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \quad (1.3.2.11)$$

onde q_{\max} é o máximo valor de q na zona de Brillouin ($= v_{\omega_{\max}}$).

Ou seja, este fator de espalhamento também varia com T^2 .

Associada a estas condições, existe uma outra dependência adicional, que tem origem no elemento de matriz e produz uma variação linear com a temperatura. Portanto, a resistividade varia com $T^2 \times T^2 \times T = T^5$ produzindo, a baixas temperaturas, uma proporcionalidade em quinta potência da temperatura.

Como vimos anteriormente os processos U, a baixas temperaturas, causam um grande ângulo de espalhamento contribuindo efetivamente para a resistividade. No entanto, como estes processos dependem do comportamento elástico do metal e também da superfície de Fermi, não podemos esperar nenhuma dependência simples da resistividade com a temperatura.

O que podemos concluir, devido as suas característi-

cas, é que certamente estes espalhamentos provocam uma variação na resistividade com a temperatura, muito mais rápida do que os processos normais. Por exemplo, foi encontrada em potássio uma dependência mais rápida que T^5 à temperatura entre 2 e 5K, chegando a $\sim T^9$ a mais baixas temperaturas.

c) Temperaturas intermediárias

Visto que os cálculos envolvidos para esta faixa de temperatura, são muito complexos, normalmente utilizamos o processo de interpolação, através da função de Bloch-Grüneisen:

$$\rho = \frac{c}{M\theta_D} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} \quad (1.3.2.12)$$

onde M = peso atômico

c = constante

θ_D = temperatura característica do metal

Esta fórmula, embora não tenha bases teóricas muito firmes, é muito útil para analisar os resultados experimentais através da extrapolação ou interpolação para toda a faixa de temperatura, não só apenas de metais monovalentes, mas também de vários metais polivalentes e até mesmo dos metais de transição. Ela produz $\rho \propto T$ a altas temperaturas e $\rho \propto T^5$ a baixas temperaturas.

1.4 - O ESPALHAMENTO DEVIDO A IONS MAGNÉTICOS

Nas seções anteriores, deduzimos as propriedades da

resistividade elétrica provenientes de espalhamentos estáticos tais como impurezas e defeitos da rede, e também de espalhamentos dinâmicos decorrentes das oscilações da rede.

Nesta seção trataremos apenas dos espalhamentos devidos à característica magnética do centro espalhador. As propriedades de espalhamentos magnéticos, típicos de metais ferromagnéticos, tais como a resistividade de desordem de spin, onda de spin e flutuação de spin, serão estudadas em certo detalhe, e a presença de um mínimo na resistividade elétrica em ligas diluídas, será analisada em termos do efeito Kondo.

1.4.1 - Espalhamento dos elétrons por impurezas magnéticas

A interação entre os elétrons de condução e os íons magnéticos consiste de uma parte independente do spin que representaremos por um potencial $V(\vec{r})$, e uma parte dependente do spin cujo Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\mathcal{H} = - J(\vec{r}) \vec{\sigma} \cdot \vec{S} \quad (1.4.1.1)$$

onde $\vec{\sigma}$ representa o estado de spin do elétron de condução, \vec{S} o vetor de spin do íon, \vec{r} a distância entre o elétron e o íon, enquanto $J(\vec{r})$ é o parâmetro de troca. Se J é positivo, representa um acoplamento ferromagnético do spin do íon com o spin do elétron, enquanto que se J é negativo o acoplamento é antiferromagnético. Neste processo, um elétron de condução ao interagir com um íon magnético pode ser espalhado de dois modos dife

rentes: a) por colisão elástica e b) por colisão inelástica . Consideraremos a seguir separadamente cada tipo de espalhamento.

a) Colisão Elástica

Um elétron de condução com spin para cima (\uparrow) ($\vec{\sigma} = +1$) irá perceber um potencial dado por $V'(\vec{r})$, da parte não magnética e por $J(\vec{r})\vec{\sigma} \cdot \vec{S}$ da parte magnética. Supondo-se que m_s é o número quântico magnético, o potencial total então será dado por:

$$V'(\vec{r}) = V(\vec{r}) - m_s J(\vec{r}) \quad (1.4.1.2)$$

Em colisões elásticas os elétrons são espalhados sem variação de energia, e a direção inicial do spin é mantida após a colisão, ou seja, neste processo não há inversão de spin do elétron.

Como vimos anteriormente, a probabilidade de espalhamento é diretamente proporcional ao elemento de matriz do potencial, então se ψ_k e $\psi_{k'}$ são os estados inicial e final dos elétrons de condução teremos:

$$P_{k \rightarrow k'}(\uparrow) \propto (\langle \psi_{k'} | V(\vec{r}) - m_s J(\vec{r}) | \psi_k \rangle)^2 \quad (1.4.1.3)$$

Se as funções de onda no estado inicial e final são ondas planas o elemento de matriz é simplesmente a transformada de Fourier do potencial que denotaremos como $\bar{V}(\vec{r})$ e $\bar{J}(\vec{r})$. Então, a probabilidade de espalhamento para os elétrons de spin para cima (\uparrow) é dada por:

pode ser escrito como:

$$J[(s-m_s)(s+m_s+1)]^{1/2} \quad (1.4.1.7)$$

enquanto que para a transição $m_s \rightarrow m_s - 1$:

$$J[(s-m_s+1)(s+m_s)]^{1/2} \quad (1.4.1.8)$$

Estes irão consequentemente produzir diferentes probabilidades de espalhamento, afetando diferentemente as propriedades de resistividade elétrica conforme veremos posteriormente.

1.4.2 - Espalhamento por um íon magnético - Efeito Kondo

A principal propriedade de certas ligas diluídas cujas impurezas formam momentos localizados é que, a baixas temperaturas, a resistividade devida a desordem de spin diminui com o aumento da temperatura. Como a temperaturas mais altas o espalhamento devido aos fonons predomina, o efeito combinado é um mínimo na resistividade elétrica. A explicação teórica deste efeito foi conseguida em 1964 por Kondo (14) que dentre outros fatos percebeu que: 1) a profundidade do mínimo da resistividade ($\Delta\rho = \rho_{T=0} - \rho_{\min}$) era, a grosso modo, proporcional a concentração de impureza, como era o próprio valor do mínimo da resistividade. Portanto $\frac{\Delta\rho}{\rho_{\min}}$ era independente da concentração; 2) a temperatura deste mínimo era muito insensível a concentração de impureza.

Por estes dois fatores, Kondo notou que o efeito anô-

malo na resistividade não era produto da interação entre as impurezas mas sim dos íons isolados que estavam no estado para - magnético.

Na seção (1.2.1) vimos que a probabilidade de espalhamento era dada por:

$$W_{a \rightarrow b} \propto \frac{2\pi}{\hbar} \left[V_{ab} V_{ba} + \sum_{c \neq a} \frac{V_{ab} V_{bc} V_{ca}}{E_a - E_c} + c.c \right] \quad (1.4.2.1)$$

onde a é o estado inicial, b o final e c um estado intermediário. Kondo descobriu que era necessário nesta fórmula considerar não somente os processos de espalhamento de primeira ordem mas também os de segunda ordem, no qual o espalhamento para o estado intermediário era levado em conta.

Considerando as interações entre os eletrons de condução e os íons, na forma $J \vec{\sigma} \cdot \vec{S}$ (para J negativo) e os vários processos de espalhamentos envolvidos, Kondo conclui que a resistividade elétrica devida somente a impurezas magnéticas tem a forma:

$$\rho = \rho_0 - \rho_K \ln T \quad (1.4.2.2)$$

Uma visão esquemática deste mínimo na resistividade é mostrada na figura 1.4.2.1. Como podemos notar o comportamento logarítmico é observado apenas acima de uma certa temperatura característica T_K e abaixo desta temperatura a resistividade é quase independente da temperatura por causa da perda da característica magnética do íon abaixo de T_K .

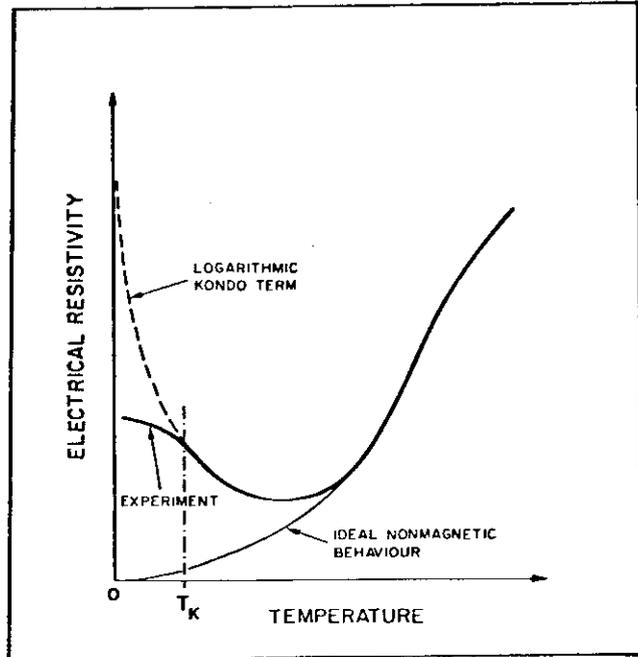


Fig. 1.4.2.1- Efeito Kondo

1.4.3 - Impurezas magnéticas interagindo através de um campo interno.

Consideremos um metal ferromagnético onde as interações são representadas por um campo interno, como no modelo de Weiss. À temperatura de zero absoluto todos os momentos dos íons estão alinhados na direção deste campo interno e nenhum espalhamento incoerente será produzido por este potencial periódico, conseqüentemente nenhuma resistividade será observada. No entanto, quando a temperatura é aumentada, as excitações térmicas, tanto magnéticas quanto vibracionais, podem ocorrer provocando espalhamento dos elétrons de condução. Estaremos interessados, nesta seção, apenas naqueles de origem magnética, como de desordem de spin e de onda de spin.

a) Desordem de spin

Consideremos o exemplo em que o momento magnético do íon está associado com spin $1/2$ tendo, portanto, apenas duas direções possíveis: paralelo e antiparalelo ao campo interno. Em um estado ferromagnético a maioria dos spins estão alinhados, porém, devido a flutuações térmicas, podemos encontrar alguns spins invertidos. Um elétron de condução ao encontrar tal spin, sofrerá um espalhamento e conseqüentemente produzirá resistividade elétrica. O grau de espalhamento dependerá do grau de desordem magnética dentro do cristal. Na região paramagnética todos os spins estarão em direções aleatórias e o espalhamento devido à desordem de spins será independente da temperatura.

Neste processo o eletrón pode ser espalhado elasticamente (sem inverter o spin) ou inelasticamente (invertendo o spin). De acordo com as expressões (1.4.1.7) e (1.4.1.8) as colisões inelásticas podem ser escritas como:

$$P_{m_s \rightarrow m_s + 1} \propto J^2 (S - m_s) (S + m_s + 1) \quad (1.4.3.1)$$

e

$$P_{m_s \rightarrow m_s - 1} \propto J^2 (S - m_s + 1) (S + m_s) \quad (1.4.3.2)$$

Em particular, no estado paramagnético, onde $m_s = 0$, a probabilidade é proporcional à $J^2 S(S+1)$.

Os espalhamentos devidos a colisões elásticas são comparáveis aos inelásticos, portanto, para fazer uma estimativa da resistividade resultante da desordem de spin, assumiremos que na região paramagnética cada íon pode ser representado por um potencial quadrado de raio r_0 e profundidade J . Então a seção transversal efetiva para o espalhamento, de acordo com a equação (1.2.2.14), será dada por:

$$\sigma_{ef} \sim \pi r_0^2 \frac{J^2}{E_F^2} \quad (1.4.3.3)$$

onde E_F é a energia de Fermi dos eletrons de condução.

O livre caminho médio por unidade de volume do metal devido ao espalhamento de N íons desordenados, pode ser escrito como:

$$\lambda = \frac{4E_F^2}{\pi r_0^2 J^2 N} \quad (1.4.3.4)$$

(considerando x spins \uparrow igual a $(1-x)$ spins \downarrow), logo $x = 1/2$)

Mas como o tempo de relaxação está relacionado com o livre caminho médio através da relação $\tau = \frac{\lambda}{v_F}$, onde v_F é a velocidade dos eletrons no nível de Fermi, então:

$$\tau = \frac{4E_F^2}{N_{\pi} r_0^2 J^2 v_F} \quad (1.4.3.5)$$

Utilizando a relação de Drude para a condutividade elétrica, $\sigma = ne^2 \tau/m$, a resistividade elétrica devida a desordem de spin terá a forma:

$$\rho_{dis} = \frac{m v_F N_{\pi} r_0^2 J^2}{4 ne^2 E_F^2} \quad (1.4.3.6)$$

Os valores encontrados experimentalmente estão muito de acordo com os obtidos através desta fórmula.

b) Onda de spin em um metal ferromagnético

As ondas de spin são as excitações de mais baixa energia que surgem dentro de um metal ferromagnético e são caracterizadas pela precessão de seus spins ao redor da direção ferromagnética de alinhamento original. A fase de precessão varia periodicamente no espaço e no tempo. Então, planos que possuem a mesma fase propagam como se fossem uma onda, possuindo uma frequência ω e um vetor de onda \vec{q} .

A relação de dispersão para pequenos valores do vetor de onda ($\omega \propto q^2$) pode ser escrita como:

$$E = \hbar\omega = Dq^2 \quad (1.4.3.7)$$

onde D = coeficiente de rigidez da onda de spin.

De modo análogo aos fonons, as ondas de spin são quantizadas e as excitações são denominadas de "magnons". Obedecem à estatística de Bose-Einstein e, do mesmo modo que os fonons, a interação de um elétron (com um vetor de onda \vec{k} e energia E_k) com um magnon (de vetor de onda \vec{q} e energia E_q) requer as condições do vetor de onda e de energia tal que:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q} \quad (1.4.3.8)$$

$$E_{k'} = E_q \pm \hbar\omega \quad (1.4.3.9)$$

(negligenciando o processo U).

Convém realçar neste momento, que nos processos de espalhamento em que estão envolvidos os magnons, os elétrons sempre têm o seu spin invertido.

Dadas as diferentes características dos vários metais, consideraremos os efeitos de espalhamento de onda de spin na resistividade elétrica separadamente, no modelo localizado e no modelo itinerante.

Como os magnons são excitações de mais baixa energia estaremos interessados apenas na região de baixa temperatura onde os espalhamentos devidos aos magnons predominam sobre os fonons.

Nestas circunstâncias, para discutirmos a resistividade elétrica precisamos, inicialmente, saber quantos magnons participam efetivamente da interação com os elétrons de condução. Este número de magnons pode ser encontrado de maneira idêntica a utilizada no cálculo dos fonons, ou seja, ele é pro-

porcional à área de aproximadamente πq^2 da superfície de Fermi. Vimos também, para os fonons, equação (1.3.2.11) que a efetividade para este tipo de espalhamento varia com q^2 , portanto a resistividade devida à onda de spin varia a baixas temperaturas com q^4 . Como a mais alta frequência ω , excitada à temperatura T , é dada por $\hbar\omega \sim k_B T$, então a resistividade devida ao espalhamento de magnons, no modelo localizado, varia com T^2 a baixas temperaturas.

No modelo itinerante os eletrons de condução são agora espalhados por um grupo de eletrons itinerantes (eletrons-d por exemplo) que são responsáveis pelas propriedades magnéticas do metal. Estes eletrons, não localizados, são governados pela estatística de Fermi-Dirac. Portanto, apenas eletrons com energia $E = E_F \pm k_B T$ podem ser espalhados. Como a energia do estado final também fica em torno do nível de Fermi, a energia que ele recebe do eletron de condução é apenas da ordem de $k_B T$. Portanto, a probabilidade de achar um estado-d ocupado, nas condições acima especificadas, é proporcional, a baixas temperaturas, a $N_d(E_F)k_B T$ (N_d é a densidade de estados-d no nível de Fermi), e, a probabilidade de encontrar um estado não ocupado é, do mesmo modo, proporcional a $N_d(E_F)k_B T$. Portanto, a probabilidade total envolvendo o espalhamento dos eletrons-d é proporcional a $(N_d(E_F)k_B T)^2$. Por outro lado, os eletrons de condução, embora estejam sujeitos à estatística de Fermi-Dirac, não adicionam nenhuma dependência com a temperatura. Assim, neste modelo itinerante, a probabilidade de espalhamento por um magnon é proporcional a T^2 e o efeito na resistividade elétrica depen

de da natureza do processo de espalhamento envolvido. No entanto, sob certas circunstâncias a própria resistividade também varia com T^2 a baixas temperaturas.

1.4.4 - Metal quase ferromagnético Flutuação de spin

Como vimos anteriormente, em um metal ferromagnético, os elétrons de condução são espalhados por um mecanismo que depende especificamente do estado magnético do metal. E mesmo no estado paramagnético, os íons provocam espalhamentos de desordem de spin. Poderíamos então supor que o comportamento de um metal paramagnético, à baixa temperatura, seja semelhante a de um metal ferromagnético pouco acima da temperatura de transição. Os metais paramagnéticos que possuem este comportamento são comumente denominados de quase ferromagnético. Uma idéia mais detalhada do comportamento dos metais quase ferromagnéticos, é descrita em termos de flutuação de spin.

Em um metal ferromagnético a transição do estado ferromagnético para o estado paramagnético não é feita bruscamente, isto é, na região da temperatura de transição ocorrem flutuações de spin que são resíduos do estado ferromagnético. Certas regiões do metal possuem os elétrons-d polarizados e estas regiões aparecem e desaparecem espontaneamente em sítios aleatórios. Nestas condições, a ordem de longo alcance dá lugar a ordem de curto alcance que persiste ainda por um certo período, após o qual é totalmente destruída constituindo o estado paramagnético.

Tais flutuações também podem ser esperadas em metais quase ferromagnéticos a baixa temperatura e são referidas como paramagnons.

Suponhamos que ℓ seja a dimensão linear de uma típica região polarizada de um metal. Quando aumentamos a temperatura a extensão da região polarizada começa a diminuir e, finalmente, no estado paramagnético, as agitações térmicas desordenam completamente estas orientações locais e o comprimento de correlação ℓ pode ser considerado agora como a distância média dos elétrons-d. Se estes elétrons-d, no estado paramagnético, formam um gás de elétrons degenerado, podemos supor que a separação média é da ordem do comprimento de onda de Fermi dos elétrons $\lambda_d = \frac{2\pi}{k_F}$, (Figura 1.4.4.1(a))

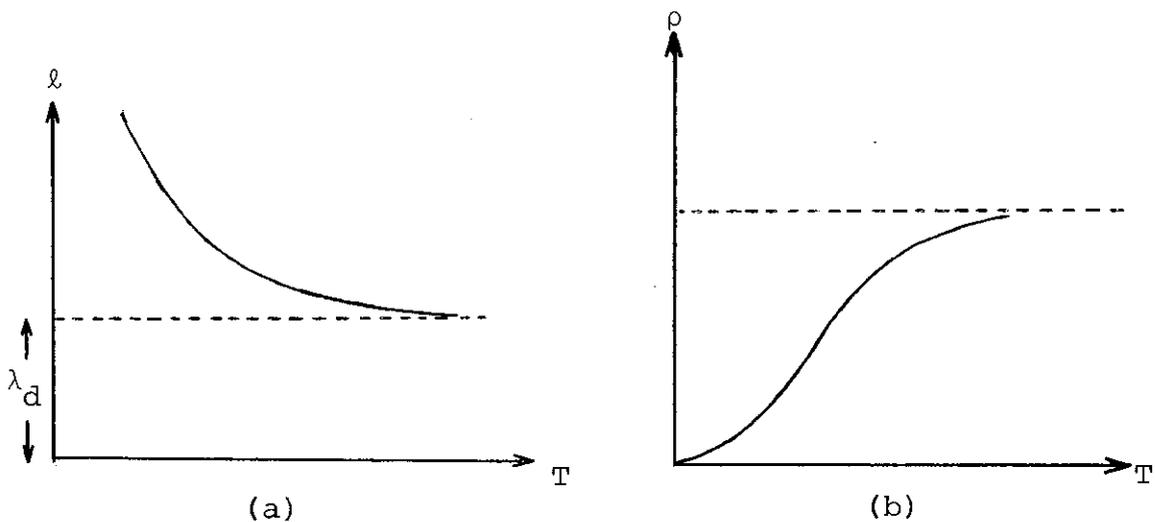


Fig. 1.4.4.1 - Comprimento coerente das flutuações de spin (a); Resistividade devido a flutuação de spin (b).

Se λ_s , o comprimento de onda dos eletrons de condução, é menor que λ_d ($\lambda_s < \lambda_d$), não haverá nenhum aumento no espalhamento devido aos spins altamente correlacionados, visto que a condição $\lambda_s > \ell$ não foi satisfeita. Portanto, a resistividade será como ilustrado na figura 1.4.4.1(b), onde o limite máximo da resistividade é devido a desordem de spin.

Como o valor de ℓ diminui com a temperatura, no caso em que $\lambda_s > \lambda_d$ existirá uma faixa em que $\lambda_s > \ell$ e nesta região o espalhamento terá um aumento devido aos spins altamente correlacionados que atuarão como um centro espalhador. A resistividade elétrica terá então um aumento nesta região passando portanto por um máximo e conseqüentemente irá declinando para o valor da resistividade de desordem de spin, conforme mostra a figura 1.4.4.2(a).

Naturalmente para que este fenômeno ocorra, existem outros fatores, tais como o grau de correlação dos spins-d, além obviamente da relação entre λ_s e λ_d .

Este mecanismo é muito importante visto que é um dos poucos que podem provocar uma diminuição na resistividade com o aumento de temperatura em um metal.

Uma extensão desta idéia pode ser aplicada a modelos localizados onde as flutuações de spin agora possuem variações locais e concentradas na vizinhança do íon puro. Este modelo tem sido ultimamente muito utilizado para impurezas de metais de transição em um metal normal.

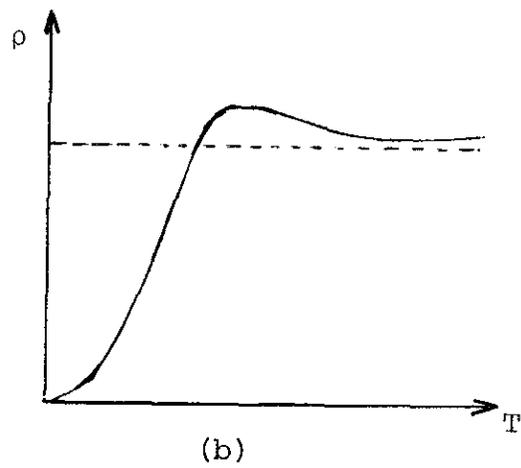
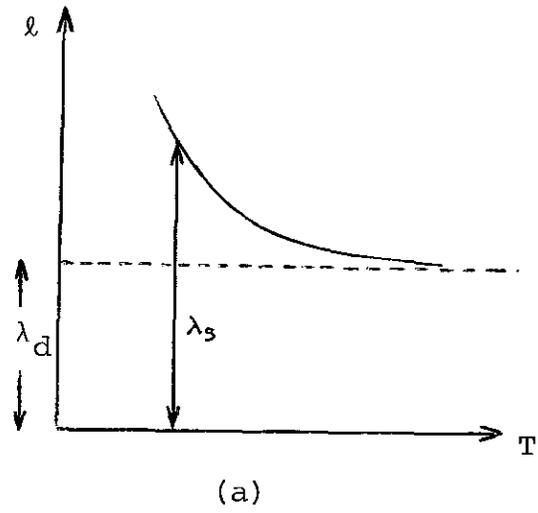


Fig. 1.4.4.2 - Comprimento coerente das flutuações de spin (a), resistividade devido a flutuação de spin ($\lambda_s > \lambda_d$) (b)

Ç A P Í T U L O 2

RESISTIVIDADE EM LIGAS METÁLICAS

2.1 - LIGAS DILUÍDAS

Nesta seção será estudado o comportamento da resistividade elétrica devido à atuação de vários mecanismos de espalhamento em ligas diluídas. As impurezas, em baixa concentração, permitem considerar que a estrutura eletrônica e as vibrações da rede da liga sejam efetivamente as mesmas do metal puro.

A temperaturas muito baixas os efeitos de espalhamento por fonons podem ser desprezados e o comportamento da resistividade elétrica independente da temperatura. será estudado em função da concentração de impureza adicionada. A temperaturas mais altas onde aparecem os efeitos combinados de espalhamento por fonons e por impurezas, os resultados serão analisados através da regra de Matthiessen.

2.1.1 - A Resistividade Residual

A resistividade residual, ρ_0 , de um metal puro é resultante pelo espalhamento dos elétrons de condução pelas imperfeições estáticas da rede, tais como defeitos da rede, vacâncias, deslocções, impurezas, etc., sendo portanto, muitas vezes utilizada como um meio de estimar a qualidade e o grau de pureza de um metal puro. Se adicionarmos uma impureza a um metal puro, em pequenas concentrações, estas impurezas provocarão espalhamentos independentes entre si, produzindo um espalhamento total

proporcional ao número de espalhadores. Assim, o que se obtém normalmente, é uma variação linear da resistividade de tal liga diluída, com a concentração de impureza adicionada.

A resistividade residual ρ_0 é obtida a temperaturas muito baixas para podermos negligenciar os espalhamentos originados dos processos dinâmicos produzidos pela temperatura. Estes serão descritos através da regra de Matthiessen.

2.1.2 - A Regra de Matthiessen

Em 1864, Matthiessen descobriu experimentalmente que o aumento da resistividade de um metal devido a pequenas concentrações de um outro metal em solução sólida é, em geral, independente da temperatura, ou em outras palavras, $\frac{d\rho}{dT}$ independe da concentração de impureza.

De uma forma um pouco mais geral podemos dizer que a resistividade de uma liga é dada por:

$$\rho_L(T) = \rho_0(c) + \rho_P(T) \quad (2.1.2.1)$$

onde ρ_0 é a resistividade residual

ρ_P é a resistividade do metal puro.

A relação acima implica em que a resistividade residual atue em série com a resistividade do metal puro. O circuito equivalente é mostrado na figura abaixo. Fig. (2.1.2.1)

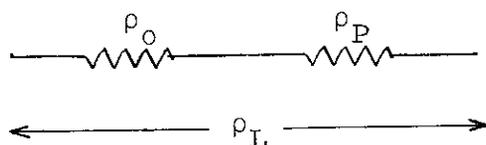


Fig. 2.1.2.1 - Circuito equivalente da regra de Matthiessen

A regra de Matthiessen também pode ser aplicada utilizando-se várias combinações de mecanismos de espalhamento. Por exemplo, uma das formas alternativas para um metal ferromagnético seria:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_f(T) + \rho_{\text{mag}}(T) \quad (2.1.2.2)$$

onde ρ_f é a resistividade que se origina do espalhamento de fonons e ρ_{mag} é a contribuição causada pela desordem de spin. Fig. (2.1.2.2).

A regra de Matthiessen escrita na forma (2) é frequentemente utilizada para se obter a parte independente da temperatura da resistividade elétrica devido a desordem de spin em metais ou ligas ferromagnéticas.

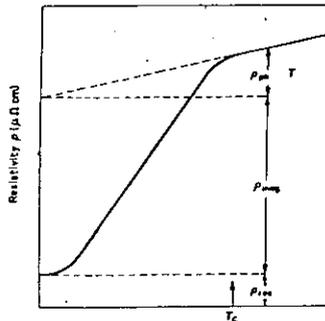


Fig. 2.1.2.2 - A variação da resistividade de um metal ferromagnético com a temperatura.

Em algumas circunstâncias, por exemplo, se o número efetivo de elétrons livres é alterado pela adição de impurezas, a regra de Matthiessen não pode mais ser aplicada e um procedimento alternativo é obtido através do modelo de duas bandas que veremos posteriormente.

2.1.3 - O Desvio da Regra de Matthiessen

Todas as propriedades da resistividade elétrica deduzidas até este momento, estavam baseadas na suposição de que existia um único tempo de relaxação τ , uniforme sobre toda a superfície de Fermi. No entanto, um modelo mais realístico é considerar uma distribuição do tempo de relaxação $\tau(k)$ sobre toda a superfície de Fermi, visto que os elétrons nesta superfície, podem ter diferentes características (s,p,d, ...) produzindo mecanismos de espalhamento diferentes. Nestas condições a simples regra de aditividade tal como a regra de Matthiessen, não é mais válida. Para se ter uma idéia desta distribuição, separaremos os elétrons de condução em dois grupos A e B que possuem propriedades de espalhamento distintas e conduzem em paralelo. Um circuito equivalente é mostrado na figura (2.1.3.1), onde supomos que existam dois tipos de espalhamento, evidenciados pelo índice 1 e 2. Assumiremos também que, dentro de cada grupo, o espalhamento obedece à regra de Matthiessen, ou seja:

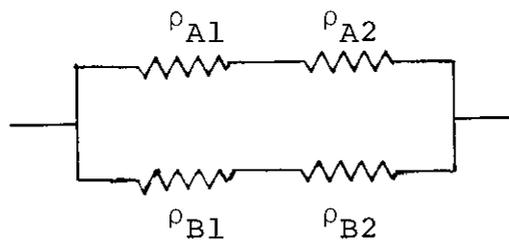


Fig. 2.1.3.1 - Circuito equivalente para o modelo de duas bandas.

$$\rho_A = \rho_{A1} + \rho_{A2} \quad (2.1.3.1)$$

e,

$$\rho_B = \rho_{B1} + \rho_{B2} \quad (2.1.3.2)$$

Nestas condições a condutividade total será dada por:

$$\sigma = \sigma_A + \sigma_B \quad (2.1.3.3)$$

ou seja:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_A} + \frac{1}{\rho_B} \quad (2.1.3.3)$$

substituindo as correspondentes resistividades temos:

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + \Delta \quad (2.1.3.4)$$

onde

$$\rho_1 = \frac{\rho_{A1} \rho_{B1}}{\rho_{A1} + \rho_{B1}} \quad , \quad \rho_2 = \frac{\rho_{A2} + \rho_{B2}}{\rho_{A2} + \rho_{B2}}$$

e,

$$\Delta = \frac{(\rho_{A1} \rho_{B2} - \rho_{A2} \rho_{B1})^2}{(\rho_{A1} + \rho_{B1})(\rho_{A2} + \rho_{B2})(\rho_{A1} + \rho_{B1} + \rho_A + \rho_{B2})} \quad (2.1.3.6)$$

Isto é, em vez da simples regra de Matthiessen $\rho = \rho_1 + \rho_2$ temos um fator de desvio, Δ , que é essencialmente positivo e somente se anula quando a razão da condutividade dos dois grupos é inalterada pelo mecanismo de espalhamento, ou seja, quando

$$\frac{\rho_{A1}}{\rho_{B1}} = \frac{\rho_{A2}}{\rho_{B2}} \quad .$$

2.2 - OS METAIS DE TRANSIÇÃO

Todas as análises sobre espalhamentos, desenvolvidas na suposição de que existia uma única banda de condução, não são mais válidas se a superfície de Fermi apresentar uma considerável anisotropia, com grupos de elétrons de velocidades diferentes como acontece nos metais de transição. Nestes metais esta diferença de velocidade é decorrente da superposição de duas bandas (banda s e d) no nível de Fermi, conforme a ilustração esquemática apresentada na figura (2.2.1).

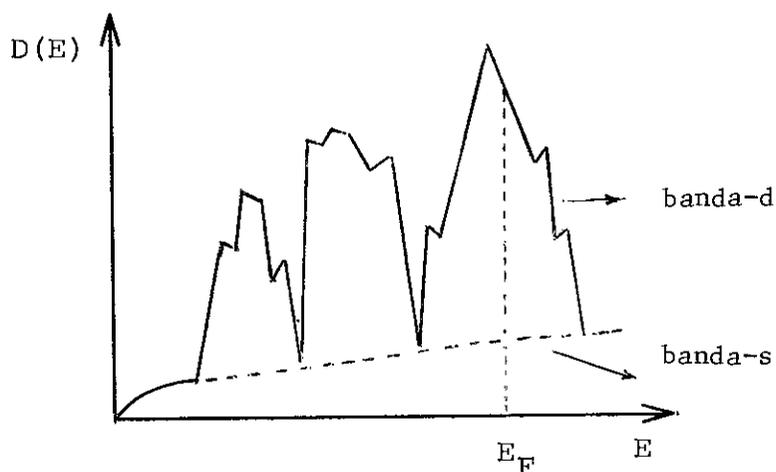


Fig. 2.2.1 - Densidade de estados versus energia para os metais de transição

Como podemos observar, a banda de condução s possui uma largura normal semelhante a de um metal simples enquanto a banda-d é estreita e complexa, apresentando picos com alta densidade de estados em determinados valores de energia, em particular, na energia de Fermi. Naturalmente, em face desta complexidade, todas as propriedades dos fenômenos de transporte, inclusive a resistividade elétrica, são difíceis de serem obtidas baseadas em modelos simples.

Muito embora os elétrons-d possuam alta densidade de estados no nível de Fermi, Mott (15) propôs que, devido a sua grande massa efetiva e conseqüentemente baixa mobilidade, o transporte de carga é efetivamente devido aos elétrons-s. No entanto, o espalhamento s-d (elêtron espalhado para um nível vacante da banda-d) predomina sobre o espalhamento s-s (elêtron-s espalhado para um outro estado na banda-s) já que a probabilidade de espalhamento é proporcional à densidade de estados finais.

Dadas as características da estrutura da banda-s, é esperado que o espalhamento s-s possua propriedades semelhantes às dos elétrons em um metal monovalente.

A diferença fundamental entre um metal simples e um metal de transição é que nestes os elétrons de condução-s podem ser espalhados pelos fonons para estados vacantes da banda-d. Assim, se o elemento de matriz do potencial espalhador não depende fortemente da característica do estado final, a probabilidade de espalhamento é proporcional à densidade final de estados.

Como veremos posteriormente, este modelo é uma simplificação visto que na realidade existe uma complexidade na caracterização de elétrons em s e d. Portanto, não esperamos nenhuma dependência simples na variação da resistividade elétrica com a temperatura, notadamente ela é diferente de um metal simples, tanto à alta como à baixa temperatura, como veremos a seguir.

2.2.1 - A Resistividade Elétrica

A resistividade elétrica de certos metais de transição (ex.: Pd, Pt), a altas temperaturas, não permanece mais linear com a temperatura e existem pelo menos três efeitos que contri-

buen para isto:

a) a aproximação de ordem zero, considerando a quantidade $\frac{df_0}{dE}$ como uma função delta, não pode ser mais considerada, assim, $\frac{df_0}{dE}$ necessitamos introduzir uma dependência adicional na resistividade elétrica de um fator $(1-BT^2)$ onde:

$$B = \frac{\pi^2 k_B^2}{6} \left[3 \left(\frac{1}{D(E)} \frac{dD(E)}{dE} \right)^2 - \frac{1}{D(E)} \frac{d^2 D(E)}{dE^2} \right] \quad (2.2.1.1)$$

b) irregularidades na curva de densidade de estados versus energia podem influenciar a resistividade elétrica.

c) expansões térmicas se tornam apreciavelmente altas numa larga faixa de temperatura, alterando o valor de θ_D e a amplitude de vibração da rede e portanto, a resistividade.

A interpretação da resistividade elétrica, a baixas temperaturas, devida ao espalhamento dos elétrons-s pelos fônons para um estado vacante da banda-d, é difícil em virtude da predominância, nesta faixa de temperatura, das interações elétron-elétron conforme veremos posteriormente. Além disso, a distinção entre os elétrons-s e d não é tão patente, visto que as duas bandas se misturam formando funções de ondas com ambas as simetrias (hibridização). Figura (2.2.1.1)

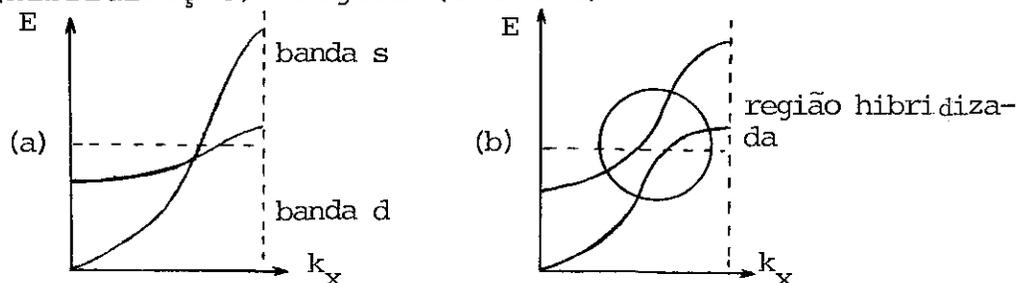


Fig. 2.2.1.1 - A banda s e d antes da hibridização (a); após a hibridização (b)

2.2.2 - Mistura de Spin

Para se ter uma idéia da complexidade envolvida na condução eletrônica em um metal, analisaremos nesta seção, a resistividade elétrica de um metal ferromagnético (ex.: Ni), onde mecanismos não usuais de espalhamento precisam ser introduzidos.

Em uma estrutura de banda de um metal ferromagnético, os elétrons de spin para cima (\uparrow), possuem alta densidade de estados-d no nível de Fermi enquanto que os elétrons de spin para baixo (\downarrow) possuem baixa densidade de estados. Fig. (2.2.2.1).

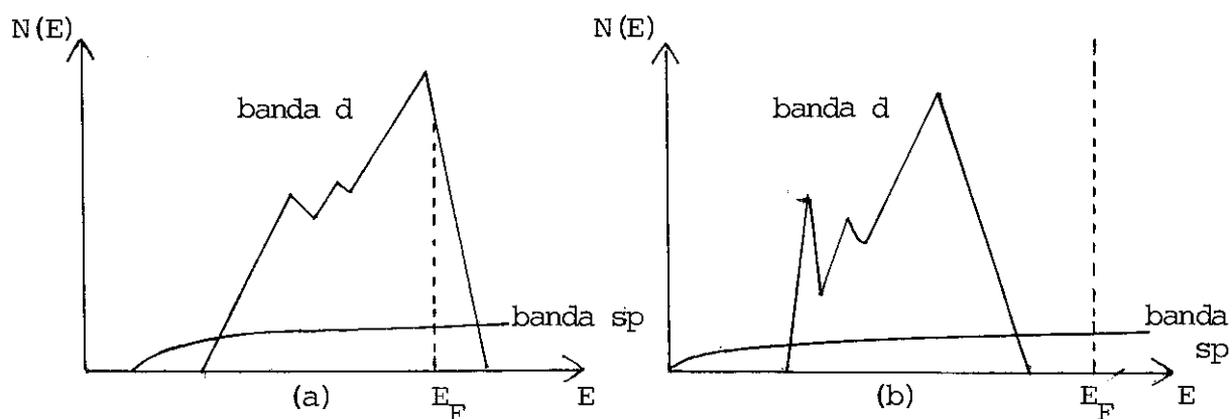


Fig. 2.2.2.1 - A estrutura de banda de um níquel ferromagnético
(a) elétrons de spin (\uparrow); (b) elétrons de spin (\downarrow)

Se supusermos que os elétrons-d não sofrem uma inversão de spin, os elétrons de spin (\downarrow) poderão somente ser espalhados para pequenas densidades de estados finais, enquanto que os elétrons de spin (\uparrow) poderão ser espalhados para alta densidade de estados finais. Assim, os elétrons de spin (\uparrow) serão fortemente espalhados e, conseqüentemente, os transportadores de carga serão os elétrons de spin (\downarrow).

Na maioria dos casos, no entanto, este modelo não consegue explicar os resultados experimentais da resistividade e-

létrica, evidenciando a existência de algum outro mecanismo de espalhamento.

Em 1967, Campbell e seus colaboradores (16), introduziram fenomenologicamente um modelo de "condução por duas correntes" e tiveram sucesso na interpretação das propriedades destes metais. Neste modelo, o elétron muda o seu estado de spin várias vezes entre as colisões sem, no entanto, causar resistência. Assim, elétrons de spin para cima e de spin para baixo, contribuem igualmente para a corrente. Este tipo de espalhamento é conhecido como "mistura de spin".

Uma expressão para a resistividade elétrica de mistura de spin em ligas diluídas, foi encontrada por Fert (17), (18), baseada no argumento cinético e utilizando o princípio variacional. No entanto, o próprio mecanismo que induz à mistura de spin não é até hoje totalmente conhecido.

2.2.3 - A Interação Elétron-Elétron

No Capítulo anterior discutimos alguns mecanismos de espalhamento que podem causar uma variação na resistividade elétrica com T^2 a baixas temperaturas, tais como, os espalhamentos por ondas de spin e por flutuações de spin. Consideraremos, nesta seção, um outro mecanismo que também produz a mesma variação a baixas temperaturas, proposto por Baber, e que corresponde ao espalhamento devido à flutuação de densidade de carga dos elétrons-d.

Assumiremos que o potencial devido a um elétron no sólido é o mesmo de um potencial coulombiano blindado já discuti-

do na seção (1.2.2.1). O elemento de matriz para tal potencial de espalhamento elétron-elétron (N) não produz resistividade, visto que em tais colisões a carga e o momento são conservados, supondo-se que os elétrons são efetivamente livres. Porém, este não é o caso do espalhamento elétron-elétron em um processo-U, pois em tais casos o momento do elétron muda e conseqüentemente causa resistividade elétrica.

Nos metais de transição os elétrons-s com alta velocidade podem ser espalhados pelos elétrons-d que possuem baixa velocidade, sofrendo uma mudança muito grande na velocidade, enquanto que o elétron-d permanece praticamente inalterado após a colisão. Assim, como os elétrons-s são os responsáveis pelo transporte de carga, se suas velocidades são afetadas nas colisões, então, isto dará origem à resistividade elétrica. A contribuição s será maior quanto maior for a relação entre as massas efetivas.

A dependência da resistividade elétrica com T^2 , proposta inicialmente, pode ser encontrada da seguinte maneira. Para que o espalhamento elétron-elétron ocorra é necessário que ambos os estados iniciais estejam ocupados e ambos os estados finais estejam vazios, e ainda todos os estados (finais e iniciais) precisam estar em torno de kT do nível de Fermi. Assim, o número de elétrons-d que entram efetivamente no espalhamento dos elétrons-s será dada por:

$[D_d(E_F)k_B T]^2 / N_d$ que responde pela dependência em T^2 na resistividade elétrica.

Evidências experimentais indicam que este tipo de meca

nismo predomina, à baixa temperatura, no comportamento da resistividade elétrica de um metal de transição paramagnético (ex. Pd)

Nos metais simples, como o livre caminho médio dos elétrons (limitado apenas pelas colisões elétron-elétron) seria muito grande comparado com o limitado pelas colisões elétron-fonon, à temperatura ambiente estes espalhamentos podem ser inteiramente negligenciados.

2.3 - LIGAS CONCENTRADAS

2.3.1 - Ligas desordenadas

Nordheim (1931), propôs que uma liga desordenada poderia ser considerada como uma estrutura periódica cujo potencial é a média dos potenciais dos átomos que a compõe. Então, para uma liga binária contendo uma fração x de átomos A e $(1-x)$ de átomos B, podemos definir um potencial médio da liga como:

$$V_L = x V_A + (1-x) V_B \quad (2.3.1.1)$$

onde V_A é o potencial associado ao átomo A e V_B ao átomo B. Naturalmente, em dado sítio o elétron sentirá uma perturbação devido à diferença entre a média do potencial periódico e o potencial real no sítio. Portanto, no sítio ocupado pelo átomo A o potencial espalhador será dado por:

$$\Delta V_A = V_A - V_L = (1-x) (V_A - V_B) \quad (2.3.1.2)$$

e no sítio B

$$\Delta V_B = x (V_B - V_A) \quad (2.3.1.3)$$

Para conhecermos a variação da resistividade elétrica residual, de uma série de ligas, com a concentração de impurezas, precisamos achar a probabilidade de espalhamento devida a estes potenciais. Isto, como vimos na seção (1.2.1) é dado por:

$$P_A(kk') = \frac{2\pi}{\hbar} (1-x)^2 \left| \int \psi_{k'}^* (V_A - V_B) \psi_k d\tau \right|^2 D(E_F) \quad (2.3.1.4)$$

no sítio A, enquanto que no sítio B será dada por:

$$P_B(kk') = \frac{2\pi}{\hbar} (x)^2 \left| \int \psi_{k'}^* (V_B - V_A) \psi_k d\tau \right|^2 D(E_F) \quad (2.3.1.5)$$

Como podemos observar P_A é a mesma de P_B exceto pelo fator $(1-x)^2$ que é agora substituído por x^2 .

A probabilidade de espalhamento total será $(P_A + P_B)$, nos casos em que não hajam transições de fase magnética ou estrutural e em que a densidade de estados e o número de elétrons de condução não mudem com a composição. Teremos, então, a resistividade residual da da por:

$$\rho_0 \propto x (1-x) \quad (2.3.1.6)$$

conhecida como a regra de Nordheim.

Entre as várias séries de ligas que obedecem esta regra, ilustraremos na figura (2.3.1.1) o sistema de Cu-Au.

Naturalmente, este modelo não poderá descrever ρ_0 corretamente se existir uma diferença na estrutura eletrônica dos metais componentes, como nos casos em que os componentes são de

colunas diferentes da tabela periódica, como em Cu-Ni, Ni-Mn, Pd-Ag, etc., e notadamente mais discrepante, se um dos componentes é um metal de transição.

2.3.2 - Efeito de Ordem-Desordem

Como o principal fator que produz espalhamento em ligas desordenadas é decorrente do arranjo arbitrário de seus constituintes, o aparecimento de alguma ordem de longo alcance diminui o desvio da periodicidade do potencial crítico e, consequentemente, a resistividade residual terá seu valor diminuído, alcançando o seu valor mínimo no estado de completa ordem. Como podemos observar na figura (2.3.1.1) a fase ordenada normalmente existe somente em certas regiões de concentração. No caso particular do sistema Cu-Au este ordenamento se dá em torno das composições críticas CuAu e Cu₃Au.

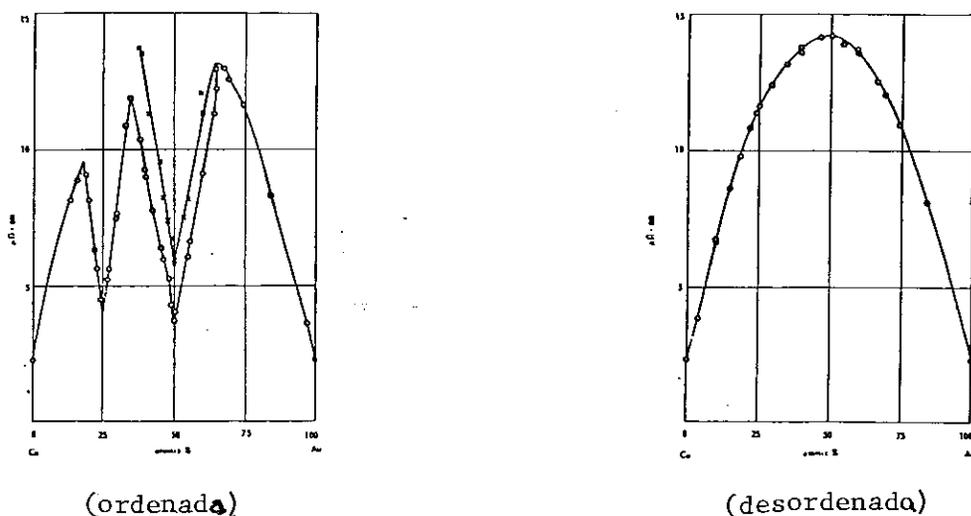


Fig. 2.3.1.1 - A resistividade residual das ligas Cu-Au (ordenada e desordenada)

No entanto, o próprio grau de ordenamento, é uma função dependente do tratamento térmico a que foi submetido. Aplicando-se um resfriamento brusco, podemos preservar o grau de ordenamento característico da temperatura de recozimento e seus efeitos podem ser medidos através da resistividade elétrica. A figura (2.3.2.1) ilustra este fato para a liga de Cu_3Au :

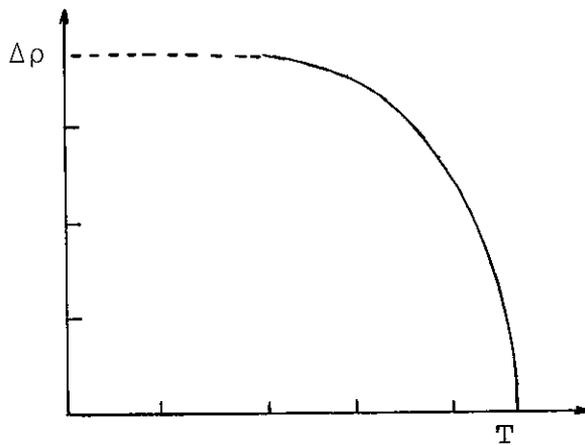


Fig. 2.3.2.1 - A variação da resistividade residual com a temperatura de recozimento no sistema Cu_3Au .

Além desta transição referida como ordem-desordem de segunda ordem, citada acima, existem outros efeitos de ordenamento nas propriedades de transporte tal como, a mudança de estrutura da Zona de Brillouin que deforma a superfície de Fermi e, conseqüentemente, altera a velocidade dos transportadores de corrente. Este fenômeno também pode ser detectado através da resistividade elétrica.

2.4 - COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

Diferente das soluções sólidas, os compostos intermetálicos, são caracterizados pela faixa de composição limitada e uma estrutura cristalina onde os átomos que a compõem ocupam sítios específicos da rede em toda a faixa de temperatura. Estes compostos normalmente podem ser representados como $A_n B_m$, sendo n e m números inteiros quase sempre pequenos.

As fases de Laves são compostos intermetálicos do tipo AB_2 conhecidos por sua maior ocorrência entre as ligas binárias e são caracterizados pela forma extremamente compacta de seus átomos se arranjam.

Estudos em um grande número de fases de Laves indicam que o tamanho relativo entre os átomos que as constituem é um fator determinante na formação destas fases, embora outros fatores como concentração de elétrons (que determina qual tipo de estrutura irá formar) são também relevantes). (19).

Em 1943, Klemm e outros (20), estudaram as primeiras fases de Laves contendo terra rara (R-M), tendo aumentado progressivamente o interesse pelo estudo das propriedades destes compostos, com a descoberta de que os metais de terra rara formavam fase de Laves com metais nobres, com elementos de transição 3d e também com alumínio.

As interações magnéticas que ocorrem em compostos intermetálicos do tipo R-M (R = terra rara, M = metal de transição 3d) podem ser resumidas em três tipos: R-R, M-M, R-M (21)

Devido à pequena extensão espacial das funções de onda 4f, que não se superpõem, as interações do tipo R-R são as mais fracas das três, e o acoplamento se realiza indiretamente pela polarização dos elétrons de condução.

Como uma consequência direta da maior extensão espacial das funções de onda 3d, que apresentam forte superposição com a dos átomos vizinhos, tornando possível aos elétrons 3d moverem-se através de toda a rede, como elétrons de condução, as interações do tipo M-M são as mais fortes.

Muito embora tenham sido desenvolvidas teorias baseadas em modelos de elétrons itinerantes e localizados, como um esforço no sentido de explicar o comportamento da interação magnética dos momentos de R e M, estas interações ainda não são totalmente conhecidas. As interações do tipo R-M são intermediárias entre R-R e M-M.

Uma das interessantes propriedades dos metais de terras raras (incluindo o Y), que formam um grande número de compostos intermetálicos com os metais de transição (M), 3d e 4d, é a troca parcial da terra rara ou do metal de transição, preservando a estrutura inicial do composto binário. Estes compostos são, então, do tipo $R(M_{1-x}M'_x)_n$ ou $R_{1-x}R'_xM_n$ e possuem a denominação genérica de "compostos pseudo-binários".

Como a curva da densidade de estados é alterada pelas diferentes relações de quantidades dos elementos que constituem um composto intermetálico, refletindo variações da estrutura eletrônica, o estudo de suas propriedades através das medidas de resistividade elétrica constitui uma técnica bastante útil.

A resistividade dos compostos intermetálicos depende fortemente da desordem térmica dos momentos magnéticos localizados, além, naturalmente, da existência de impurezas e defeitos da rede.

De uma maneira geral podemos dizer que os compostos intermetálicos ferromagnéticos apresentam um comportamento inicial $\rho = AT^2 + BT^5$, à baixas temperaturas, notando-se uma predominância do termo em T^2 , e um comportamento $\rho \propto T$ à altas temperaturas devido ao espalhamento por fonons.

Poucos trabalhos são conhecidos em medidas de resistividade elétrica de sistemas de compostos intermetálicos pseudo-binários.

2.5 - VIDRO DE SPIN E MICTOMAGNETISMO

Crescente interesse tem surgido neste últimos anos no que se refere a uma classe de magnetismo denominada "vidro de spin e mictomagnetismo".

Basicamente um vidro de spin pode ser definido como um material magneticamente desordenado que apresenta as seguintes propriedades:

- 1 - Os momentos magnéticos estão "congelados" a uma temperatura T_f .
- 2 - Inexistência de ordem magnética de longo alcance abaixo desta temperatura T_f .
- 3 - Aparecimento de um pico na susceptibilidade magnética à temperatura T_f .

Normalmente o pico da susceptibilidade é um pico bastante agudo, cuja derivada chega a apresentar uma divergência em T_f . Este pico torna-se mais evidenciado através de medidas de susceptibilidade A.C., utilizando campos moderados, e foi observado pela primeira vez em ligas diluídas de AuFe ($< 15\%Fe$) (21), sendo o traço característico dos vidros de spin "canônicos" (AuFe, CuMn, AgMn, etc.). Estes sistemas apresentam além do pico em T_f na susceptibilidade, efeitos de remanência e efeitos irreversíveis tais como, dependência com campo e com o tempo para $T < T_f$.

O termo vidro de spin foi sugerido, pela primeira vez, por Coles (22), aplicado ao estranho comportamento magnético do sistema AuCo, e tem sido utilizado para descrever o comportamento de uma classe de sistemas que possuem a orientação dos spins congelada, abaixo de T_f , sem no entanto apresentar evidência de ordem de longo alcance ferro ou antiferromagnética.

A palavra mictomagnetismo surgiu neste mesmo tempo e uma descrição mais detalhada foi apresentada por Beck (23). Ele representa, segundo Beck, um regime de aglomerados magnéticos, com momentos gigantes que depende fortemente da preparação da amostra e do tratamento térmico, bem como da história térmica e magnética. Geralmente, o pico da susceptibilidade magnética neste regime é mais suave e depende fortemente do tratamento térmico a que foi submetido. Carnegie (24).

De uma maneira geral podemos dizer que já existe um razoável entendimento sobre o aspecto fenomenológico, muito embora as teorias careçam ainda de uma melhor unificação. Assim,

desde a teoria descrita por Edwards e Anderson (EA) (25), até as mais recentes, elaboradas por Binder (26) que postula a existência "a priori" de um aglomerado de spins correlacionados, como uma entidade magnética básica, Soulollis e Levin (27) que trata as interações entre os aglomerados segundo a teoria de E.A., Smith (28) que se utiliza de uma definição essencialmente dinâmica, e outras, surgiram teorias no sentido de uma maior unificação dos aspectos básicos descritos pela teoria de E.A..

2.5.1 - Resistividade Elétrica

A variação da resistividade elétrica com a temperatura na maioria das ligas vidros de spin canônicos (AuCu , AuFe, CuMn , etc.), a temperaturas baixas, apresenta um comportamento inicial proporcional a $T^{3/2}$, seguido a mais altas temperaturas de um máximo largo.

Vários estudos segundo Mydosh (29) e Ford (30), parecem indicar que este é o comportamento típico de ρ dos vidros de spin e/ou, mictomagnetismo.

Diversos modelos teóricos baseados em termos de uma distribuição do campo molecular tem surgido, explicando com razoável sucesso os resultados termodinâmicos e as propriedades magnéticas de ligas concentradas como CuMn , AuFe , etc. (Marshall (31), Klein e Brout (32)), porém as aproximações apresentadas não podem descrever satisfatoriamente o pico da susceptibilidade nem tampouco o comportamento $T^{3/2}$ da resistividade.

Em 1972, M.T.Beal-Monod (33) desenvolveu uma teoria de vidro de spin para ligas diluídas de AuMn e AgMn supondo

que a resistividade tem origem no par de impurezas magnéticas a copladas via interação RKKY, com uma teoria de perturbação de terceira ordem. Este modelo, no entanto, consegue explicar satisfatoriamente, apenas, até a concentração de impurezas magnéticas abaixo de 0,1%. Para concentrações maiores é necessário considerar o efeito do aglomerado de impurezas, o que complica enormemente o problema.

Rivier e Adkins (34), explicaram o comportamento $\rho \propto T^{3/2}$ em termos do espalhamento dos elétrons de condução por excitações elementares do sistema que possuem um caráter difusivo.

O confronto de resultados experimentais obtidos por resistividade elétrica com os obtidos por outras técnicas, por exemplo, magnetização ou efeito Mössbauer, evidenciam uma associação da temperatura do máximo de $\frac{d\rho}{dT}$, (T_m), com a temperatura de congelamento T_f da fase vidro de spin ou mictomagnetismo (29).

C A P Í T U L O 3

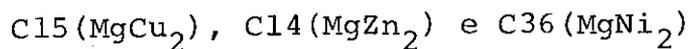
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades elétricas e magnéticas do sistema $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ para $x \leq 0,20$, foi feito através de medidas de resistividade elétrica. Após algumas generalidades, será descrito o procedimento de preparação de amostras, alguns detalhes sobre o sistema eletrônico e criogênico utilizado e o modo operatório das medidas de resistividade elétrica.

3.1.1 - Generalidades

Os extremos da série de compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2 - CeFe_2$ e $CeAl_2$, -se formam com uma estrutura cúbica do tipo $MgCu_2$. Este tipo de estrutura é o mais frequente entre os compostos denominados fases de Laves, que são compostos intermetálicos compreendendo três tipos de estrutura cristalina:



As fases de Laves com estrutura AB_2 foram inicialmente identificadas por Friauf (35) nos sistemas Mg-Zn, enquanto que um estudo mais completo de suas propriedades foi descrito por F. Laves (36).

A estrutura tipo $MgCu_2$ é cúbica e possui vinte e quatro átomos por célula unitária, sendo uma estrutura resultante da interpenetração de duas subestruturas formadas pelos átomos A(Mg) e B(Cu). A figura 3.1.1.1 mostra a estrutura da célula

unitária do $MgCu_2$, segundo Wernick (37).

Os átomos B situam-se nos vértices dos tetraedros que são ligados entre si pelas pontas, Figura 3.1.1.2, enquanto que o espaço entre os tetraedros são ocupados pelos átomos maiores A que possuem a disposição de uma estrutura cúbica do tipo diamante. A coordenação de um átomo A é de quatro átomos A a uma distância $a_0\sqrt{3}/4$, mais doze átomos a uma distância ligeiramente menor que $a_0\sqrt{11}/8$. Cada um dos átomos B tem como vizinhos seis átomos B a uma distância de $a_0\sqrt{2}/4$ e seis átomos A a uma distância de $a_0\sqrt{11}/8$.

Estudos em $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ (*) indicam que em $Ce(Fe_{0,75}Al_{0,25})_2$ uma segunda fase muito forte foi encontrada, enquanto o $Ce(Fe_{0,875}Al_{0,125})_2$ apresentou uma única fase, assim por extrapolação $Ce(Fe_{0,7}Al_{0,3})$ se apresentaria como o limite de solução sólida para a estrutura do tipo $MgCu_2$.

Estudos em $M(Fe_{1-x}Al_x)_2$ onde M é qualquer terra rara exceto La, Pr e Nd (38) indicam que na faixa de concentração intermediária uma estrutura hexagonal do tipo $MgZn_2$ é formada. Nestes compostos, o lado concentrado em ferro foi preparado com um excesso em peso de 10-15% de terra rara sobre a composição estequiométrica.

Neste trabalho foram estudados os compostos do lado rico em ferro até uma concentração diluída de 20% de alumínio. Não se chegou a um limite, se este existe, em que a substituição de

(*) A.E. Dwight. Comunicação privada.

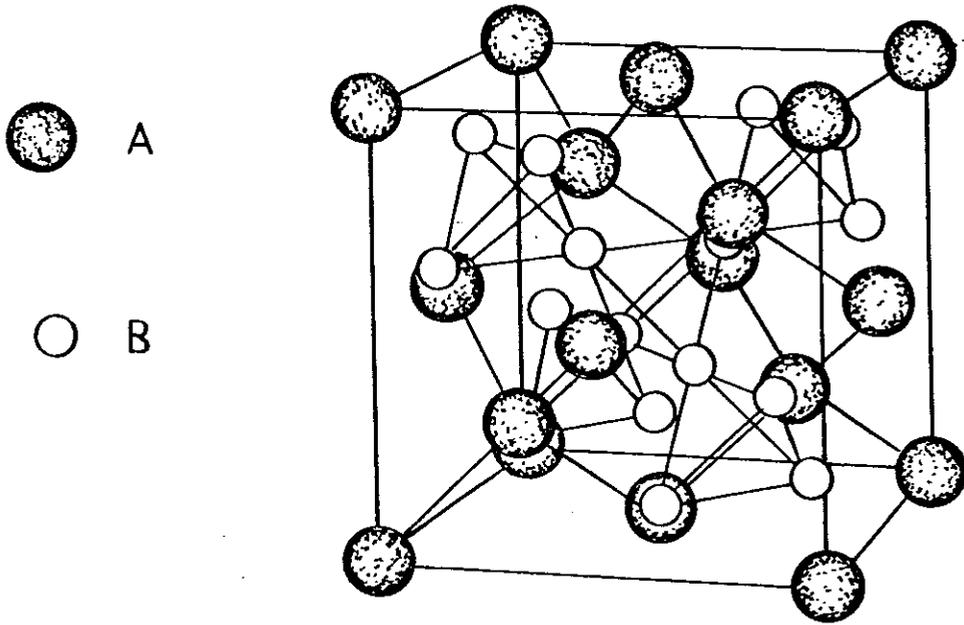


Fig. 3.1.1.1 - Estrutura da célula unitária das fases de Laves cúbicas tipo MgCu₂.

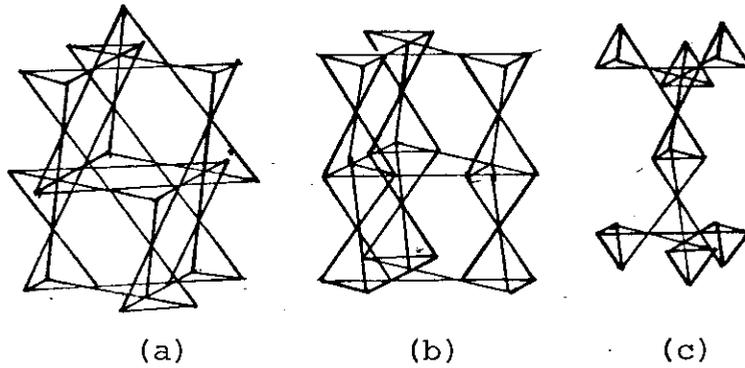


Fig. 3.1.1.2 - Estrutura cristalina das fases de Laves tipo MgCu₂ (a); MgZn₂ (b); MgNi₂ (c).

ferro por alumínio provoque uma mudança de fase estrutural (caso se forme).

3.2 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

As amostras da série de compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ foram preparadas pelo método de fusão em forno de arco voltaico, de quantidades estequiométricas de seus componentes.

A pureza nominal dos metais utilizados foi de 99.99% para o cério (Rare Earth Products Ltda), 99.99% para o alumínio e 99.99% para o ferro (Johnson Mathey Inc.).

O forno de arco utilizado é do tipo "single arc" (Centorr Associates Inc.) e as partes principais deste forno estão mostradas na figura 3.2.1.

A fusão por arco é feita sobre uma base resfriada, e em atmosfera de fluxo de argônio (5N) a uma pressão de aproximadamente 1 Lb./"2. O arco é produzido por uma corrente de elétrons emitidos pelo catodo inerte (ponteira de tungstênio) e drenado para o anodo (base de cobre resfriada à água) através do plasma do gás ionizado. Temperaturas de até 3000°C são facilmente alcançadas, permitindo desta maneira, a fusão de diversos metais e intermetálicos.

Um controlador de fonte D.C. é utilizado como um meio de limitação desta temperatura. A diferença de potencial foi mantida entre 40 e 50 Volts enquanto que a corrente foi de aproximadamente 80 Ampères.

Como o tamanho da amostra e outros fatores dificultam a fusão total, mesmo nas melhores circunstâncias, a amostra é virada e refundida para obtermos uma distribuição homogênea de seus elementos. As amostras assim fundidas possuem o formato aproximado de um botão, no entanto, como as amostras para a medi

LEGENDA

- 1- cabo de madeira
- 2- negativo
- 3- entrada de água
- 4- saída de água
- 5- vidro "pirex"
- 6- ponteira de tungstênio
- 7- blindagem
- 8- amostra
- 9- positivo
- 10- entrada de argônio
- 11- saída de argônio
- 12- base de cobre
- 13- base molde

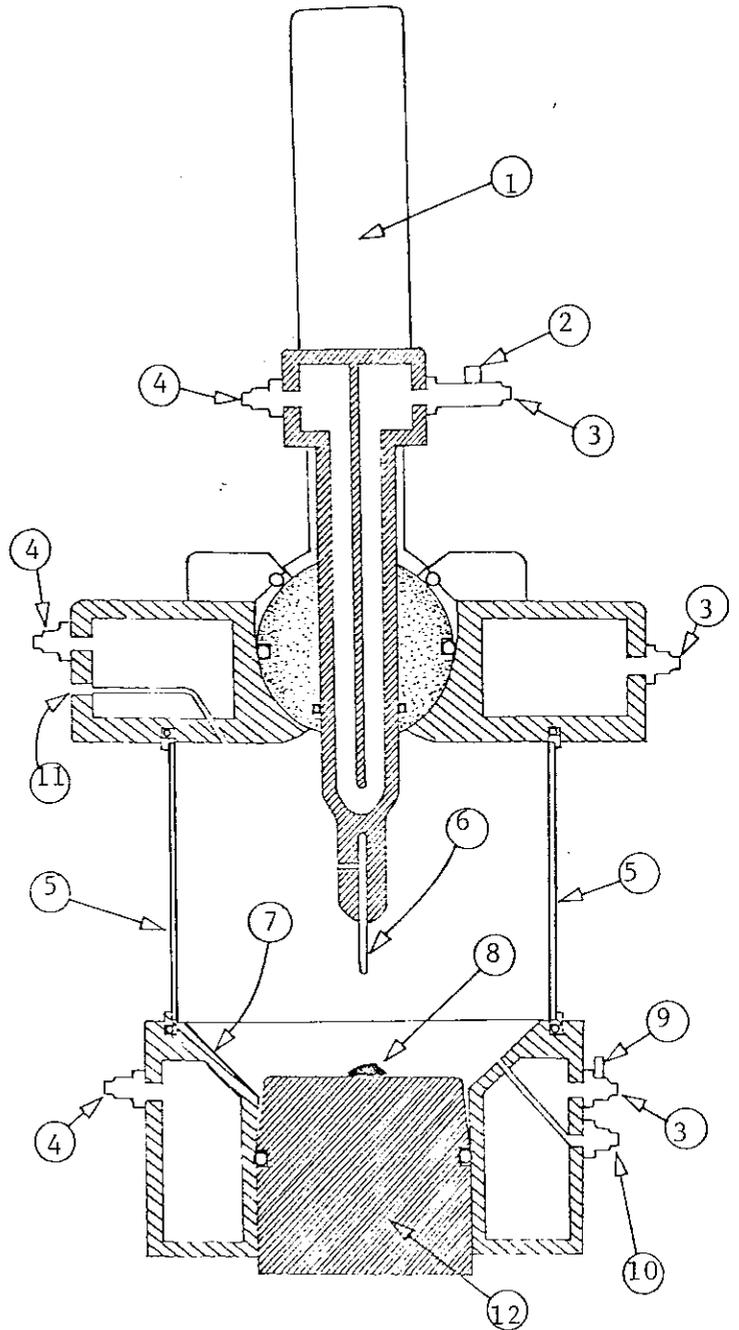
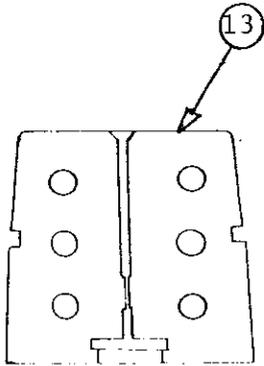


Fig. 3.2.1 - Forno de Arco

da de resistividade elétrica necessitam de uma forma geométrica bem definida, estas são fundidas novamente utilizando-se uma base-molde. Fig. (3.2.1).

Esta base-molde, por nós desenvolvida, é composta de duas partes que se justapõem, possuindo uma cavidade cilíndrica central (diâmetro de 1,6mm e uma profundidade de 25mm) com um estrangulador, situado na sua parte inferior, para eliminar as possíveis perdas de material.

Essencialmente, colocamos a amostra pré-fundida em formato de botão no topo da base-molde e realizamos uma nova fusão, aplicando uma pressão (~ 2 Lbs/"²) no momento em que a amostra encontra-se fundente, sendo então pressionada pelo gás de argônio para o interior da cavidade cilíndrica. A figura(3.2.2) mostra a fotografia de uma amostra típica, em formato de fio, obtida por este processo.

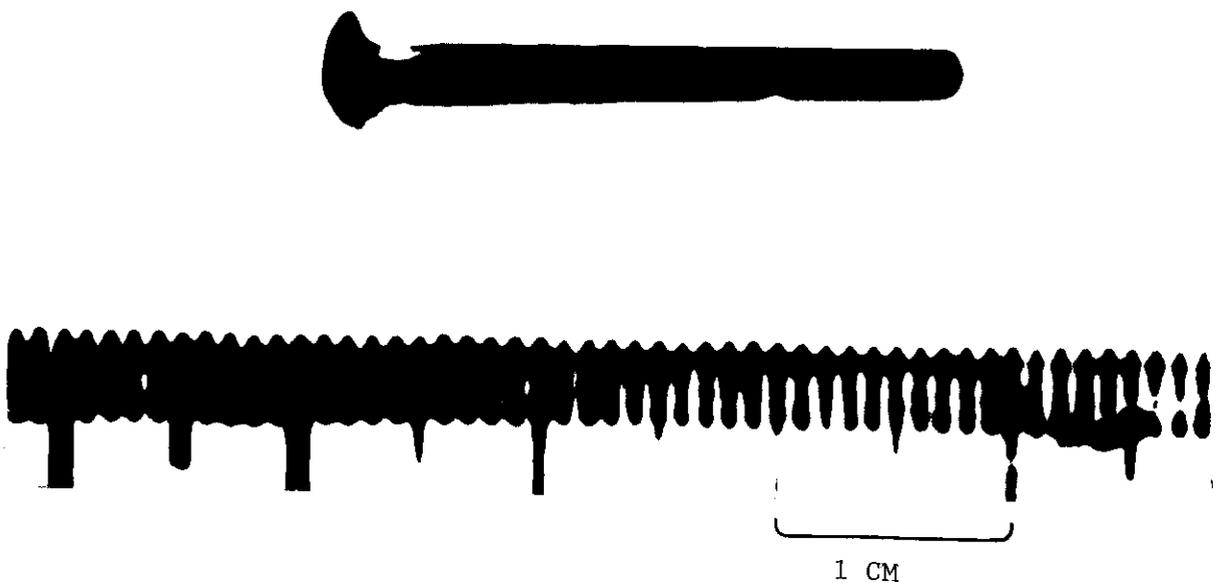


Fig. 3.2.2 - Fotografia de uma amostra

A amostra possui um aspecto final muito uniforme, não se notando ao microscópio, nenhuma falha externa. Alguns possíveis defeitos de superfície ou oxidações foram eliminados através de um ligeiro polimento (grão de 1μ e 0.1μ).

As extremidades da amostra são cortadas com uma serra "microslice" (Metal Research) obtendo-se então, um cilindro. Todas as amostras, assim obtidas, tiveram o seu comprimento total final na faixa de 10 a 15mm.

Todas as amostras após serem fundidas e cortadas são submetidas a um tratamento térmico (o mesmo para todas) através de um recozimento durante uma semana em uma atmosfera de argônio (~ 20 Lbs/" 2) e a uma temperatura de 700°C , selecionada de acordo com o diagrama de fase dos extremos: CeFe_2 e CeAl_2 . Figura (3.2.3).

Imediatamente após a retirada do forno, as amostras sofrem um resfriamento brusco através da imersão do tubo de quartzo em nitrogênio líquido, com a finalidade de evitar a formação de aglomerados ou precipitações.

Tanto o cério no estado metálico como as suas ligas $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, possuem um alto grau de oxidação além de serem pirofóricos, exigindo manuseios e armazenamentos especiais. A liga é guardada em dessecador, mergulhada em um óleo mineral puríssimo e, devido a sua fragilidade, repousada em algodão.

Foram preparadas amostras de $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ nas seguintes concentrações: $x=0$; 0,035; 0,07; 0,10; 0,15 e 0,20. A perda final em concentração (massa final/massa inicial) obtida nestas fusões, não ultrapassou a 1% da concentração nominal.

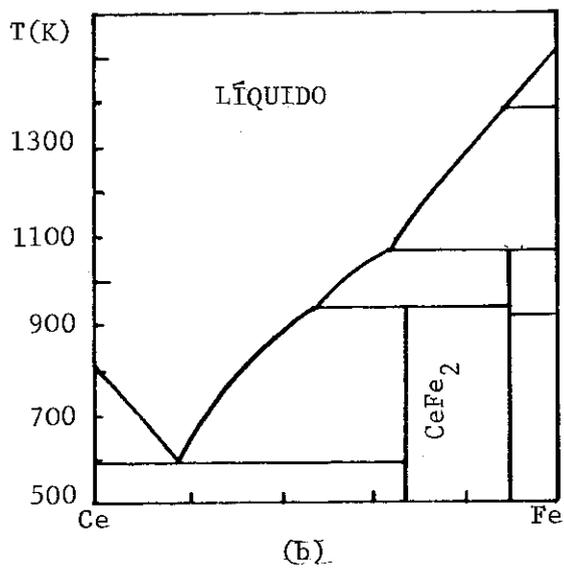
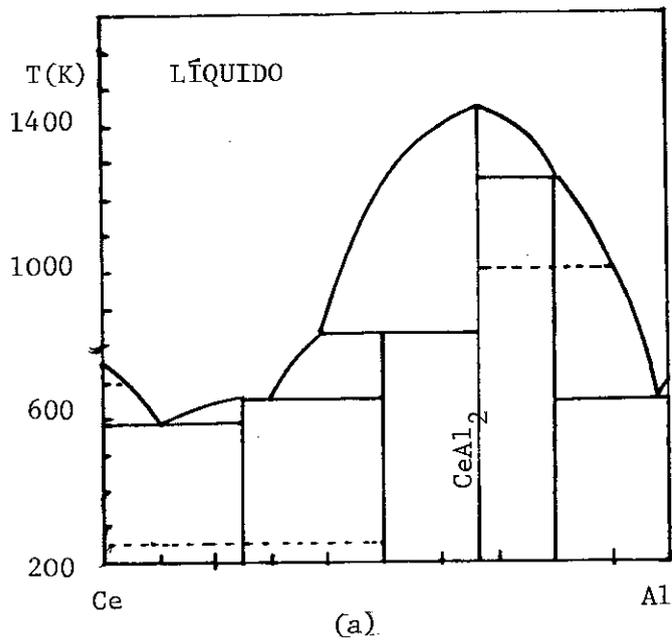


Fig.3.2.3- Diagrama de fases a) CeAl₂; b) CeFe₂

Stone (39), desenvolveu um forno de arco equipado com um sistema de sucção para fazer amostras de vários tamanhos e formatos, onde uma larga variedade de ligas pode ser fabricada, sendo particularmente útil para aquelas em que o ponto de fusão se encontra em uma faixa entre 1000-2000°C. No entanto, este processo de sucção não mostrou sucesso para amostras de pequeno diâmetro ou muito longas, tornando difícil o controle exato do fluxo de sucção.

Este fluxo é extremamente sensível ao tamanho do orifício estrangulador e, também, à pressão no interior do forno.

Após várias tentativas, onde bases-moldes com diferentes diâmetros e estranguladores foram desenvolvidas e testadas, notamos que as amostras de diâmetro pequeno eram mais facilmente obtidas, ao invés de sucção, aplicássemos uma pressão no interior do forno. Assim, todas as amostras do composto $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ foram feitas por este método.

Alguns fatores são importantes para se obter sucesso neste processo de fusão, e algumas regras empíricas podem ser sintetizadas como se segue:

a) Colocar apenas a quantidade de metal suficiente para preencher o molde;

b) A pressão aplicada no momento exato, não deve ser exageradamente alta, pois faz com que a amostra ultrapasse o estrangulador ocasionando orifícios no centro da amostra, e perda de material. A pressão excessiva pode também acarretar turbulências no interior da cavidade, inutilizando a amostra;

c) A temperatura adequada do arco, ou seja, a escolha

correta da voltagem e da corrente para cada espécie de amostra a ser moldada, deve ser observada. Normalmente esta temperatura precisa ser maior que a utilizada na fusão de uma amostra em formato de botão.

3.3 - ANÁLISE DAS AMOSTRAS

3.3.1 - Identificação da estrutura

A estrutura cristalina dos compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ foi identificada através de difratograma do espectro de pó de raio-X, sendo utilizada a radiação $K\alpha$ do Cu para todos os compostos.

3.3.2 - Determinação do parâmetro de rede

A figura 3.3.2.1 representa uma projeção de uma rede cúbica.

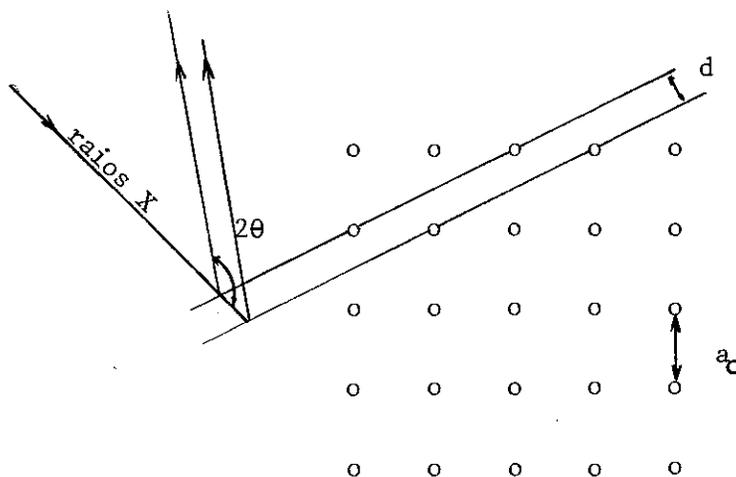


Fig. 3.3.2.1 - Reflexão dos raios-X por uma rede cristalina

A distância entre os planos de uma família hkl é dada por:

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad a_0 = \text{parâmetro de rede} \quad (3.3.2.1)$$

Podemos notar que "a" é a maior distância inter-planar.

O feixe de raio-X difratado pelos vários planos, apresentará uma interferência construtiva, caso seja satisfeita a condição dada pela lei de Bragg:

$$n \lambda = 2d \text{ Sen}\theta \quad \text{onde } n = 1, 2, 3 \dots \quad (3.3.2.2)$$

λ comprimento de onda da radiação X

2θ ângulo formado entre o raio incidente e o refratado.

Os valores do parâmetro de rede " a_0 " foram obtidos através de um programa de computador (FORTRAN), usando as relações (1) e (2) com os dados hkl e 2θ que, graficados contra a função de Nelson Riley

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\text{Cos}^2 \theta}{\text{Sen} \theta} + \frac{\text{Cos}^2 \theta}{\theta} \right) \quad (3.3.2.3)$$

nos permite encontrar uma reta (pela análise dos mínimos quadrados) cuja extrapolação para $\theta = \frac{\pi}{2}$ fornece o melhor valor de a_0 .

3.4 - MEDIDA DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA

3.4.1 - Método

As medidas de resistividade elétrica foram feitas segundo a técnica usual de quatro pontos (D.C), utilizando-se dois contatos de pressão para a aplicação de uma corrente contínua e dois contatos de pressão para a medida da diferença de potencial, obtendo-se desta maneira a resistência elétrica R da amostra.

Obtemos a resistividade elétrica total de uma amostra multiplicando-se a resistência R por um fator geométrico $G=A/L$ razão entre a secção de área transversal A e a distância L entre os pontos em que foi medida a diferença de potencial.

Assim, a resistividade elétrica ρ é dada por:

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{A}{L} \quad \text{onde: } V = RI \quad (3.4.1.1)$$

Os principais erros na medida de resistividade elétrica ρ são devidos à resolução do equipamento eletrônico e à medida do fator geométrico G, sendo esta última a maior fonte de erro acarretando desvios de até 2% na medida.

A secção de área transversal A é obtida através da média de várias medidas do diâmetro efetuadas ao longo da amostra cilíndrica, utilizando-se um paquímetro, enquanto que o caminho elétrico L é medido através de um microscópio.

Para a realização das medidas, as amostras são colocadas em um porta amostras descrito no Apêndice A-1, enquanto que um esquema mais detalhado do circuito das amostras é apresenta-

do no Apêndice A-2. Neste circuito uma corrente fixa de 50mA é fornecida através de uma fonte estabilizada (Kepco Regulated Current) e a diferença de potencial na amostra é monitorada através de um nanovôltemetro digital com uma resolução de 10^{-8} V.

Os potenciais parasitas são evitados invertendo-se a corrente na amostra para cada medida de tensão e, a resistividade elétrica para cada temperatura, é obtida através da média de quatro medidas, sendo cada medida a média de leituras nos dois sentidos da corrente de maneira a assegurar o menor desvio possível nas medidas de tensão.

As medidas de resistividade elétrica foram feitas em função da temperatura. Assim, a estabilização em cada temperatura foi obtida por meio de um controlador de temperatura (CBPF), dentro de uma faixa de $\Delta T = \pm 0,05K$ à baixa temperatura e $\Delta T = \pm 0,1K$ à alta temperatura, utilizando para isso sensores de Si e GaAs, enquanto a leitura das temperaturas foi feita através dos sensores de Ge e Pt. (Circuito no Apêndice A-2).

Como os sensores possuem um ótimo acoplamento térmico com o porta amostras, as dissipações térmicas são evitadas através do fornecimento de uma potência muito baixa ($\sim mW$) aos mesmos, minimizando-se desta maneira também os erros na leitura das temperaturas.

As correntes das amostras e dos sensores térmicos foram monitoradas através da diferença de potencial em resistências padrões.

Foram realizadas medidas em Pd e Co como teste e calibração do sistema de medidas, e os resultados são apresenta-

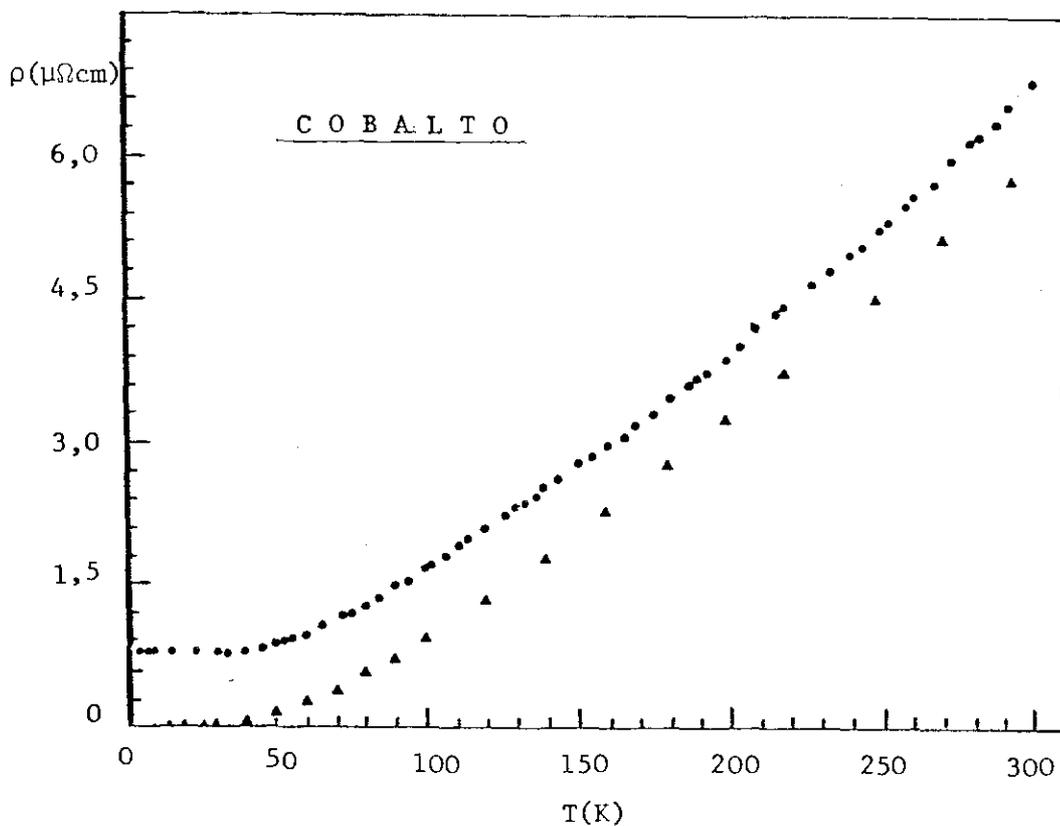
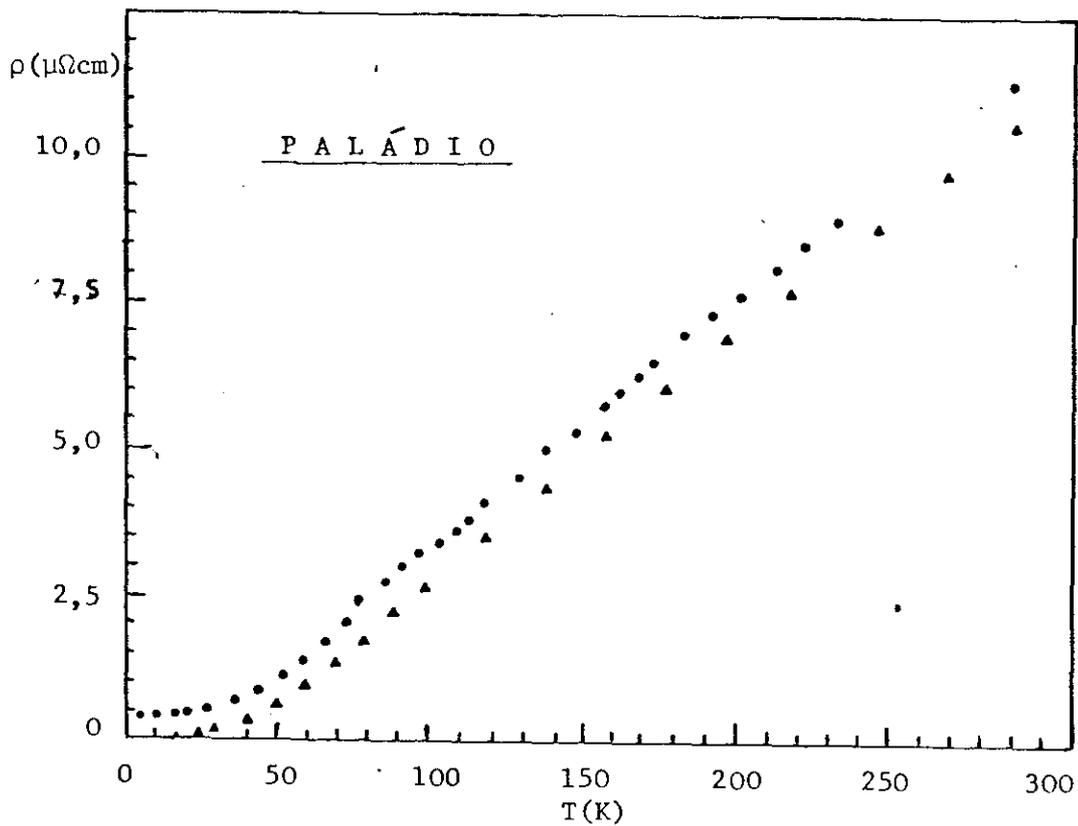


Fig. 3.4.1.1 - Resistividade elétrica do Pd e Co. (•) nossas medi-
das; (▲) Ref. (40)

dos na figura 1, juntamente com os publicados na literatura (40).

3.4.2 - Equipamento

O equipamento do sistema de medida de resistividade elétrica pode ser dividido basicamente em duas partes: o sistema eletrônico e o criostato.

a) O Sistema Eletrônico

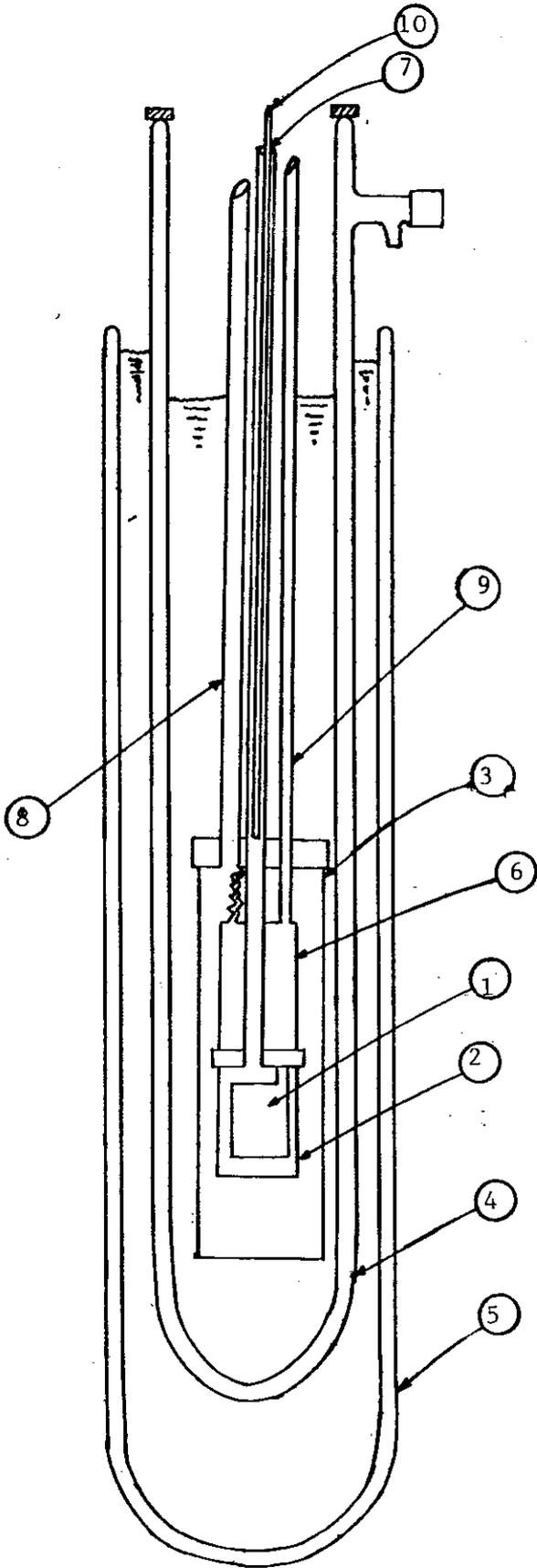
O sistema eletrônico compõe-se de: um estabilizador de voltagem (Tectrol-modelo 3000TR) que fornece uma voltagem constante a todos os aparelhos eletrônicos, com uma distorção harmônica total menor que 3%; fontes de corrente e voltímetros que fornecem e controlam as correntes das amostras e dos sensores térmicos; um nanovoltímetro digital para medir a diferença de potencial nas amostras; e um controlador de temperatura.

Todos estes aparelhos estão ligados a um painel de controle central que possui um comando de inversão de corrente, um seletor de sensor e um seletor de amostra. Este painel é conectado ao criostato através de fios blindados e aterrados, para a eliminação de possíveis ruídos.

b) O Criostato

Um sistema de criostato de gás de troca, Fig. (3.4.2.1), à temperatura variável, foi utilizado para a realização das medidas de resistividade elétrica em função da temperatura.

As amostras (duas) são fixadas através de contatos de pressão em um porta-amostras de cobre, situado na câmara inter-



LEGENDA

- 1- PORTA AMOSTRAS
- 2- CÂMARA INTERNA
- 3- CÂMARA EXTERNA
- 4- "DEWAR" P/ He LÍQUIDO
- 5- "DEWAR" P/ N₂ LÍQUIDO
- 6- CÂMARA DE He
- 7- VÁCUO NA CÂMARA INTERNA E FIA
ÇÃO
- 8- VÁCUO NA CÂMARA EXTERNA
- 9- VÁCUO NA CÂMARA DE He
- 10- VÁLVULA DE He

Fig. 3.4.2.1 - Criostato de medida de resistividade elétrica

na, juntamente com os sensores térmicos e a resistência aquecedora. Detalhes do porta-amostras são mostrados no Apêndice A-1. Esta câmara, por sua vez, está situada dentro de uma câmara externa que tem como função ou conduzir ou blindar o fluxo térmico do líquido refrigerador, para a câmara interna.

Externamente a este sistema são colocados dois "dewars" de vidro, um para hélio líquido e outro para nitrogênio líquido

Para baixar a temperatura das amostras, as duas câmaras são inicialmente evacuadas ($\sim 10^{-3}$ T). O "dewar" externo é preenchido com nitrogênio líquido para o pré-resfriamento do "dewar" interno, no qual será posteriormente colocado hélio líquido, e também, para servir de blindagem térmica ao hélio líquido durante toda a operação.

A seguir, colocamos o gás de troca (hélio) nas duas câmaras a uma pressão de ~ 400 T a fim de que o sistema atinja a temperatura de hélio líquido. Neste ponto a câmara externa é novamente evacuada ($\sim 10^{-5}$ T) para se iniciar o processo de medida, aumentando gradativamente a temperatura.

Para medidas abaixo de 4,2K (temperatura de hélio líquido) utilizamos uma câmara de hélio situada logo acima do porta-amostras. Esta câmara é preenchida com hélio líquido através do orifício que é acionado por uma válvula de agulha.

A seguir, esta câmara, é lentamente evacuada através de uma bomba de vácuo vedada para hélio, a pressão controlada por um manômetro, podendo-se obter temperaturas de até 1,3K.

Quando as medidas são efetuadas acima da temperatura de nitrogênio líquido (77K) utilizamos apenas um "dewar" (N_2).

C A P Í T U L O 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1.1 - Análise de raio-X

A análise dos espectros de pó dos compostos da série $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ para $x \leq 0,2$ revelaram que estes se cristalizam em uma estrutura cúbica $MgCu_2(C15)$, (figura 3.1.1.1), como já observado para o extremo $CeFe_2$. Pequena quantidade de uma segunda fase aparece em algumas concentrações, aumentando gradativamente, à medida que se afasta do extremo $CeFe_2$. No entanto, não se identificou esta fase com nenhum outro composto possível, elemento puro ou fase hexagonal.

A boa cristalinidade das amostras foi observada nos difratogramas de raio-X, caracterizada pelas linhas intensas e estreitas.

O parâmetro de rede para cada concentração foi obtido através da análise de mínimos quadrados, utilizando-se a extrapolação de Nelson-Riley (seção 3.3), e os resultados deste procedimento são apresentados na tabela-1 (pag. 114) e na Fig. 4.2.1.

4.1.2 - Medidas de resistividade elétrica

A medida da resistividade elétrica em função da temperatura pelo método de quatro pontos, apresenta alguns fatores de erro. O principal é o fator geométrico A/L , difícil de ser

medido com precisão, dadas as dimensões reduzidas das amostras, acarretando um erro da ordem de 2%. Outra fonte de erro é a incerteza na leitura do potencial, cerca de 1%. Juntos constituem um erro de 3% para a resistividade elétrica, enquanto que a incerteza na medida de temperatura é de 1%, à baixa temperatura, e 0,05% à temperatura ambiente.

A variação da resistividade elétrica total em função da temperatura, $1,5 \leq T \leq 300\text{K}$ (medidas realizadas em temperaturas crescentes e decrescentes), para cada concentração, é mostrada nas figuras (4.1.2.1 a 4.1.2.6). Não foram observados fenômenos de histerese térmica em nenhuma concentração.

Comparando a curva da resistividade elétrica do CeFe_2 com as das outras concentrações podemos notar que a substituição de uma pequena quantidade de ferro por alumínio altera totalmente o aspecto geral da curva, principalmente na faixa de $T=0$ até temperaturas intermediárias. Por outro lado, é interessante observar a enorme e gradual variação total da resistividade entre 0 e 300K para diversas concentrações x . A variação total vai de $116 \mu \Omega \text{ cm}$ para $x = 0$, $44 \mu \Omega \text{ cm}$ para $x = 0,035$ até $4,6 \mu \Omega \text{ cm}$ para $x = 0,2$.

Descendo em temperatura para $x \neq 0$, a resistividade apresenta um primeiro mínimo bem definido, numa temperatura ($T_{1\text{min}}$) que varia com a concentração, seguido de um máximo largo. A mais baixas temperaturas observamos um segundo mínimo em $T_{2\text{min}}$ seguido por um máximo antes que a resistividade caia até ρ_0 , para $x = 0,15$ e $x = 0,20$, enquanto que para $0 < x \leq 0,10$ tanto este máximo como o mínimo são apenas insinuados, sendo sua presença revelada

mais explicitamente através da derivada.

Na tabela-1 são dados, além do parâmetro de rede, alguns resultados extraídos das curvas de $\rho \times T$. A resistividade residual ρ_0 foi obtida pela extrapolação a $T = 0\text{K}$ dos pontos experimentais à baixa temperatura, enquanto que a resistividade magnética de desordem de spin (ρ_m) foi obtida assumindo-se a regra de Matthiessen (seção 2.1.2), pela extrapolação a $T=0\text{K}$ da parte linear da curva de resistividade elétrica (altas temperaturas) e subtraindo-se a resistividade residual.

Obtivemos a derivada da resistividade elétrica em relação a temperatura, $\frac{d\rho}{dT}$, através de um programa de computador (FORTRAN). Este programa ajusta ponto a ponto, com uma expansão de três pontos, um polinômio de terceira ordem. Sua alta sensibilidade mostra a boa continuidade dos pontos experimentais mostrando, porém, algumas vezes detalhes na variação da curva e na dispersão dos resultados que são aparentemente imperceptíveis à primeira vista.

A altas temperaturas, uma temperatura de transição ordem-desordem magnética foi bem determinada pelo máximo da derivada, indicando uma temperatura de Curie T_C , para $x = 0$ e $x = 0,035$, enquanto que para concentrações mais altas, $\frac{d\rho}{dT}$ apresenta um largo máximo em T_D . Estas temperaturas constam da tabela-1.

A variação da resistividade elétrica total, a baixas temperaturas [de 0 a 50K], e sua derivada são apresentadas nas figuras (4.1.2.7 a 4.1.2.11). Nesta faixa de temperatura as concentrações $x = 0,15$ e $x = 0,20$ são as únicas que apresentam va-

lores negativos na derivada da resistividade elétrica em função da temperatura, $(\frac{d\rho}{dT})$, passando por zero na temperatura do máximo de ρ , enquanto que a presença de um mínimo na derivada para as outras concentrações evidencia a insinuação deste máximo na resistividade, citado anteriormente.

Para se ter uma idéia da variação relativa das derivadas, as figuras (4.1.2.12 a 4.1.2.14) apresentam a derivada em toda a faixa de temperatura.

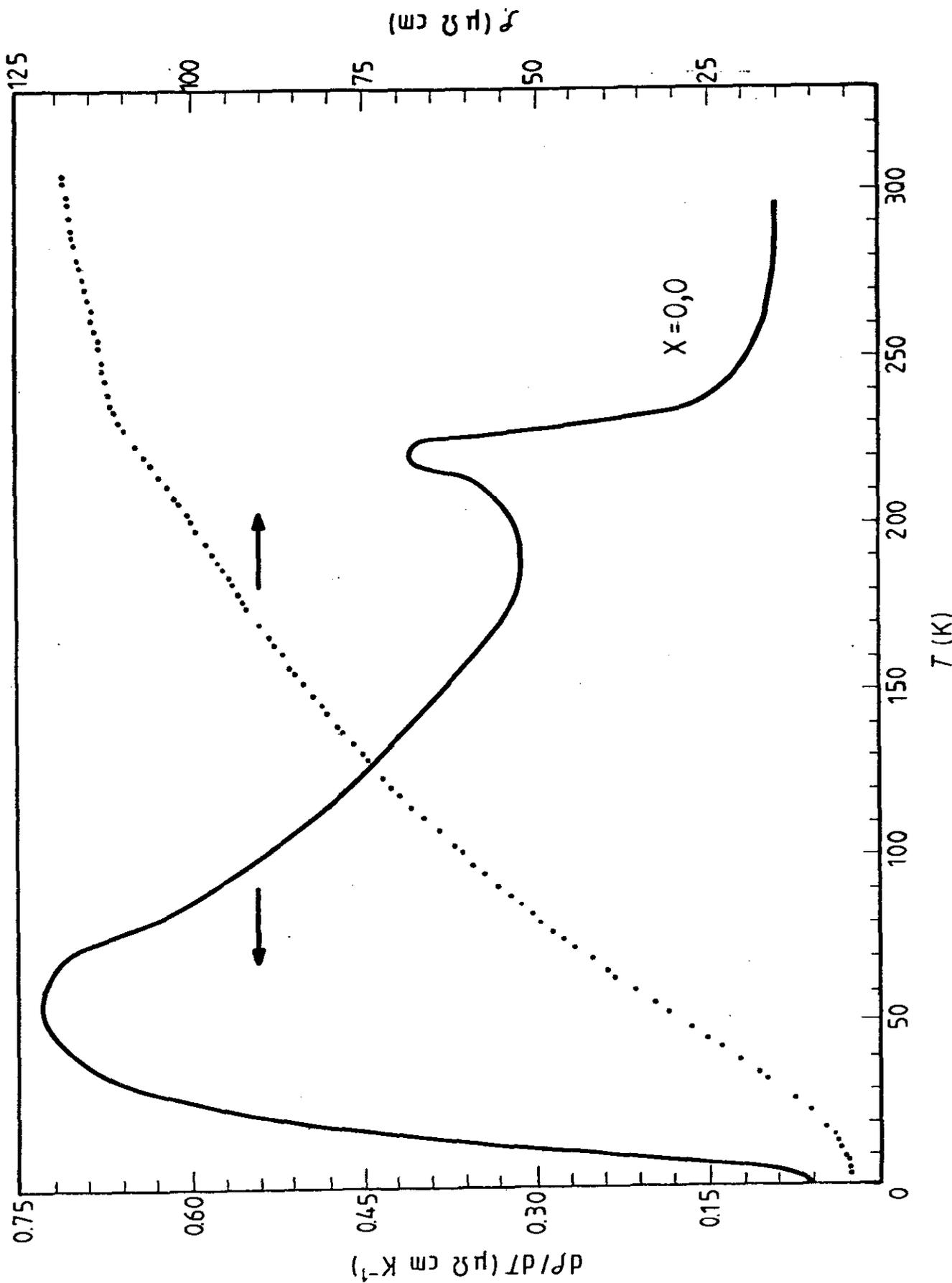


Figura 4.1.2.1 - Resistividade total do composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e sua derivada ($x=0$)

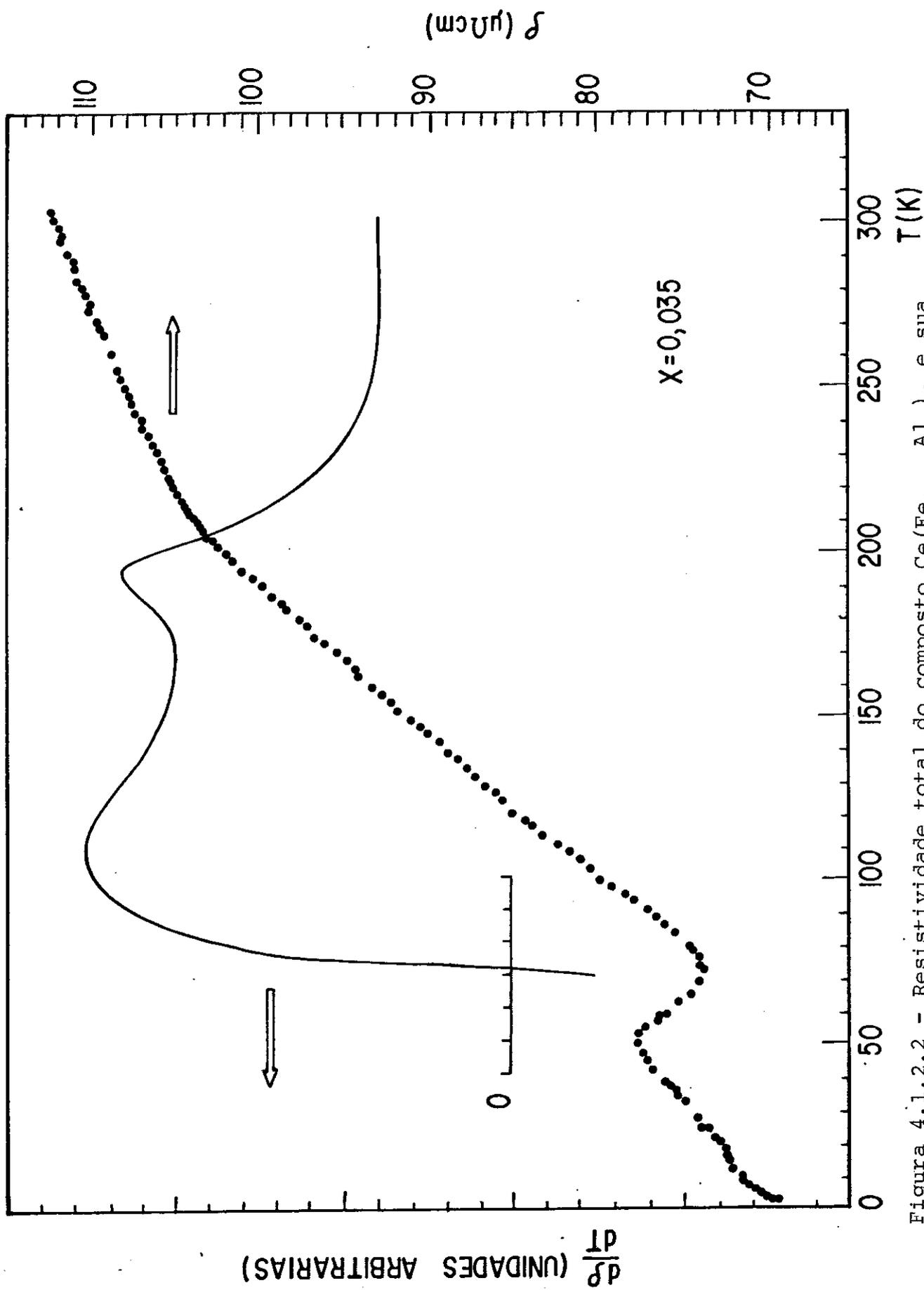


Figura 4.1.2.2 - Resistividade total do composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e sua derivada ($x=0,035$)

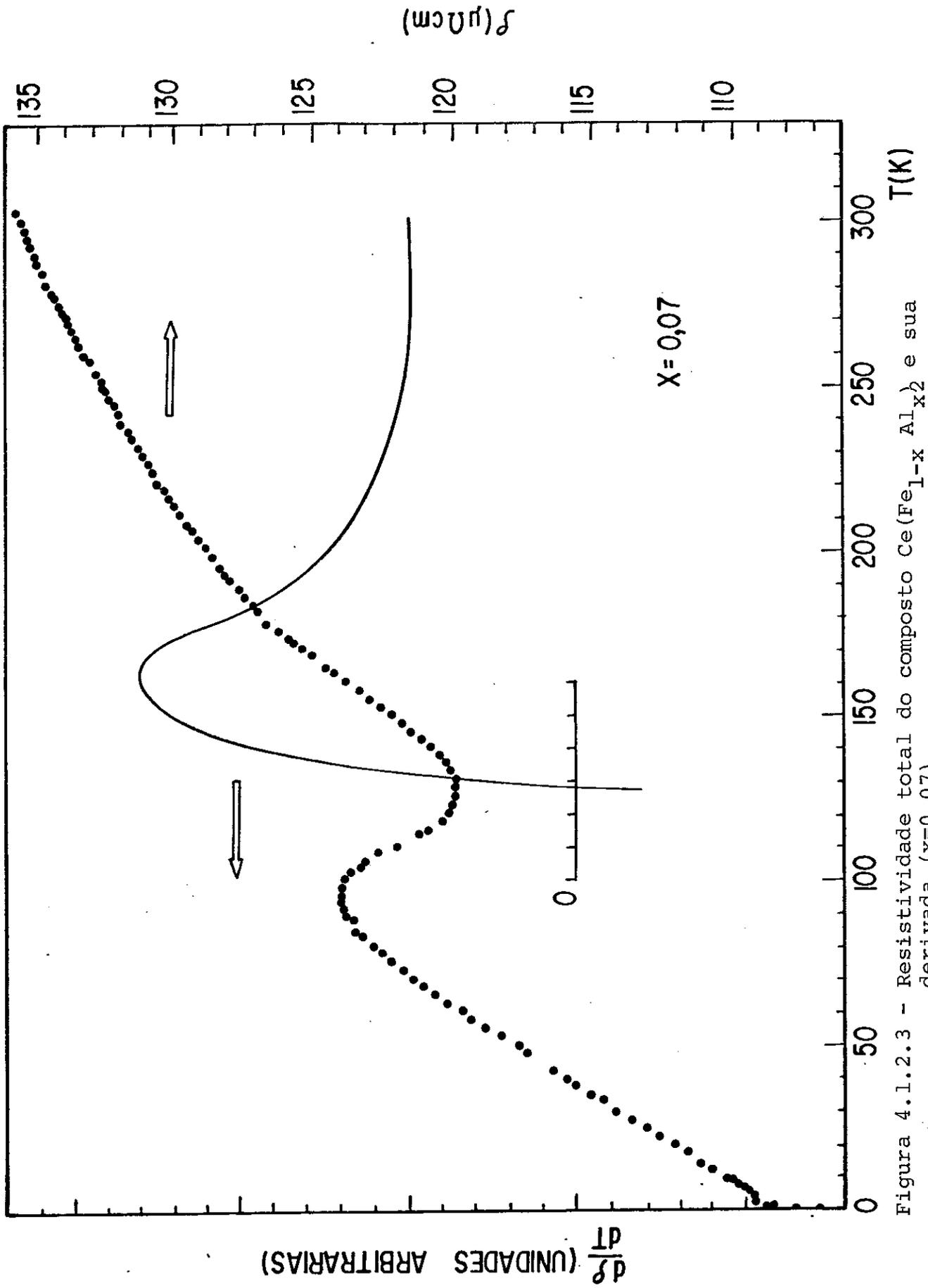


Figura 4.1.2.3 - Resistividade total do composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e sua derivada ($x=0,07$)

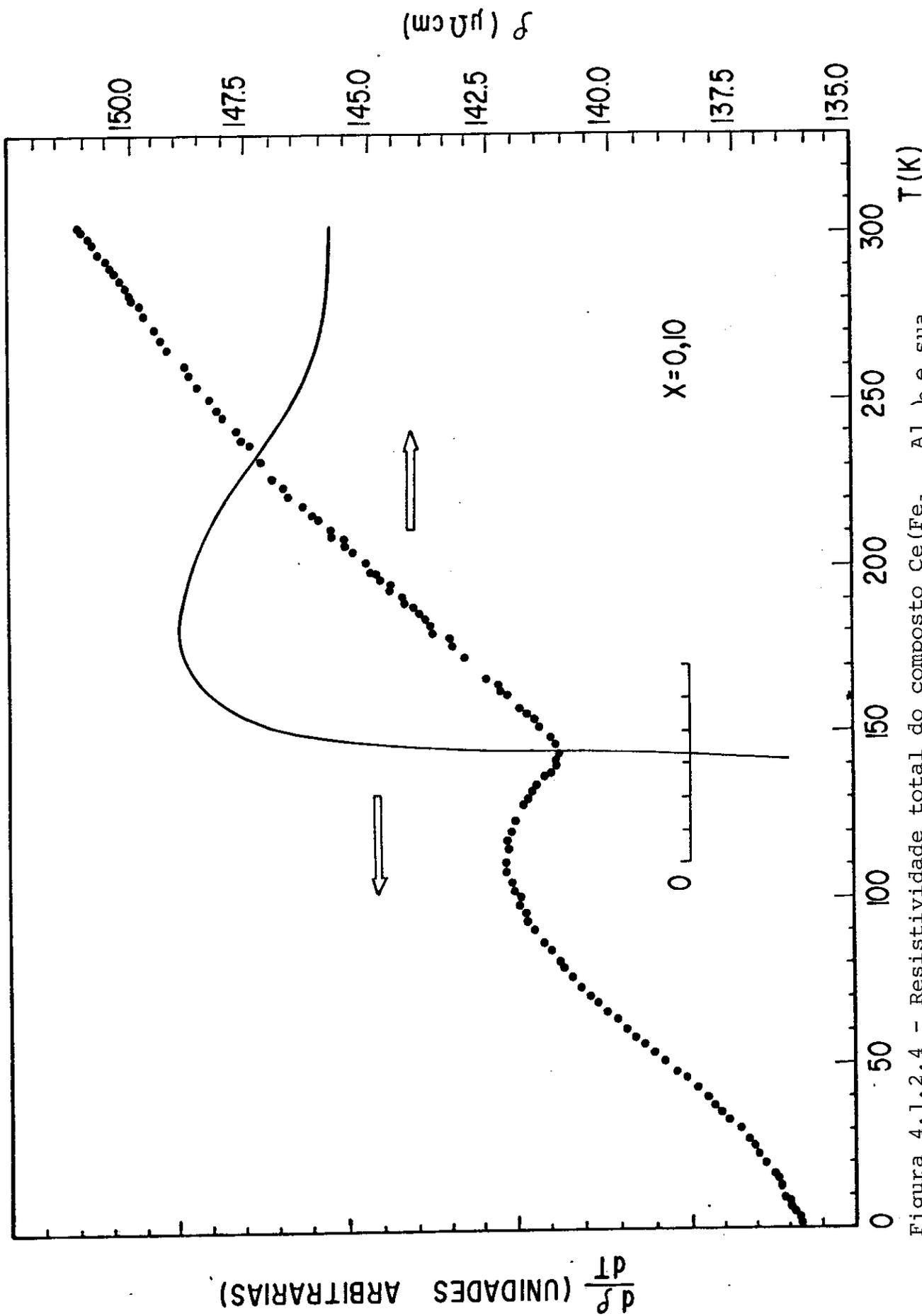


Figura 4.1.2.4 - Resistividade total do composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e sua derivada ($x=0,10$)

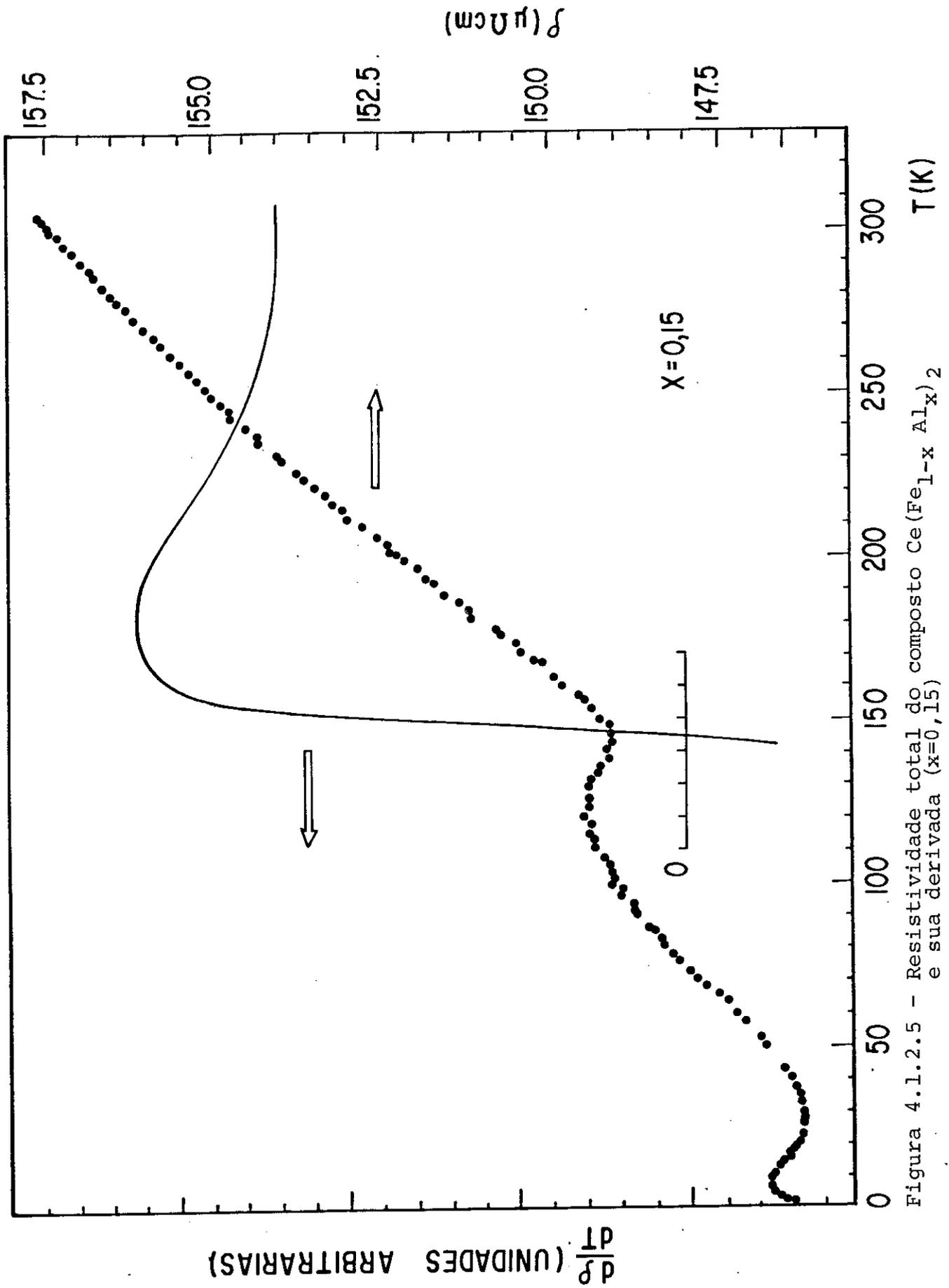


Figura 4.1.2.5 - Resistividade total do composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e sua derivada ($x=0,15$)

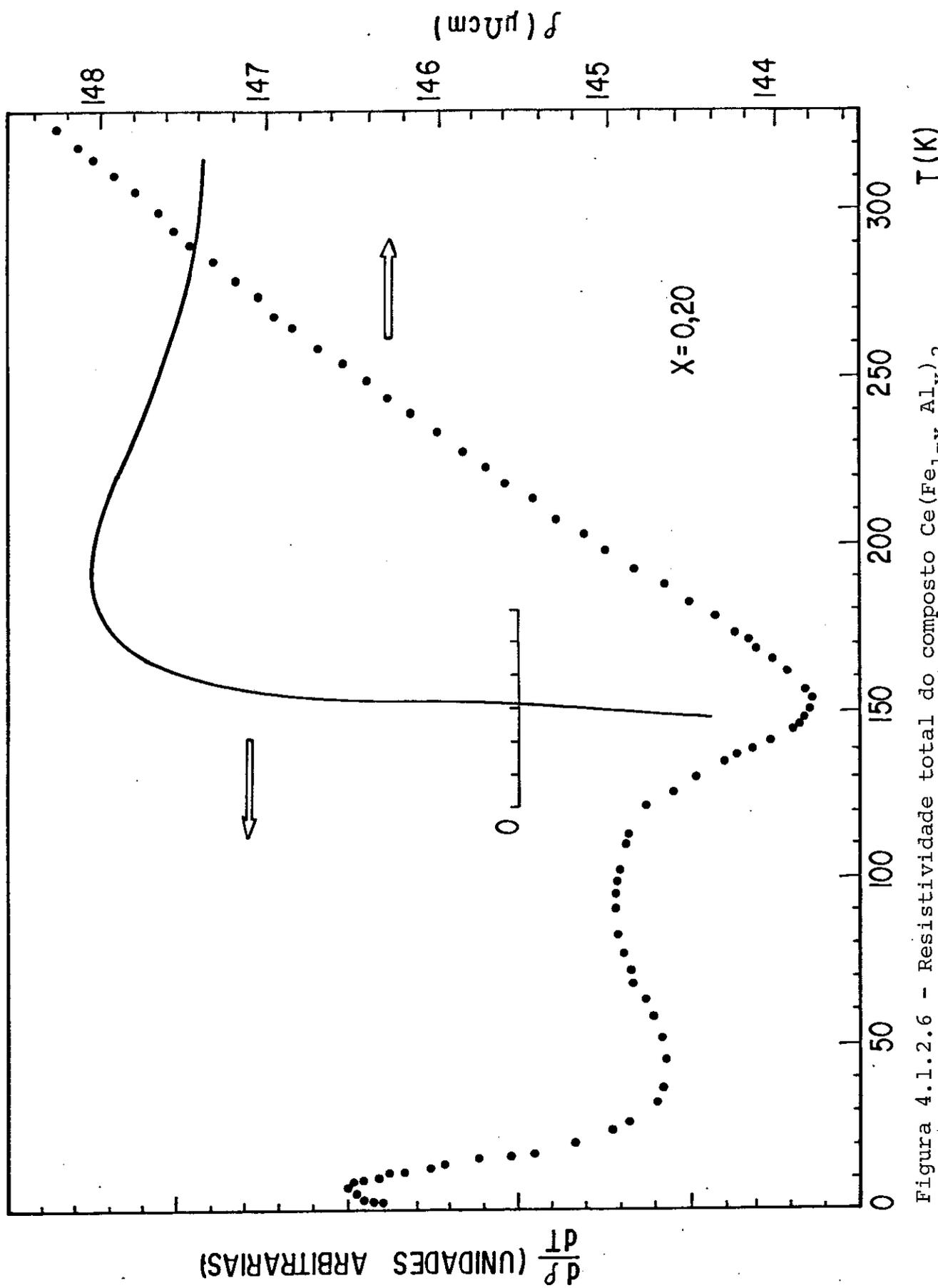


Figura 4.1.2.6 - Resistividade total do composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e sua derivada ($x=0,20$)

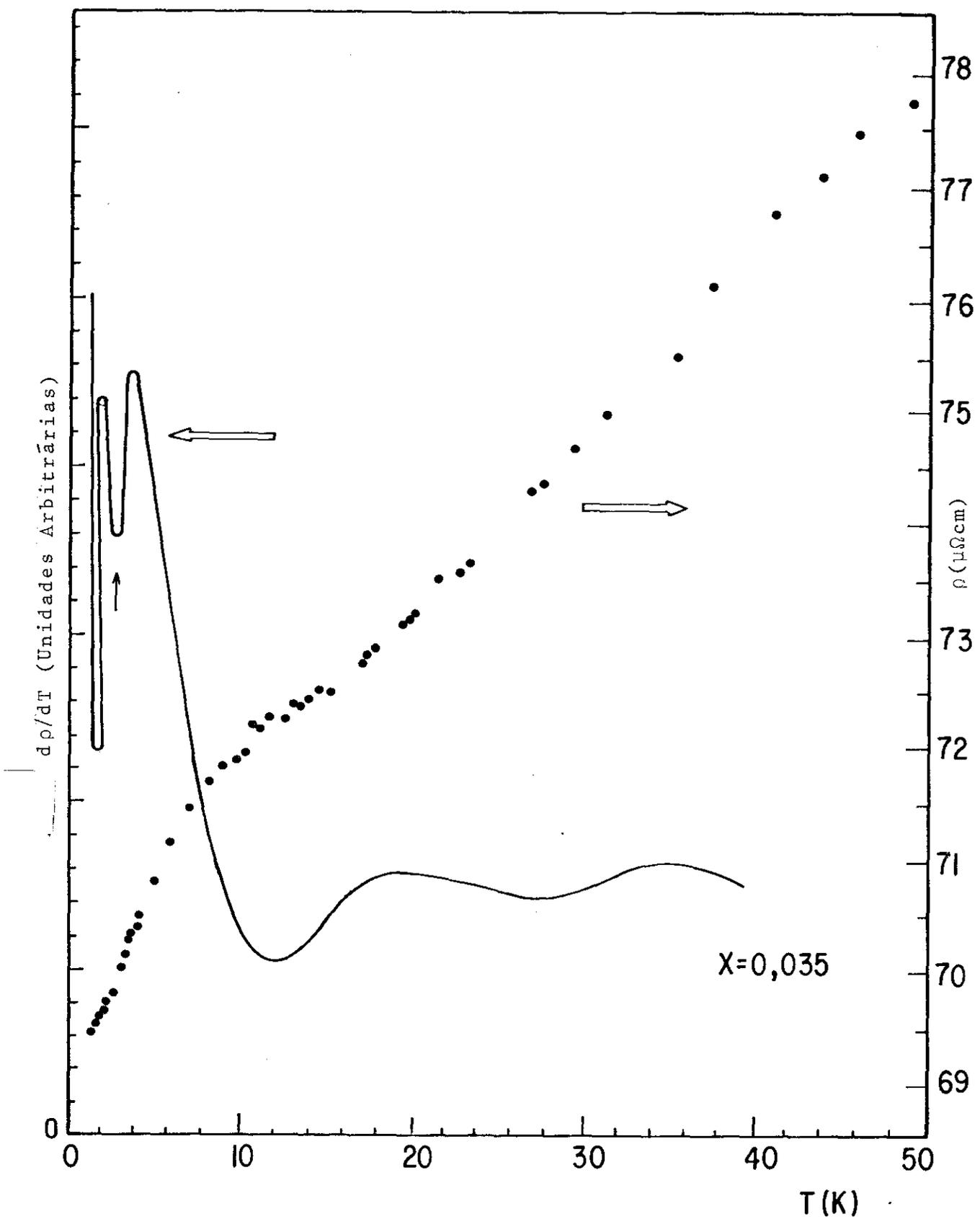


Fig. 4.1.2.7 - Resistividade total à baixa temperatura do composto $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e sua derivada ($x=0,035$)

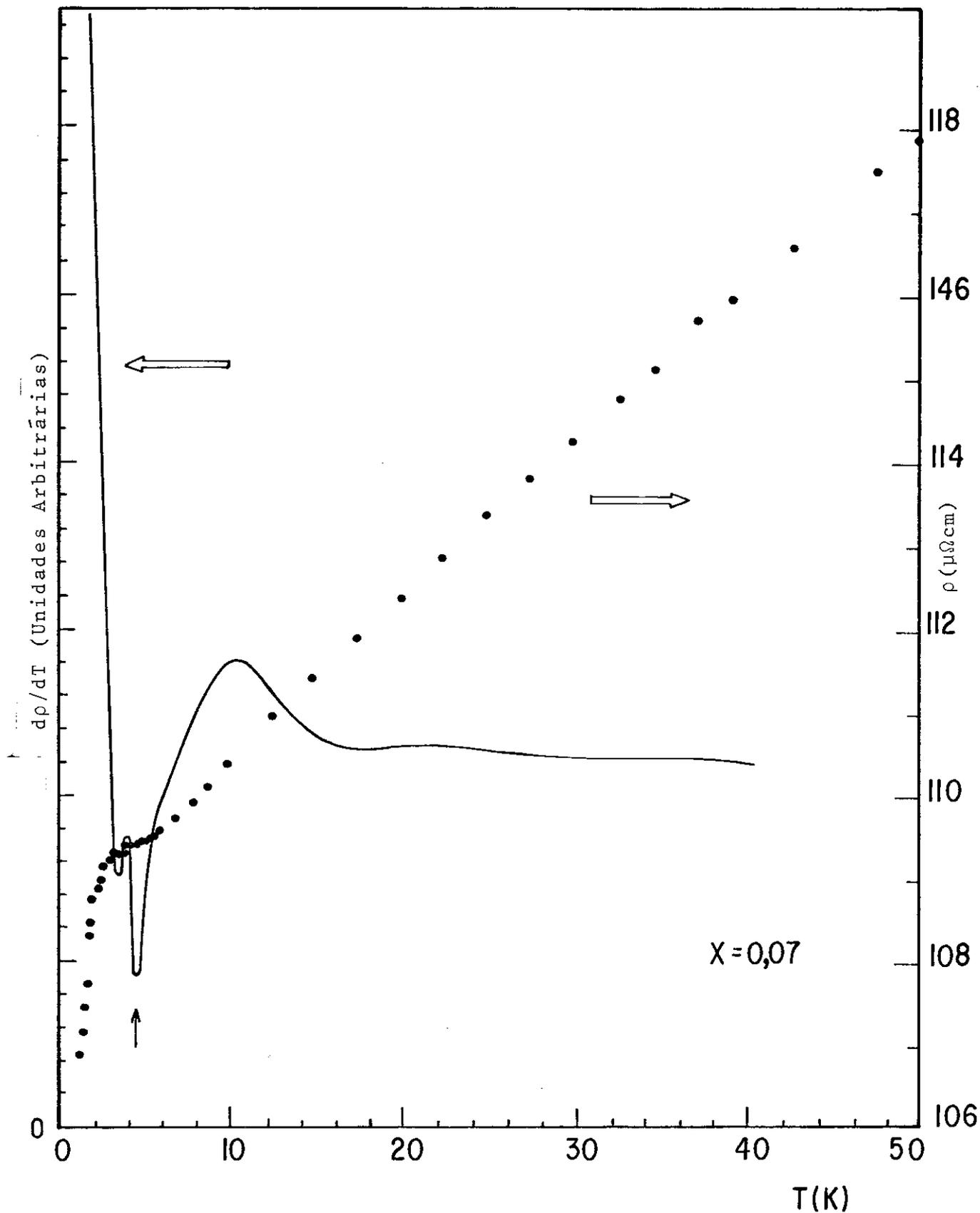


Fig. 4.1.2.8 - Resistividade total à baixa temperatura do composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e sua derivada ($x=0,07$)

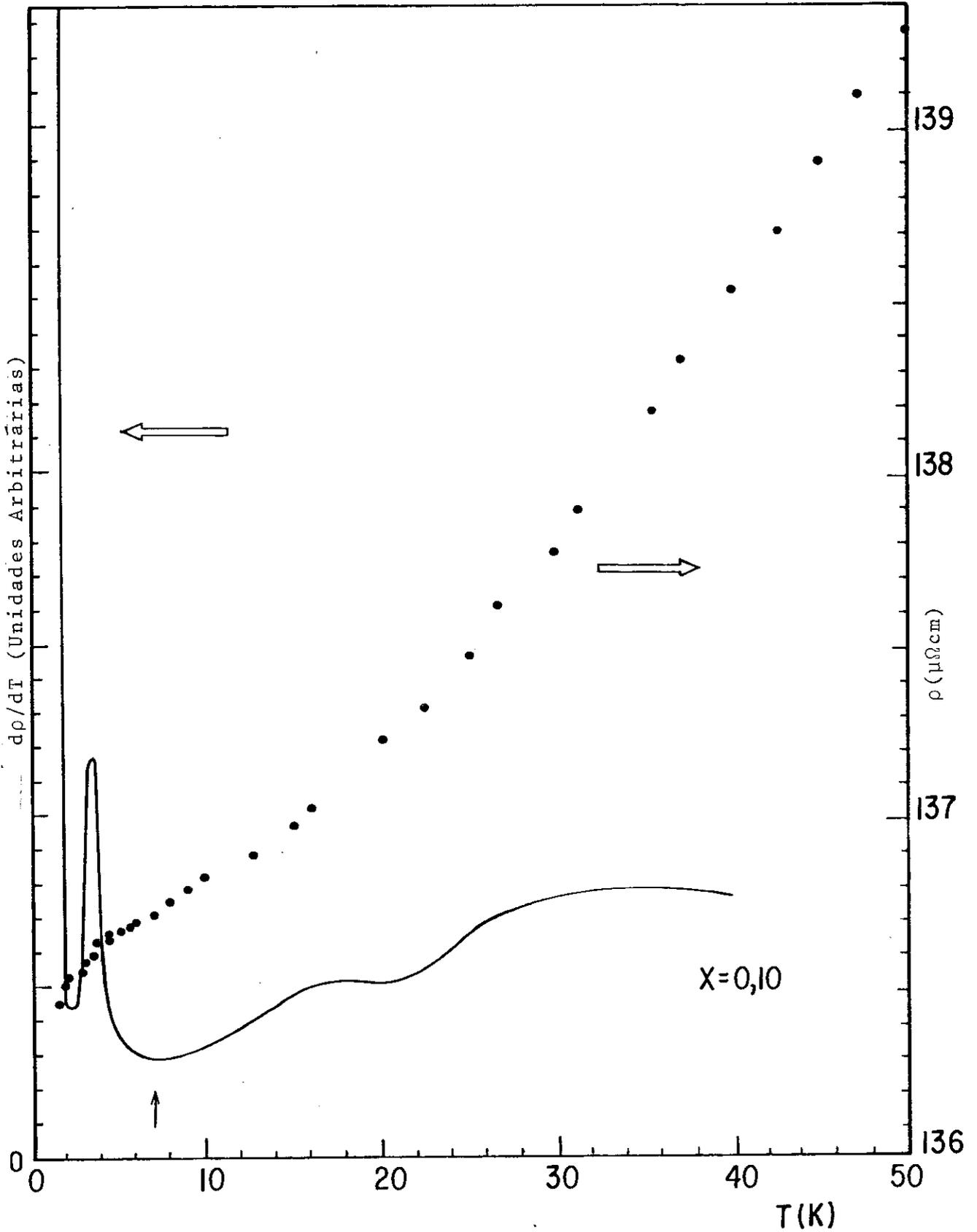


Fig. 4.1.2.9 - Resistividade total à baixa temperatura do composto $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e sua derivada ($x=0,10$)

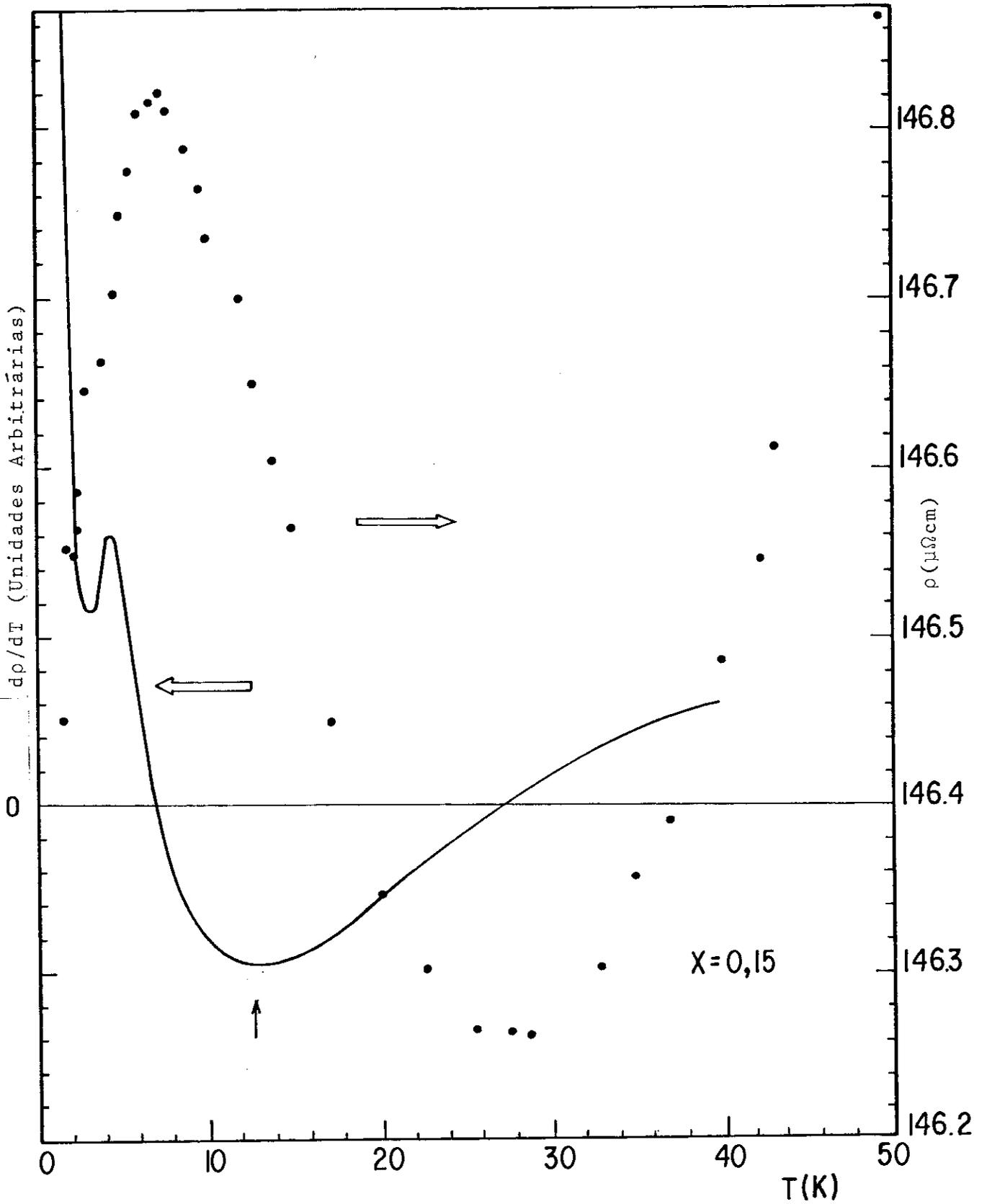


Fig. 4.1.2.10 - Resistividade total à baixa temperatura do composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e sua derivada ($x=0,15$)

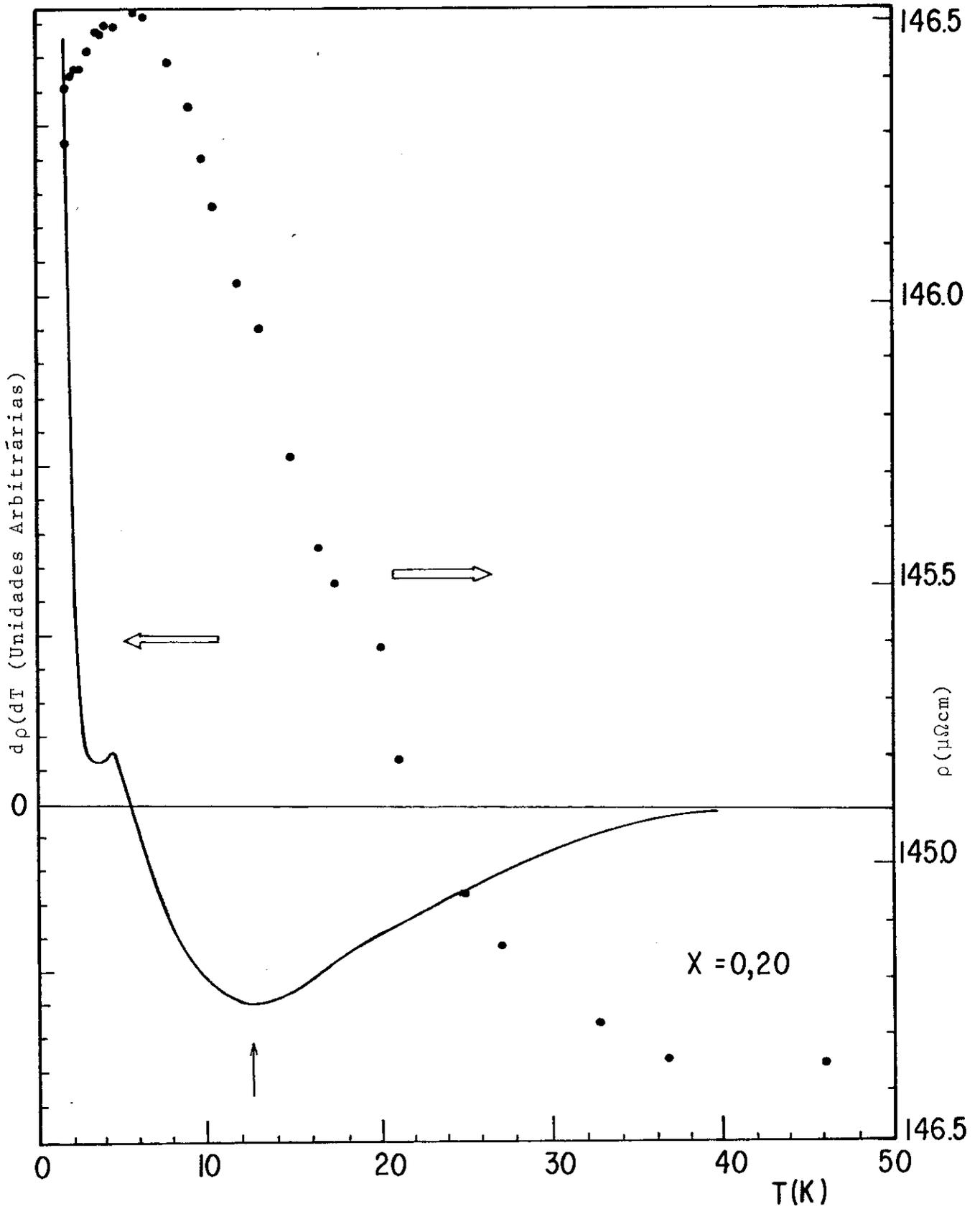
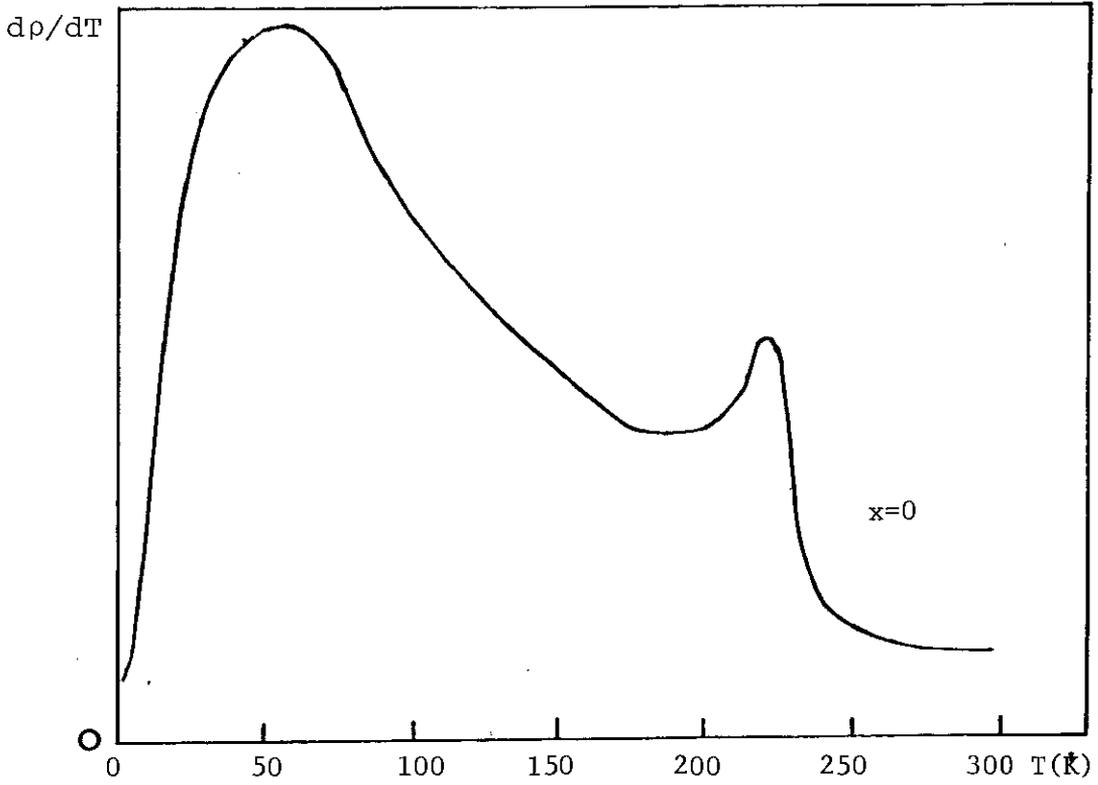
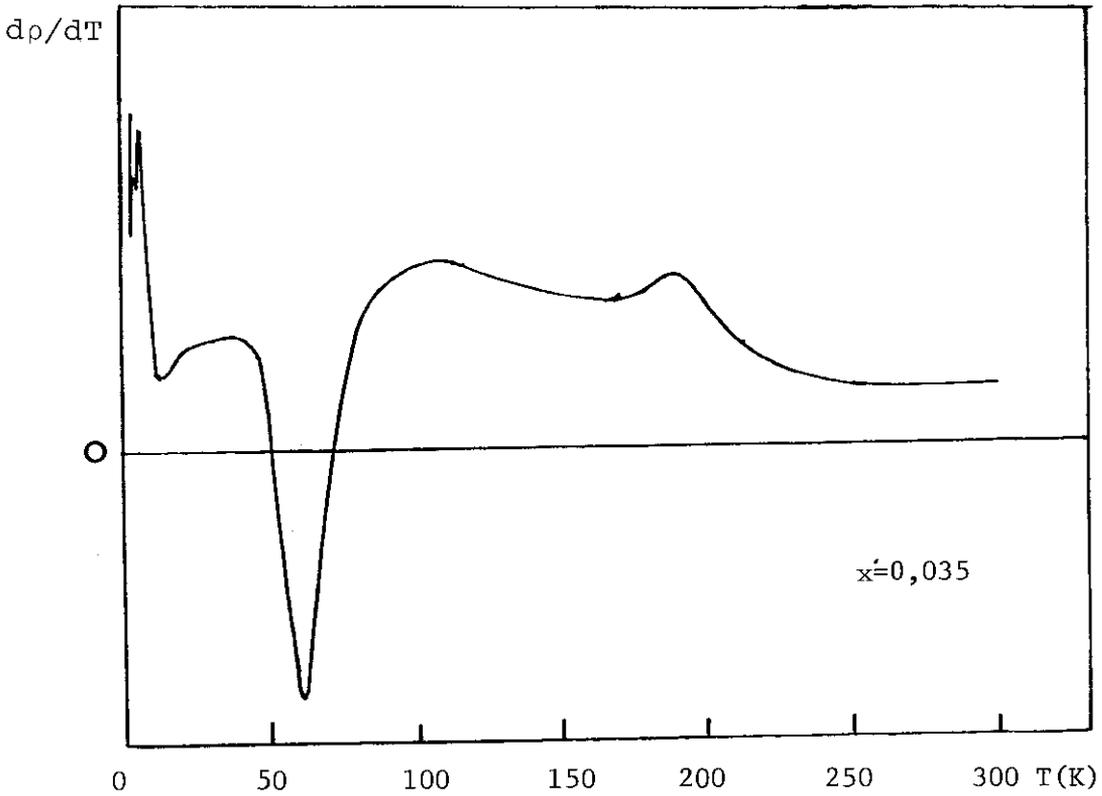


Fig. 4.1.2.11 - Resistividade total à baixa temperatura do composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e sua derivada ($x=0,035$)



(a)



(b)

Fig. 4.1.2.12- Derivada da resistividade do composto $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

a) $x=0$; b) $x=0,035$

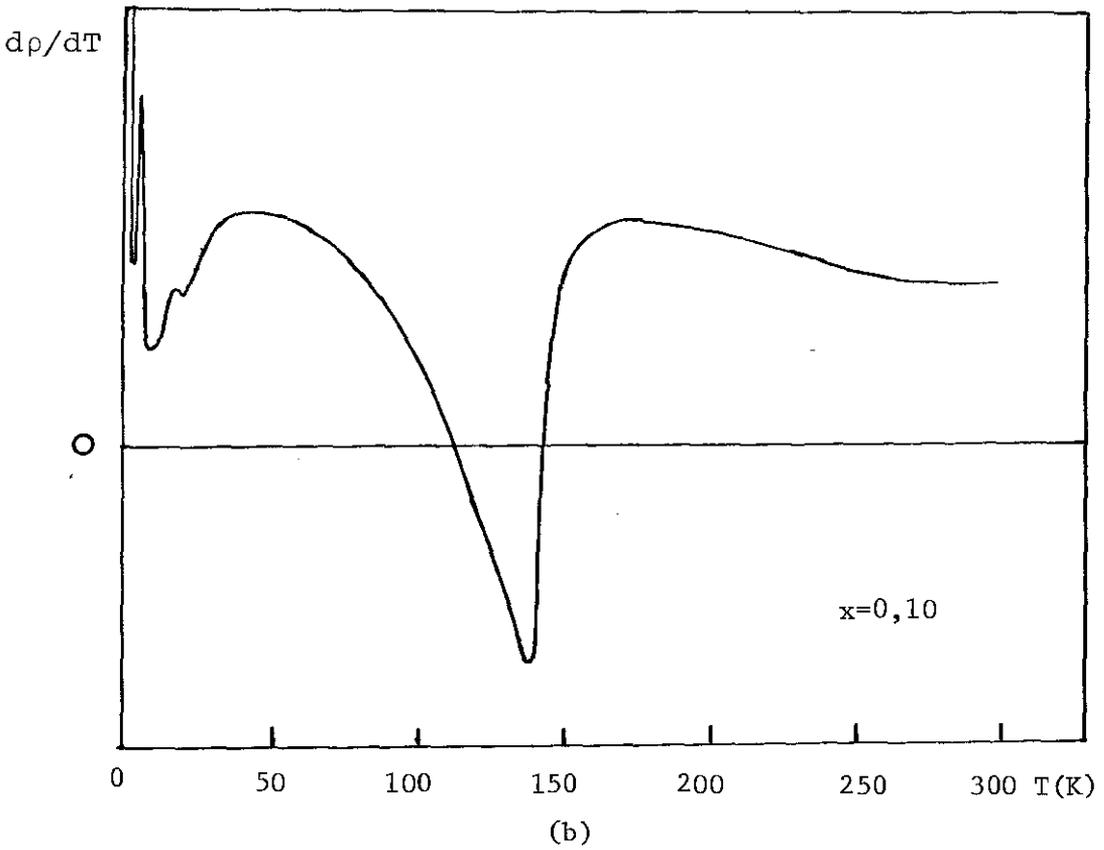
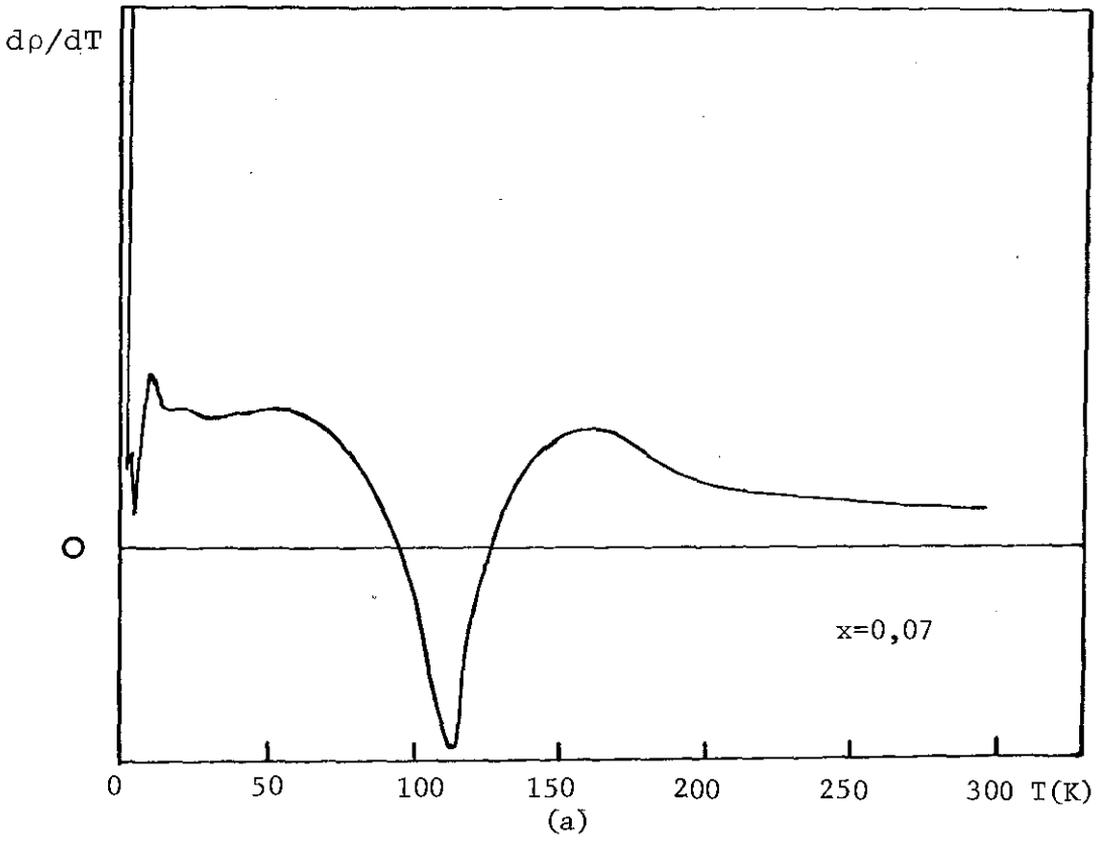
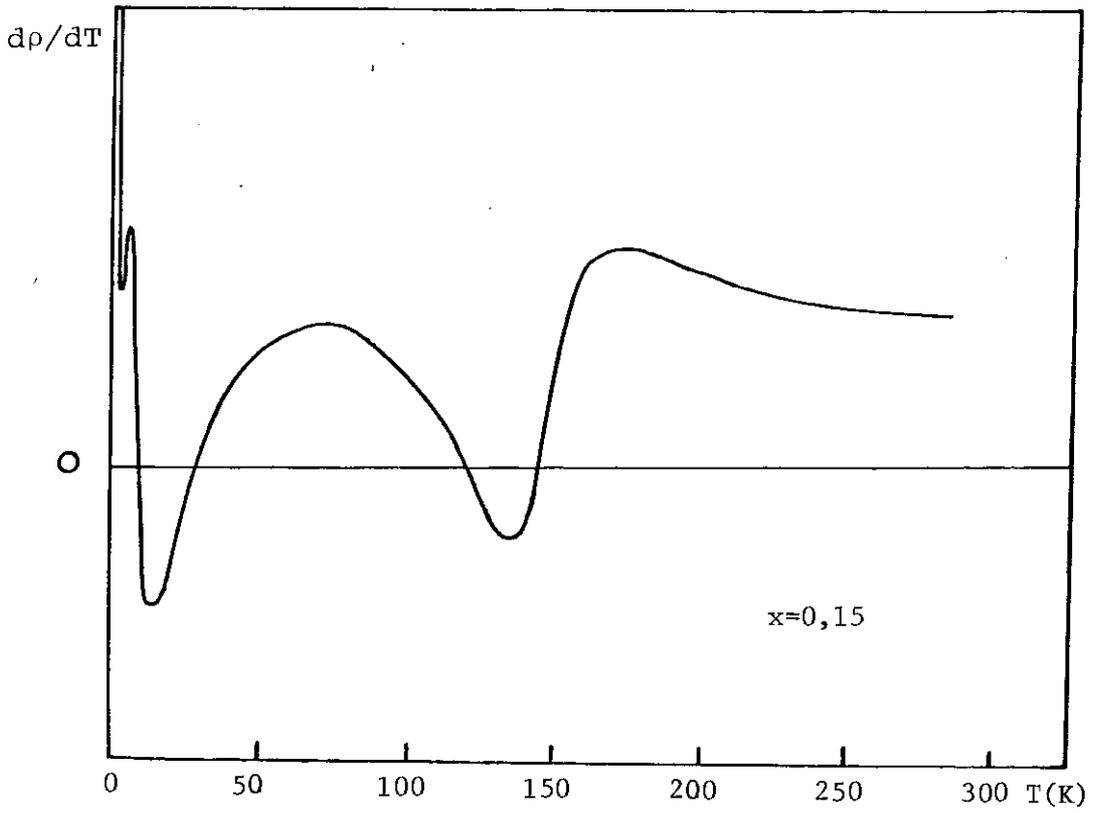
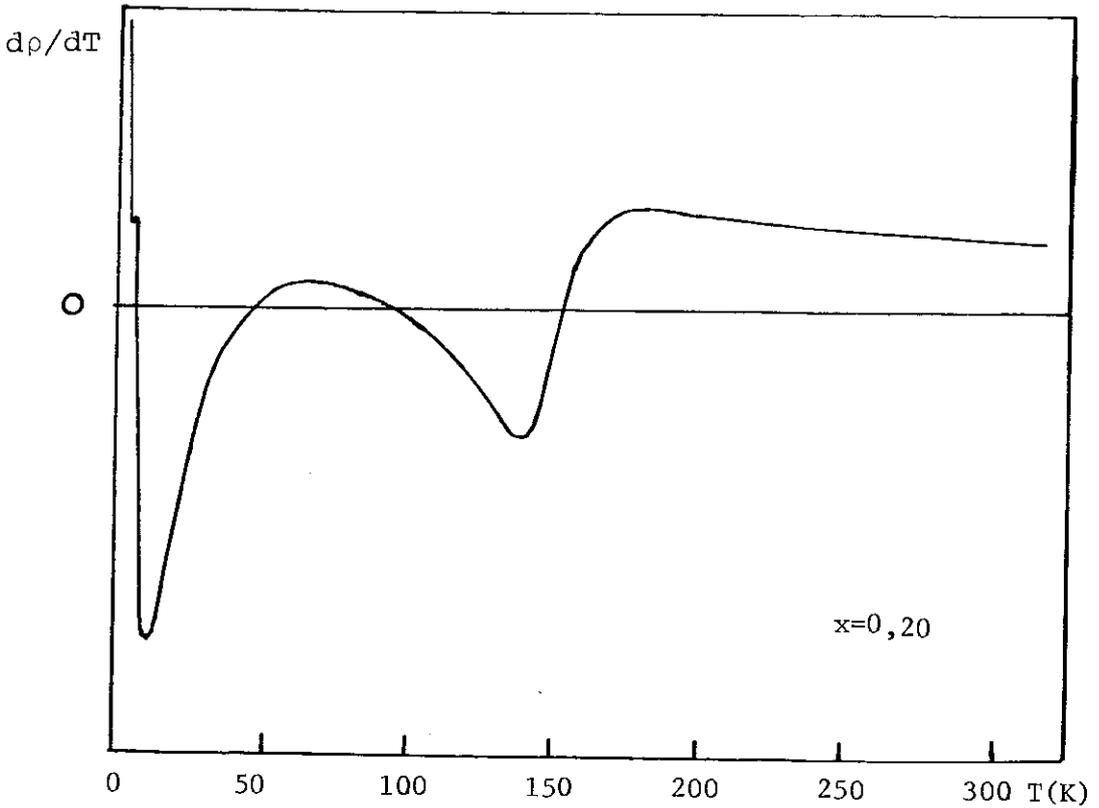


Fig. 4.1.2.13- Derivada da resistividade do composto $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$

a) $x=0,07$; b) $x=0,10$



(a)



(b)

Fig.4.1.2.14- Derivada da resistividade do composto $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$
a) $x=0,15$; b) $x=0,20$

4.2 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.2.1 - Parâmetro de rede a_0

Em comparação com outros RFe_2 (41), o parâmetro de rede do extremo $CeFe_2$ apresenta um valor inferior ($7,302 \text{ \AA}$). Este reduzido valor é atribuído à valência +4, em vez de +3, do íon cério (41). Para melhor visualizarmos esta diferença apresentamos na Figura 4.2.1, através da extrapolação de outros $R^{3+}Fe_2$, o provável valor do parâmetro de rede, caso o íon cério tivesse a valência +3. O outro extremo, $CeAl_2$, apresenta valores que variam na literatura entre $8,07$ e $8,05 \text{ \AA}$ (42).

A substituição do Fe por Al nesta liga provoca um aumento gradativo no parâmetro de rede, no entanto, como podemos observar estes valores apresentam um desvio da lei de Vegard (linha cheia). O fato destes valores estarem abaixo desta linha (além de outros) sugere que, até a concentração ($x=0,2$) em que foram realizadas as medidas, o íon cério continuaria ainda tetravalente.

4.2.2 - Resistividade residual

A resistividade residual ρ_0 ($4,2 \mu\Omega\text{cm}$) encontrada para o $CeFe_2$ é bastante consistente com a observada em outros AFe_2 por Ikeda (9) ($A = Y$ e Zr).

A resistividade residual, normalmente indica os processos de espalhamento independentes da temperatura, causados por impurezas e defeitos da rede, ou seja, perturbações

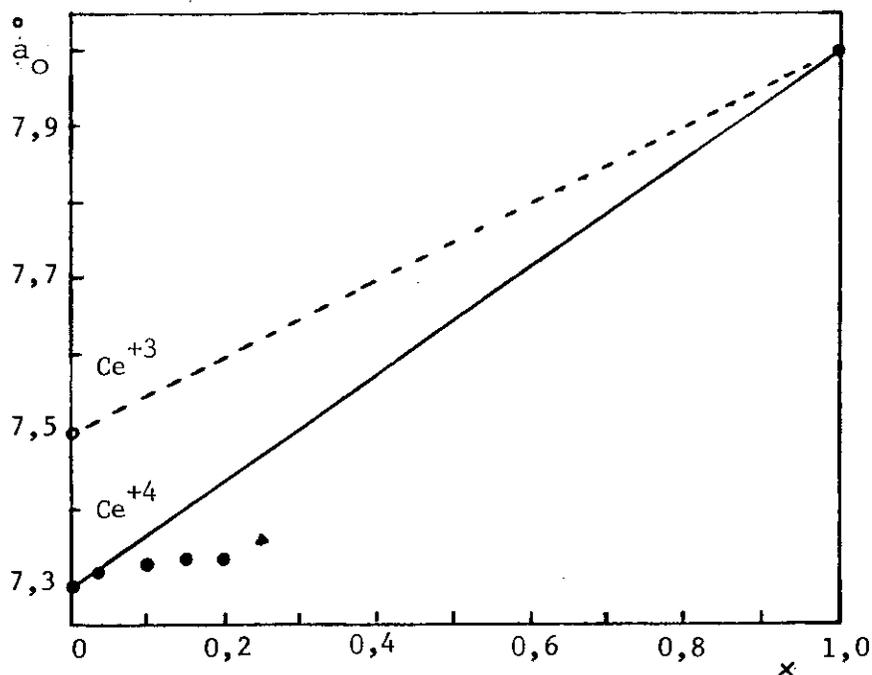


Fig.4.2.1.1- Parâmetro de rede dos compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$

estáticas pelas quais os elétrons de condução são espalhados.

Em sistemas de compostos intermetálicos como o $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ a perturbação é provocada principalmente pela substituição de Fe por Al, causando desordem na matriz ordenada $CeFe_2$.

Notamos na tabela 1 e na figura 4.2.2.2 que há um grande aumento de ρ_0 , mesmo com a substituição de uma pequena quantidade de ferro por alumínio. Na substituição por apenas 3,5% de alumínio já temos $\rho_0 = 69 \mu\Omega\text{cm}$ chegando até ao valor de $147 \mu\Omega\text{cm}$ com 20% de alumínio. Este aumento excessivo possivelmente pode ser atribuído a:

1) Potencial de impureza

Existe um mecanismo no qual o elétron-s é espalhado por um potencial da impureza (V_{sd}) induzindo uma mudança do elétron de um estado-s para um estado-d. O elétron-d é for

temente espalhado pelo potencial do alumínio, o qual não possuindo elétrons-d em quantidade suficiente provoca, conseqüentemente, um potencial V_{dd} muito grande. Este espalhamento leva o elétron-d novamente ao estado-s. Conseqüentemente este processo de espalhamento provoca um aumento na resistividade elétrica, contribuindo efetivamente para ρ_0 . (43).

2) Contribuição dos aglomerados

Um dos fatos anômalos que podemos observar é que, por exemplo, na amostra $x=0,2$, a curva da resistividade elétrica total apresenta, em certas faixas de temperaturas, valores inferiores à própria resistividade residual. Tal como nos compostos Fe_3Al e $Y(Fe,Al)_2$, medidas de susceptibilidade magnética (44) no composto $Ce(Fe_{0,8}Al_{0,2})_2$ mostraram a existência de uma fase de vidro de spin ou de mictomagnetismo, como veremos mais adiante.

É possível então que, em certas concentrações, o congelamento na fase vidro de spin ou de mictomagnetismo contribua para o aumento de ρ_0 mesmo à temperatura zero. A contribuição para a resistividade residual destes aglomerados foi também sugerida por Mydosh (45) em sistemas compostos de metal nobre com metais 3d.

Entretanto, um cálculo mais exato desta contribuição é dificultado pela existência de outros processos de espalhamento que se apresentam simultaneamente. Uma das soluções alternativas foi estimar a ordem de grandeza desta contribuição, da seguinte maneira:

a) Calculamos inicialmente a contribuição devida somente à

$\rho_{\text{mag}}(T)$ no composto CeFe_2 , (ferromagnético que não apresenta este problema), para as várias temperaturas de interesse, supondo-se uma variação linear da contribuição devida aos fonons;

b) Como a curva de ρ versus T para as outras concentrações apresenta, para regiões de temperaturas acima de T_{lmin} , um comportamento similar ao CeFe_2 , estimamos a resistividade magnética $\rho_{\text{mag}}(T_{\text{lmin}})$ para todas as outras concentrações como se segue. Nesta temperatura já conhecemos a resistividade magnética do CeFe_2 calculada no item anterior. Assim, a $\rho_{\text{mag}}(T_{\text{lmin}})$ para cada concentração é obtida através da extrapolação linear, entre ρ_{mag} de $x=0$ e ρ_{mag} da concentração extrapolada através de T_c (Figura 4.2.2.1), $x=0,27$, a qual determinaria o término da existência de ordem magnética, como veremos mais adiante;

c) Como a temperatura T_{lmin} é razoavelmente alta, para todas as concentrações, se comparada com T_f

podemos então supor que a esta temperatura, a resistividade residual não apresenta a contribuição devido aos aglomerados de vidro de spin ou de mictomagnetismo, e a resistividade total é escrita como: $\rho(T_{\text{lmin}}) = \rho'_0 + \rho_F(T_{\text{lmin}}) + \rho_{\text{mag}}(T_{\text{lmin}})$. Supondo-se uma variação linear da contribuição dos fonons, podemos extrair ρ'_0 ;

d) À baixa temperatura podemos calcular a resistividade residual ρ_0 através da extrapolação de ρ a temperatura $T=0$. Esta possui um termo adicional ρ''_0 , a resistividade residual devido aos aglomerados, isto é, $\rho_0 = \rho'_0 + \rho''_0$. Como calculamos ρ'_0 no item anterior podemos então conhecer ρ''_0 .

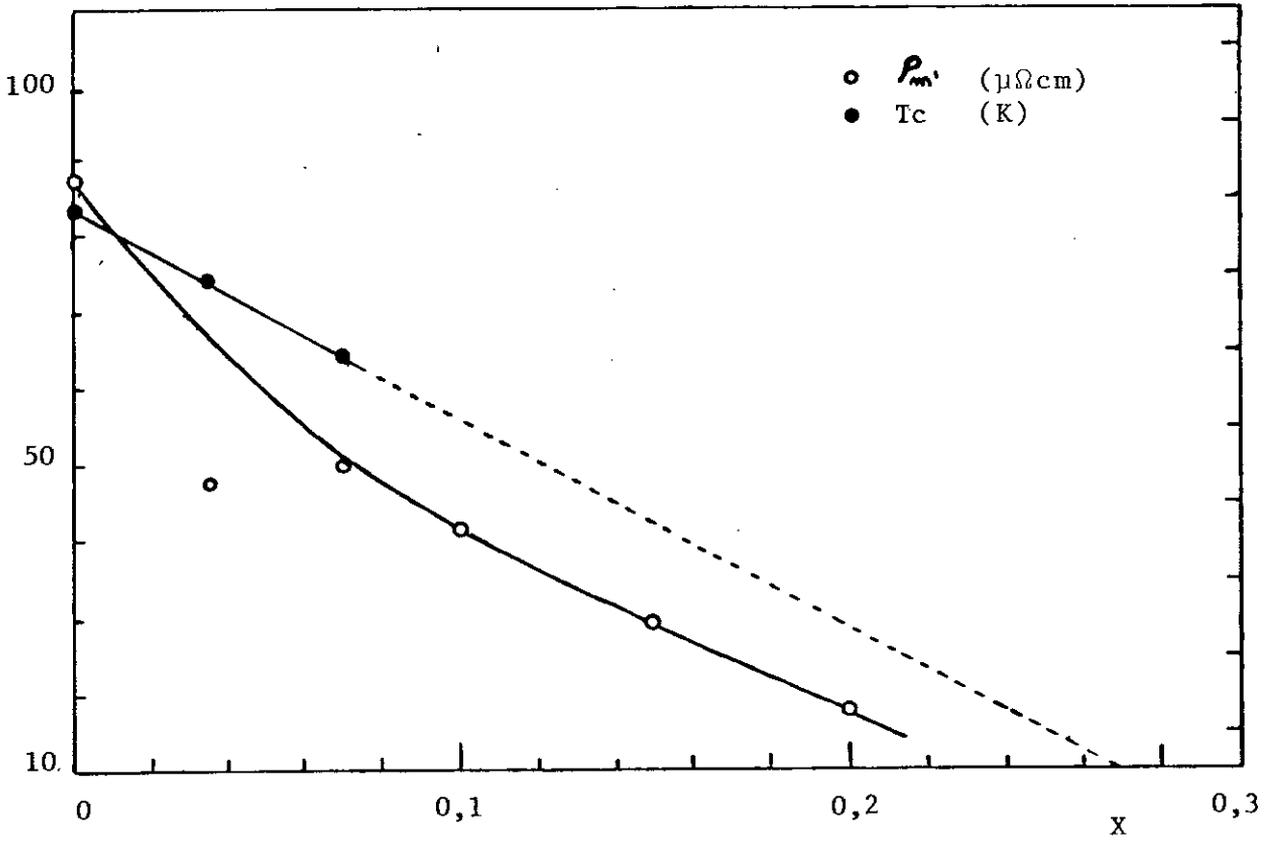


Fig. 4.2.2.1 - Resistividade Magnética e T_c dos compostos $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

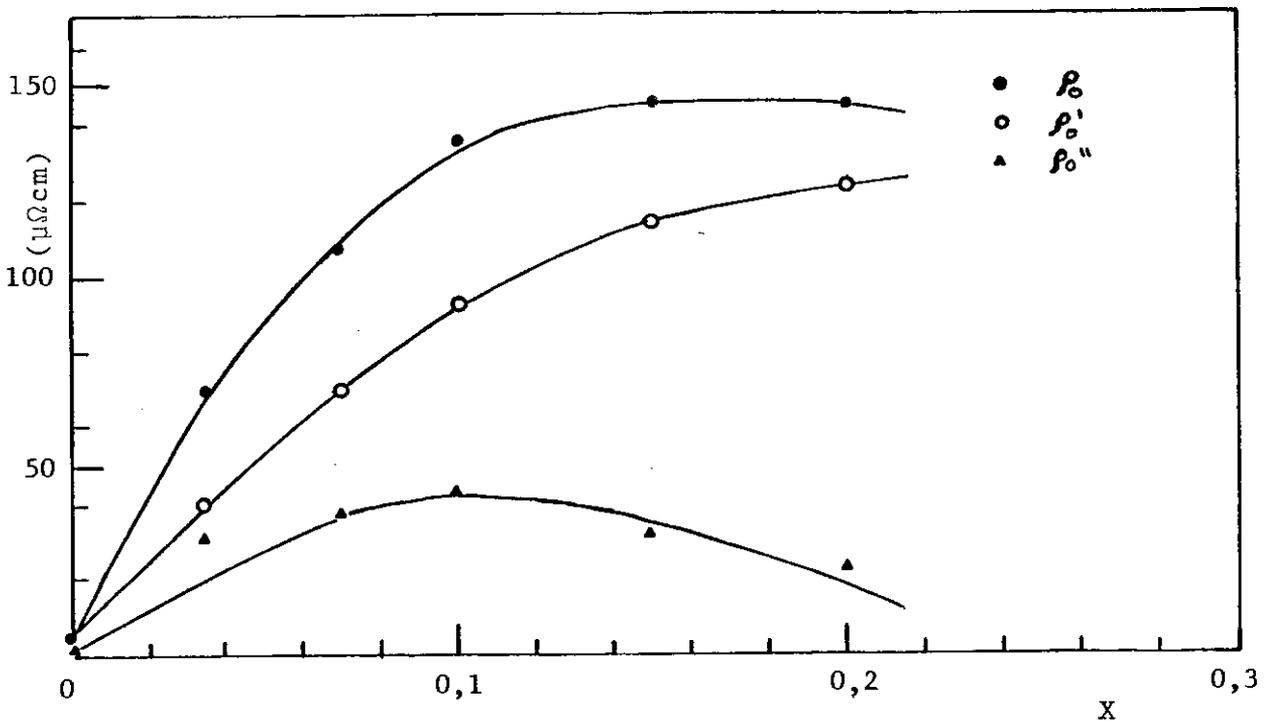


Fig. 4.2.2.2 - Resistividade Residual dos compostos $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ • Total; ○ normal; ▲ aglomerado

Os resultados, assim obtidos, estão mostrados na fi gura 4.2.2.2 enquanto que os valores estão apresentados na tabe la 1.

Convém, novamente, ressaltar que este cálculo é ape- nas uma tentativa de estimar a ordem de grandeza da contribui - ção dos aglomerados à resistividade residual. Isto porque está baseado nas seguintes hipóteses:

- 1) os espalhamentos de origem magnética não dão nenhuma con tribuição para ρ_m a concentração $x=0,27$;
- 2) esta concentração é obtida pelo método de extrapolação li near dos valores de T_c (Fig. 4.2.2.1);
- 3) a contribuição do espalhamento devido aos fonons cresce li - nearmente com a temperatura para todas as concentrações.

Embora esta estimativa esteja baseada em tais hipó- teses podemos notar que os resultados obtidos são muito consis- tentes. Assim, a resistividade residual total ρ_0 que contém o efeito de aglomerados de vidro de spin, apresenta uma tendência à saturação em concentrações muito baixas ($\sim 0,15$) enquanto que com a subtração deste termo, a resistividade normal ρ'_0 apresen- ta uma tendência à saturação a mais altas concentrações como normalmente esperaríamos. (Fig. 4.2.2.2).

O largo máximo que ρ_0 apresenta em torno de $x=0,10$ é possivelmente atribuído à perda de efetividade de espa - lhamento devido à redução do tamanho L destes aglomerados, que apresentam um alto grau de espalhamento quando $L \cong \lambda_s$. Este fenô meno será discutido posteriormente na seção 4.2.4.

Para reforçar a validade destes argumentos podemos

TABELA - 1

x	0	0,035	0,07	0,10	0,15	0,20
a_o	7.302	7.317		7.332	7.345	7.346
ρ_o	4,2	69,4	106,7	136,1	146,5	146,3
ρ'_o	4,2	39,0	70,0	93,0	114,0	123,5
ρ''_o	0	30,4	36,7	43,1	32,5	22,8
T_f	-	2,8	4,6	8,0	13,0	12,8
T_d	54,0	108,0	163,0	178,0	178,0	185,0
T_c	220,0	192,0	'163,0'	-	-	-
$T_{lmin \rho}$	-	72,0	128,0	143,0	143,0	152,0
ρ_m	87,0	17,5	12,5	-1,5	-3,0	-5,5
ρ'_m	87,0	47,9	49,2	41,6	29,5	17,3
$d\rho/dT(\times 10^{-2}) T > T_c$	9,0	8,0	5,5	5,3	4,8	2,2

Obs.: -Resistividades em $\mu\Omega\text{cm}$
 -Temperaturas em graus Kelvin
 - a_o em Å.

ainda observar a resistividade magnética de desordem de spin ρ_m' , a altas temperaturas, extraída através da regra de Matthiessen com ρ_o' total. Figura 4.2.2.1.

Quando o termo da resistividade residual, devido a estes aglomerados, é retirado de ρ_o' total, os resultados obtidos se tornam realmente significativos (ver seção 4.2.3).

4.2.3 - Alta temperatura

A resistividade magnética ρ_m devido à desordem de spin foi estimada assumindo-se a regra de Matthiessen, extrapolando-se a parte linear da curva de resistividade elétrica total a altas temperaturas para $T=0$ e subtraindo a resistividade residual.

Para o composto $CeFe_2$ o valor de $\rho_m = 87 \mu\Omega\text{cm}$, assim obtido, é da mesma ordem de grandeza de outros AFe_2 . Uma verificação deste valor pode ser estimada da seguinte maneira.

No composto isoestrutural YFe_2 temos uma estrutura eletrônica similar (poucos eletrons-d no sítio A) e um comportamento semelhante de ρ versus T - Ikeda (9). Embora o $CeFe_2$ seja itinerante, a altas temperaturas ($T \gg T_c$) podemos aplicar, segundo Ueda (46) a resistividade de desordem de spin para metais ferromagnéticos dada por Kasuya (47). Comparando ρ_{m1} para $CeFe_2$ com ρ_{m2} para YFe_2 temos:

$$\frac{\rho_{m1}}{\rho_{m2}} = \frac{A_1}{A_2} \left(\frac{J_1}{J_2} \right)^2 \frac{S_1(S_1+1)}{S_2(S_2+1)} \quad (4.2.3.1)$$

onde

$$A = \frac{3 \pi m^*}{e^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{NE_F} \quad (4.2.3.2)$$

J é a integral de troca s-d e $S(S+1) = \langle S^2 \rangle$ spin do ferro. Podemos supor que $J_1 \approx J_2$ e $m_1^* \approx m_2^*$. Então

$$\frac{\rho_{m1}}{\rho_{m2}} = \frac{N_2}{N_1} \frac{E_{F2}}{E_{F1}} \frac{S_1(S_1+1)}{S_2(S_2+1)} \quad (4.2.3.3)$$

Tomando $S_1(S_1+1) = 0,96$; $S_2(S_2+1) = 1,226$ e $N = 24/a_0^3 \text{ \AA}^{-3}$, $a_0 = 7.302 \text{ \AA}$ para CeFe_2 e $a_0 = 7.359 \text{ \AA}$ para YFe_2 [Cunha (48)] teremos:

$$\frac{\rho_{m1}}{\rho_{m2}} = 0,8 \frac{E_{F2}}{E_{F1}} \quad (4.2.3.4)$$

Medidas realizadas por Ikeda (9) em YFe_2 dão um valor de $\rho_{m2} = 140 \mu\Omega\text{cm}$. Então:

$$E_{F1} \approx 1,3 E_{F2} \quad (4.2.3.5)$$

Como é conhecido que o cério é tetravalente em CeFe_2 , transferindo um elétron-f para a banda-d do composto, é razoável supor que a energia de Fermi no CeFe_2 seja maior do que no YFe_2 .

O momento magnético do ferro em YFe_2 é maior do que em CeFe_2 . Assumindo-se uma curva comum de densidade de estados para YFe_2 e CeFe_2 , a transferência de elétrons f para banda-d seria em quantidade suficiente para deslocar o nível de Fermi para energias mais altas. Se temos uma densidade de estados crescente nesta região, o momento magnético do Fe pode ser tam-

bém consistente com a transferência do elétron f .

Para as outras concentrações ($x \neq 0$) a substituição do ferro (magnético) por alumínio (não magnético) diminui a concentração de centros espalhadores magnéticos e conseqüentemente, a resistividade magnética ρ_m devida à desordem de spin também diminui. Tabela 1.

Para a utilização da regra de Matthiessen na extração da resistividade magnética ρ_m , para concentrações acima de 7% de alumínio ($x \geq 0,07$) fizemos a suposição de que na faixa de temperatura em que foi feita a extrapolação ($\sim 300K$), a fase paramagnética já tenha sido alcançada. Esta suposição está baseada nos resultados experimentais de magnetometria obtidos na amostra $x = 0,2$ (44), a qual apresentou esta fase. A variação da curva de resistividade elétrica para esta concentração, por ser muito lenta, não evidencia uma "transição", além de outros fatores que veremos mais adiante.

Esta suposição, entretanto, não foi necessária para as concentrações menores ($x = 0,035$ e $x = 0$), visto que nestas amostras a curva da resistividade apresenta uma transição ferromagnética-paramagnética bem característica, evidenciada pelo máximo em $d\rho/dT$ e também pelo comportamento linear da curva ρ versus T para temperaturas acima de T_c .

Os resultados, assim obtidos, estão apresentados na tabela 1. Podemos observar que para concentrações em que $x \geq 0,1$ a resistividade magnética apresenta valores negativos. Estes valores podem ser justificados se lembrarmos que a resistividade residual, provavelmente, possui termos de espalhamentos devidos aos aglomerados de vidro de spin ou mictomagnetismo,

não supostos aqui, na utilização da regra de Matthiessen. Assim se somarmos a resistividade residual devida a estes aglomerados, calculados na forma do ítem anterior, podemos ter uma estimativa mais aproximada destes valores. Estes resultados estão também na tabela 1 e na figura 4.2.2.1 e identificados por ρ_m^\dagger .

O grau de contribuição para a resistividade elétrica, devida ao espalhamento por fonons pode ser medido através do coeficiente da parte linear em ρ acima da temperatura de transição. Para o composto $CeFe_2$ encontramos $d\rho/dT=9,0 \times 10^{-2} \mu\Omega\text{cm/K}$ um valor um pouco mais alto do que por exemplo $3,0 \times 10^{-2} \mu\Omega\text{cm/K}$ encontrado em YFe_2 por Ikeda (9).

Poderíamos supor que este valor é devido à reduzida faixa de temperatura acima de T_c (70K) em que foi realizada a medida de $d\rho/dT$ se comparada com 300K como no caso do YFe_2 . Como a ordem de curto alcance participa do mecanismo de espalhamento, precisamos para isto, conhecer δ , a extensão da ordem de curto alcance. Se tomamos a cauda em $d\rho/dT$ acima de T_c como uma medida de δ , obtemos $\delta \sim 25\text{K}$, comprovando a validade do resultado obtido.

A contribuição devida aos fonons vai diminuindo linearmente com a concentração chegando a $2,2 \times 10^{-2} \mu\Omega\text{cm/K}$ em $x=0,2$.

A curva de resistividade elétrica, a altas temperaturas, (exceto $x=0$) versus temperatura, apresenta um mínimo, cuja temperatura, T_{min} aumenta com a concentração de alumínio, na mesma razão que ρ_0 conforme podemos observar na fig.4.2.3.1. Estes dados estão apresentados na tabela 1 e podem ser associados a uma competição entre ordem e desordem dos íons magnéticos.

cos.

Podemos notar que o comportamento da curva de ρ versus T até a região desta temperatura T_{1min} , é muito similar a de um ferromagnético como $CeFe_2$, isto é, o grau de ordenamento magnético aumenta gradativamente com a diminuição de temperatura e, conseqüentemente, a resistividade magnética vai decrescendo. No entanto, este comportamento é interrompido pelo aparecimento de um mecanismo que provoca aumento gradativo da fase desordenada e, conseqüentemente, a resistividade magnética começa a aumentar com a diminuição de temperatura. O resultado final é o aparecimento de um mínimo na resistividade elétrica total.

As medidas de magnetização em função da temperatura e do campo (da Cunha (44)), para a amostra $x=0,2$, mostram claramente este efeito.

Tanto o grau de ordenamento que a liga consegue alcançar, como a temperatura do mínimo, T_{1min} , dependem da concentração de ferro. Portanto a partir da identificação de T_{1min} e T_{max} de ρ e T_{max} de $d\rho/dT$ com as respectivas temperaturas encontradas na medida de magnetização realizada na amostra $x=0,2$, podemos associar o comportamento da resistividade elétrica com o da magnetização, nesta concentração, e estender a outras.

Pelo resultado da análise feita por este processo, podemos concluir que as únicas concentrações que apresentariam uma verdadeira fase ferromagnética seria provavelmente $x \leq 0,035$. Assim, a curva da magnetização em função da temperatura para a

concentração $x=0,035$, apresentaria um platô cuja largura média seria da ordem de 120K e a concentrações mais altas, este platô iria diminuindo e possivelmente se apresentaria em forma de um pico alargado, como na amostra $x=0,20$. Este mesmo tipo de comportamento foi observado por Shull (8), em ligas de Fe-Al com estrutura Fe_3Al .

Em face deste comportamento, a determinação de T_c , para a amostra $x=0,07$, através de sua associação com o máximo de $d\rho/dT$, tornou-se ambígua, já que uma verdadeira fase ferromagnética não foi alcançada para concentrações maiores que $x=0,07$.

A variação desta temperatura de transição, T_c , em função da concentração, nas concentrações em que foi feita a identificação é mostrada na figura 4.2.3.1. O comportamento é similar ao encontrado em outros $R(Fe,Al_2)$ (1) e decai linearmente com a temperatura, cuja extrapolação indicaria $x=0,27$ como o término da existência de ordem magnética, supondo-se que outros fenômenos, tais como a formação dos compostos ou mudança de fase cristalográfica, não interfiram no processo.

A curva da resistividade elétrica em função da temperatura do composto $CeFe_2$ apresenta um comportamento não usual de um ferromagnético em certas regiões de temperatura, isto é, $d\rho/dT$ aumenta linearmente com a temperatura até aproximadamente 32k seguido por um máximo largo em T_d e então diminui até a vizinhança da região de transição que apresenta outro máximo estreito associado à temperatura de Curie T_c . Esta diminuição

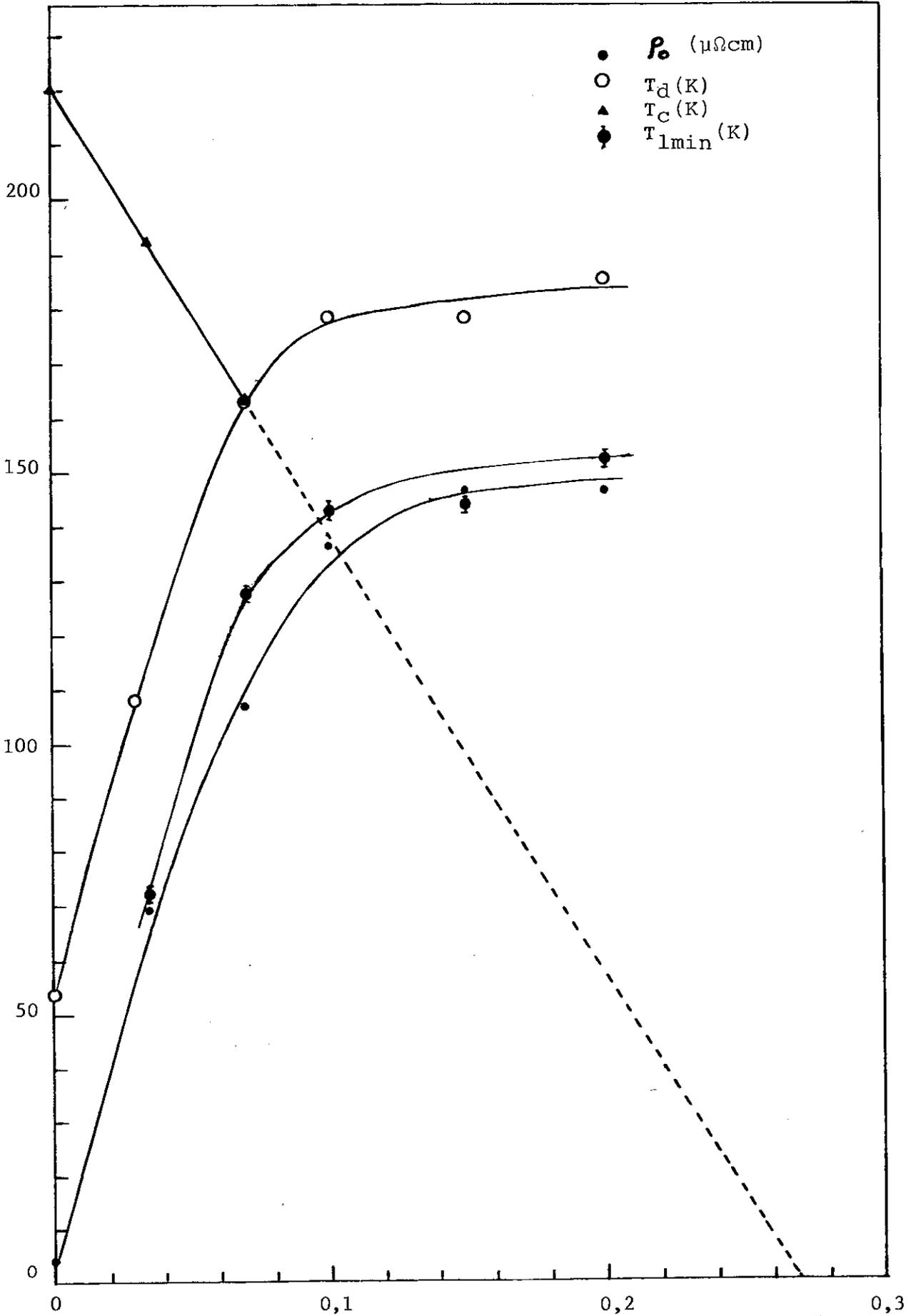


Figura 4.2.3.1 - Resistividade residual ρ_0 , temperatura de transição T_C , temperatura T_d do maximo de $d\rho/dT$, temperatura T_{min} .

reflete a curvatura negativa da curva de ρ versus T nesta faixa de temperatura e mostra claramente que existe algum outro mecanismo de espalhamento atuando. Este comportamento também foi encontrado em YFe_2 , $ScFe_2$, $HfFe_2$ por Ikeda (9).

Se analisarmos as curvas de ρ , ou melhor as suas derivadas, para $x > 0$ podemos observar este mesmo comportamento, (ou seja, a presença de um máximo), porém deslocado para o valor da temperatura de mínimo, T_{min} da resistividade.

Para a concentração $x=0,07$ este máximo largo talvez já se confunda com o máximo característico da temperatura de transição. Este fato pode ser melhor visualizado, no gráfico apresentado na figura 4.2.3.1 através da coincidência de T_c e T_d , enquanto que para as concentrações mais altas apenas este máximo largo é observado. Entretanto o significado físico deste máximo não foi até hoje explicado.

4.2.4 - Baixa Temperatura

As curvas da resistividade elétrica total em função da temperatura, à baixa temperatura, estão apresentadas em detalhe nas figuras (4.1.2.7-4.1.2.11); de início, podemos observar, como já descrito, uma grande diferença de comportamento entre o $CeFe_2$ e as concentrações mais diluídas em alumínio, notadamente maior à medida que se afasta deste extremo.

As curvas de $d\rho/dT$, apresentadas nas mesmas figuras, evidenciam as particularidades dos possíveis fenômenos que ocorrem nesta região de temperatura, conforme veremos posteriormente.

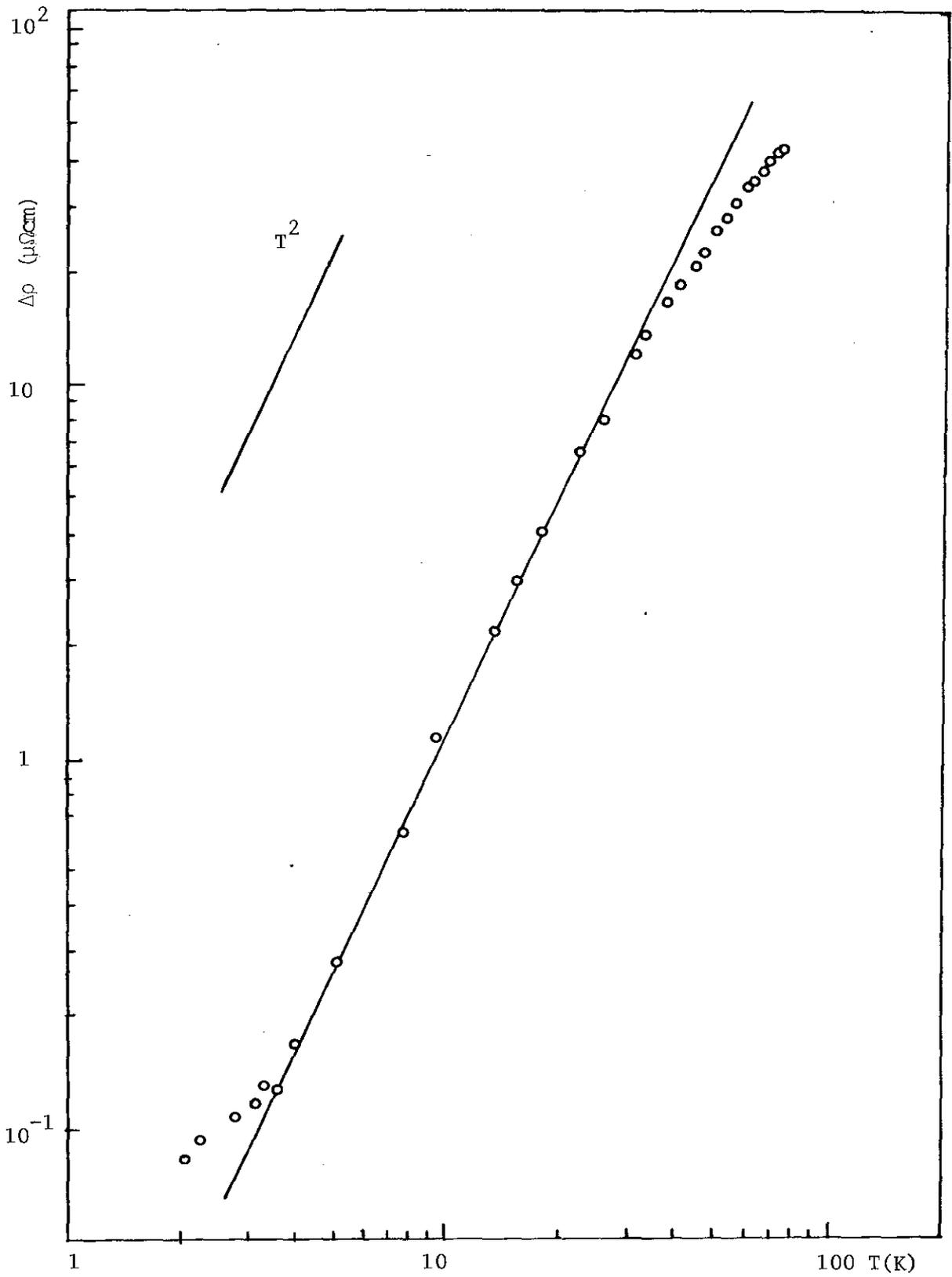


Fig. 4.2.4.1- Gráfico loglog de $\rho - \rho_0$ versus T do CeFe_2 à baixas temperaturas.

Na figura 4.2.4.1 o gráfico de logaritmo, de $\rho - \rho_0$ versus $\log T$ mostra uma dependência em T^2 até 32K para o composto $CeFe_2$. A melhor curva fitada, através de computador, da curva de ρ versus T , a baixa temperatura, usando a expressão $\rho - \rho_0 = AT^2 + BT^5$, fornece o mesmo termo predominante em T^2 até 32K com os coeficientes $A = 1,2 \times 10^{-2} \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ e $B = 2,0 \times 10^{-7} \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^5$. O alto valor do coeficiente A apenas se compara com os obtidos em compostos fortemente paramagnéticos como YCo_2 , ou fracamente ferromagnético como $ZrZn_2$ e Sc_3In onde A é aproximadamente igual a $5 \times 10^{-2} \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ obtidos por Moriya (49). Permanece, então, o problema de se explicar esta ordem de magnitude do coeficiente A em $CeFe_2$.

A análise, para as outras concentrações, será baseada em medidas de magnetização realizadas na amostra $Ce(\text{Fe}_{0,8}\text{Al}_{0,2})_2$ por da Cunha (44), que revelaram a existência da formação de uma fase congelada de vidro de spin ou mictomagnetismo, caracterizada por um pico agudo na susceptibilidade magnética $\chi(T)$ e por efeitos de remanência. O máximo deste pico representa uma temperatura de "transição", T_f igual a 12,5K.

Usualmente nos sistemas de vidro de spin "canônicos", como vimos anteriormente no capítulo 2, se associa esta temperatura de "transição" com um máximo de $d\rho/dT$, T_{max} . No entanto os resultados apresentados pelo nosso sistema parecem indicar um comportamento inverso dos sistemas canônicos, quase sempre diluídos.

Assim, como a resistividade decresce com o aumento de temperatura, precedida por um máximo a temperaturas mais baixas, (para $x = 0,2$) associamos T_f com T_{min} , o mínimo de

$d\rho/dT$, em vez de máximo, em todas as concentrações. Esta temperatura está indicada nas figuras 4.1.2.7 a 4.1.2.11 através de uma seta, e também apresentada na tabela 1.

Além disso, o comportamento de $\rho \propto T^{3/2}$, nesta faixa de temperatura, encontrado em outros sistemas, foi indentificado com um coeficiente negativo ($-T^{3/2}$), para esta concentração ^(x=0,20) em uma faixa entre 8,0 e 18,0K, e também para x=0,15 em uma faixa entre 10 e 17,5K.

Notadamente, a baixas temperaturas, a resistividade elétrica total é mais fortemente afetada pela contribuição da resistividade magnética devida aos aglomerados de vidro de spin ou micromagnetismo, nas concentrações em que a variação da resistividade total é menor, como no caso das concentrações x=0,2 e x=0,15. Estes processos de espalhamentos alteram substancialmente o formato da curva de $\rho \times T$ que chega a apresentar um máximo para estas concentrações e vai diminuindo gradativamente na medida em que diminuímos a concentração de alumínio. Assim, para x = 0,035 por exemplo, a existência deste máximo somente é melhor visualizada através da derivada.

A contribuição da fase congelada de vidro de spin e micromagnetismo a resistividade elétrica, a baixas temperaturas, pode ser descrita da seguinte forma.

Suponhamos que L seja a dimensão típica de uma tal região congelada ordenadamente, e λ_s o comprimento de onda dos elétrons de condução. Com o aumento de temperatura, os íons magnéticos associados a esta região vão se desincorporando desta fase para uma fase paramagnética, diminuindo gradati-

vamente o tamanho dos aglomerados, e na região de temperatura acima de T_f , finalmente quando todos os aglomerados já estão destruídos pela agitação térmica, podemos considerar L como sendo a média da distância (λ_d) dos spins-d. Portanto, a altas temperaturas, podemos considerar $L \sim \lambda_d$.

Se o comprimento de onda dos eletrons de condução λ_s é menor que λ_d não temos nenhum aumento no espalhamento devido a estes aglomerados magnéticos.

Entretanto se $\lambda_s > L$ em alguma faixa de temperatura então podemos ter uma contribuição adicional devido a estes spins altamente correlacionados que podem atuar como fortes centros espalhadores. A temperaturas mais altas temos novamente apenas as contribuições magnéticas normais. O resultado final é uma contribuição anômala na resistividade elétrica total, que apresenta um aumento nesta faixa de temperatura. O grau de contribuição deste aglomerado depende de vários fatores, afetando em maior ou menor intensidade a curva de $\rho \times T$.

Naturalmente, se $L \gg \lambda_s$ a efetividade de espalhamento devido a este tipo de aglomerado é menor, já que estaríamos no limite (em concentração) para a fase ferromagnética que apresenta pouca efetividade de espalhamento à baixa temperatura.

APÊNDICE - A.1

PORTA - AMOSTRA

O porta-amostra é uma peça de cobre (Fig. A.1), sobre a qual são colocadas as amostras (duas) a serem medidas, contém os sensores de temperatura e, uma resistência aquecedora, a qual é acionada automaticamente pelo controlador de temperatura.

A figura A.1 (a), nos dá uma visão geral da peça destacando-se o posicionamento das amostras e dos contatos de corrente e potencial. Deve-se assegurar um ótimo contato térmico e um isolamento elétrico das amostras com o porta-amostra.

A figura A.1 (b) nos mostra em destaque a resistência aquecedora, e a colocação dos sensores térmicos (Si, GaAs, Ge e Pt). O fio que constitui o aquecedor (Evanhom) possui uma resistência de, aproximadamente, 100 Ohms/m, praticamente insensível à variação de temperatura. O enrolamento é compensado (astático) para se eliminar problemas de indução de campos magnéticos.

Os termômetros são embutidos na mesa de cobre, de tal maneira que fiquem o mais próximo possível da amostra.

As figuras A.1 (c, d) destacam as peças que constituem os contatos elétricos, que são feitos através de pressão, não havendo nenhuma solda. As peças são feitas de "plexiglass", enquanto as ponteiros são feitas de latão.

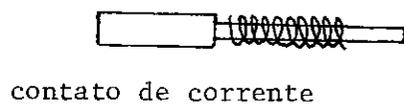
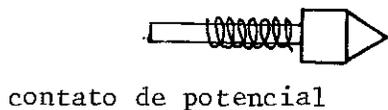
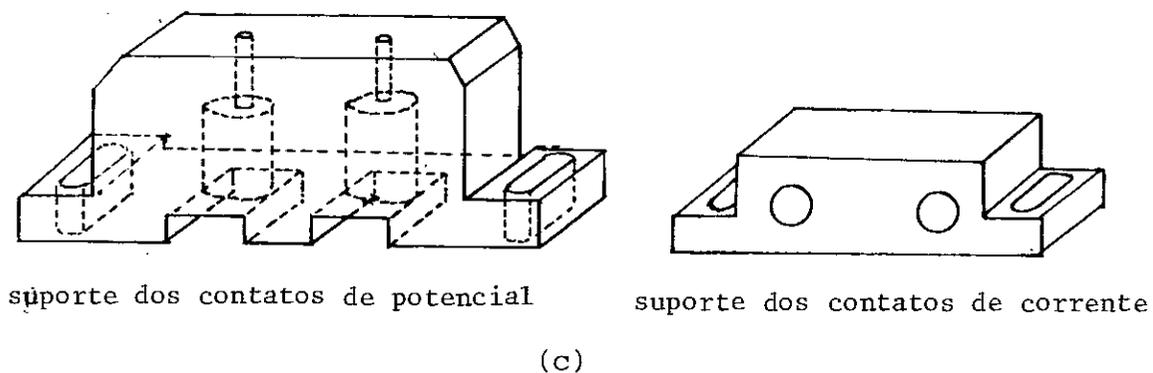
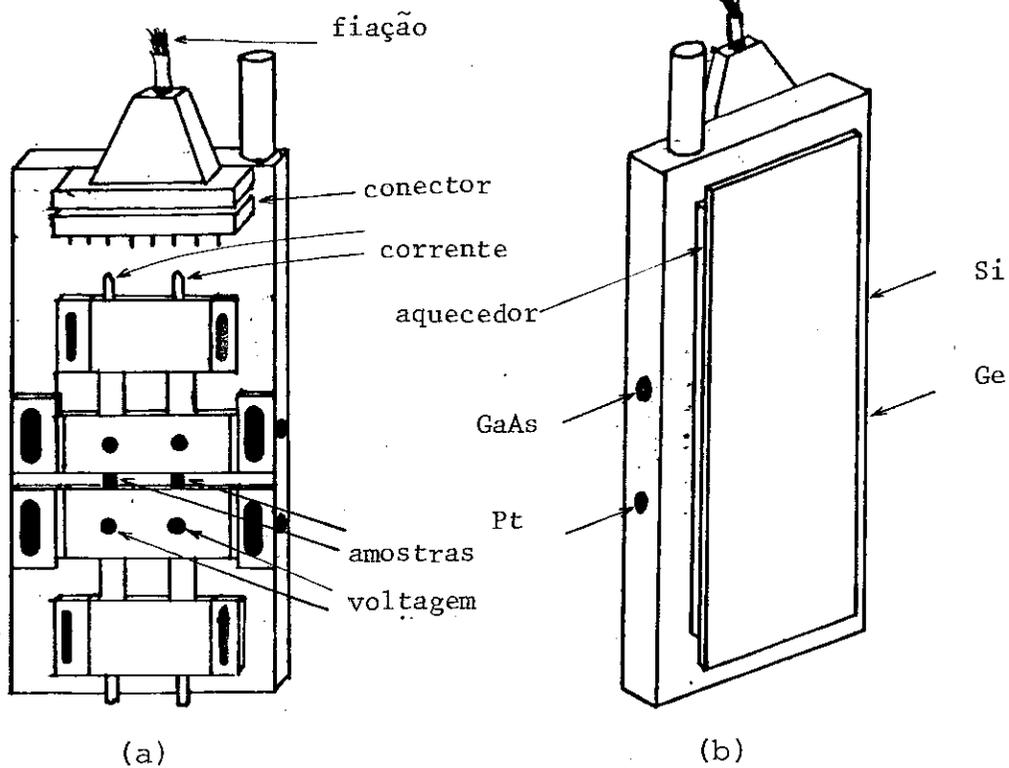
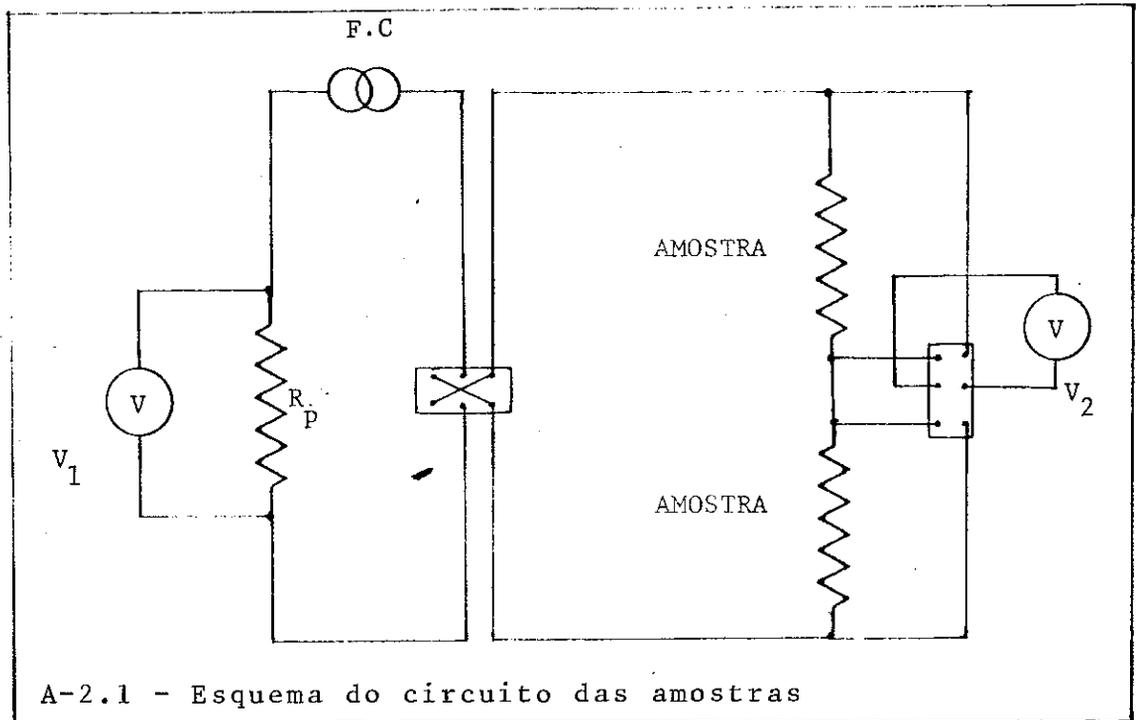


Fig. A.1 - Porta-amostra.

APÊNDICE - A-2

CIRCUITO DAS AMOSTRAS E DOS SENSORES TÉRMICOS



A-2.1 - Esquema do circuito das amostras

F.C. - Fonte de corrente Kepco Regulator Current .

R_P - Resistência padrão (Leeds & Northrup Company) - 10 Ohms

V₁ - Voltímetro Keithley modelo 171

V₂ - Nanovoltímetro Keithley modelo 180

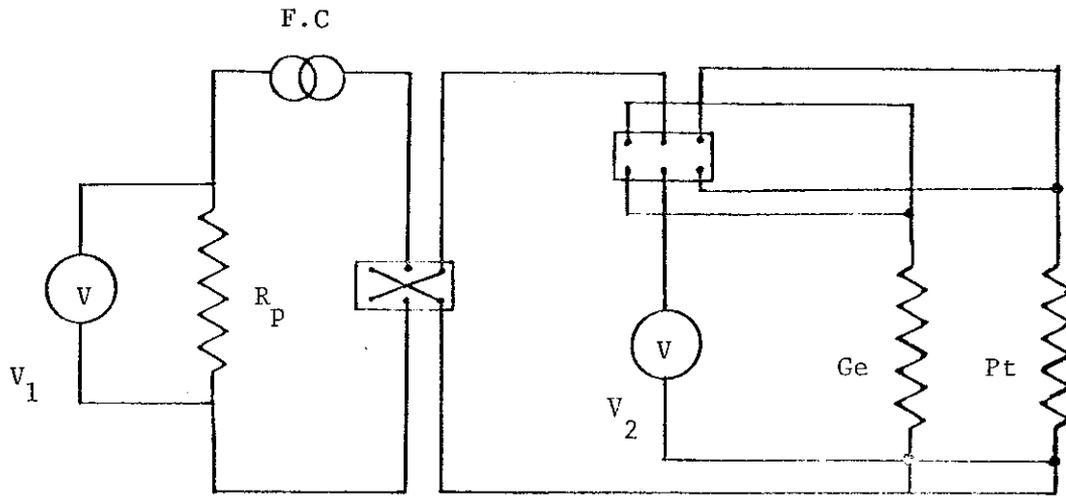


Fig. A-2.2 - Esquema do circuito dos sensores (Ge , Pt)

F.C. - Fonte de corrente (CBPF)

V₁ - Voltímetro Keithley modelo 191

V₂ - Voltímetro Fluke modelo 8800A

R_P - Resistência padrão (Leeds & Northrup Company) - 1 KΩ

Pt - Sensor de platina (Cryocal Inc.) resistência modelo PT-100 sensibilidade 0,00385 mV/K

Ge - Sensor de germânio (Cryocal Inc.) resistência modelo Cr 1000 precisão de leitura: 0,1% de R.

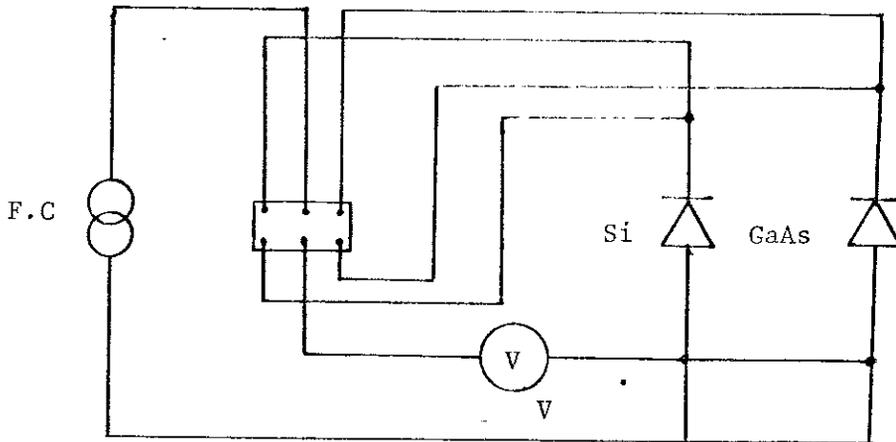


Fig. A-2.3 - Esquema do circuito dos sensores (Si , GaAs)

F.C. - Fonte de corrente (controlador de temperatura)

V - Voltímetro Keithley modelo 160B

Si - Sensor de silício (Cryocal Inc.) diodo modelo DT-500P/GR-I, sensibilidade: 10 a 3 mV/K

GaAs - Sensor de arseneto de gálio (Cryocal Inc.) diodo modelo TG-100P/GR-i, sensibilidade: 0,70 a 2,4 mV/K

CONCLUSÃO

A análise das curvas de resistividade elétrica em função da temperatura, dos compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$, para $x \leq 0,20$, que foi assunto deste trabalho, indicam que a introdução de alumínio na matriz ordenada, ferromagnética, do $CeFe_2$, provoca o aparecimento de um comportamento magnético distinto. Com a substituição de Fe por Al o ordenamento pode ser destruído e em seu lugar aparecer apenas uma tendência a se ordenar quando a temperatura decresce sem, entretanto, alcançar uma ordem de longo alcance.

O ordenamento alcançado é parcialmente destruído, quando diminuimos mais a temperatura, passando provavelmente, por uma fase intermediária. Este fenômeno é caracterizado por um máximo na curva de ρ versus T. Após esta fase intermediária, o sistema passa então, para um regime de vidro de spin, a mais baixas temperaturas.

Como o ordenamento apresentado por estes sistemas não consegue alcançar uma verdadeira fase ferromagnética (em certas concentrações), a temperatura de transição ordem-desordem magnética, determinada através do máximo de $d\rho/dT$, somente é identificada sem ambiguidade nas concentrações $x=0$ e $x=0,035$.

Uma estimativa, na resistividade residual, da contri-

buição de aglomerados, na fase vidro de spin ou mictomagnética foi feita supondo-se algumas aproximações. Os resultados em relação a ρ_0 mostram uma tendência à saturação em concentrações mais elevadas, como normalmente esperaríamos.

A resistividade magnética ρ_m , de desordem de spin, obtida através da Regra de Matthiessen modificada, com a introdução do termo devido a contribuição de aglomerados, também apresentou resultados bastante consistentes, o que vem reforçar as hipóteses feitas para estimar a resistividade residual.

O comportamento das curvas de resistividade no regime de vidro de spin ou mictomagnetismo parece ser diferente se comparado com sistemas de vidro de spin ou mictomagnetismo, diluídos ($T^{3/2}$ seguido de um máximo largo).

A confirmação da associação do mínimo de $d\rho/dT$ com a temperatura de congelamento T_f carece de um maior número de resultados em outras concentrações e de medidas de magnetometria para estas mesmas concentrações.

Pretendemos, como um prosseguimento deste trabalho, fazer um estudo mais detalhado na faixa de concentração $x < 0,035$ e investigar a mudança de comportamento em relação ao extremo $CeFe_2$. Pretendemos, também, estender o estudo deste sistema, do lado rico em Fe, até a concentração em que a estrutura cúbica $MgCu_2$ se mantém e, posteriormente, estudar o lado rico em Al, que oferece interessantes propriedades para a resistividade elétrica, já que o extremo $CeAl_2$ apresenta efeito Kondo.

Estudos sistemáticos ao longo de toda a série não são através de medidas de resistividade, mas também, com utilização

de outras técnicas deverão fazer parte dos planos futuros.

No que se refere ao equipamento de medida pretendemos instalar um sistema de automatização, projetado no CBPF, atualmente em fase de construção.

BIBLIOGRAFIA

Bibliografia básica

- J.S. Dugdale - "The Electrical Properties of Metals and Alloys" - Edward Arnold (1977).
- N.F. Mott and H. Jones - "The Theory of Properties of Metals and Alloys" Dover (1958).
- George Terence Meaden - "Electrical Resistance of Metals"-Heiwood Books (1965).
- C.M. Hurd - "Electrons in Metals" - John Wiley & Sons - (1975)
- F.J. Blatt - "Physics of Electronic Conductions in Solids" - Mc Graw Hill (1968).

OUTRAS REFERÊNCIAS

- 1 - Walter Steiner - "Magnetization Process caused by iron substitution in cubic Laves phases" - J.Magn. and Magn. Mat. 14 (1979) 47-79.
- 2 - R. Grossinger, G. Hilscher and G. Wiesinger - "Temperature and concentration dependence of magnetization, magnetocrystalline anisotropy and hyperfine parameters in $Zr(Fe_{1-x}Al_x)_2$ " - J.Magn. and Magn. Mat. 23 (1981) 47-58.
- 3 - S.G. Sankar and W.E. Wallace - "Magnetic Properties of $ScFe_{2-2x}Al_{2x}$ " - Magn. Letters 1 (1976) 3-5.
- 4 - M.J. Besnus, P. Bauer and J.M. Génin - "Magnetic and ^{57}Fe Mossbauer study of $Y(Fe_{1-c}Al_c)_2$ alloys: Local envi-

- ronment effects" - J.Phys. F: Metal Phys. 8 (1978)191-204
- 5 - H. Oesterreicher - "Structural magnetic and neutron diffraction studies on $TbFe_2-TbAl_2$, $TbCo_2-TbAl_2$ and $HoCo_2-HoAl_2$ " - J. Phys. Chem. Solids 34 (1973) 1267-1280.
- 6 - R. Grossinger, W. Steiner and K. Krec - "Magnētīc Investigations of Pseudobinary $SE(FeAl)_2$ systems (SE=Y,Gd,Dy,Ho) - J. Magn. and Magn. Mat. 2 (1976) 196.
- 7 - Hans Oesterreicher - "Structural and Magnetic Studies on $ErFe_2-ErAl_2$ " - J.Appl. Phys. 42 (1971) 5137-5143.
- 8 - R.D. Shull, H. Okamoto and P.A. Beck - "Transition from Ferromagnetism to micromagnetism in Fe-Al alloys" - Sol. State Comm. 20 (1976) 863-868.
- 9 - Kōki Ikeda and Takuro Nakamichi - "Electrical Resistivity of Laves Phases Compounds Containing Transition Elements $Fe_2A(A=Sc,Y,Ti,Zr,Hf,Nb \text{ and } Ta)$ - J.Phys. Soc. of Japan 39 (1975) 963-965.
- 10 - H.T. Savage see A.E. Clark - AIP Conf. 18 (1974) 1015.
- 11 - A.Y. Takeuchi, S.F. da Cunha - "Electrical Resistivity of $CeFe_2$ " - J. Phys. F: Metal Phys. 11 (1981) L 241-4.
- 12 - E. Gratz, R. Grössinger, H. Oesterreicher and F.T. Parker "Resistivity and Magnetization in disordered crystalline compound series $R(Al_xM_{1-x})_2$ (R=Rare Earth; M=Cu,Co,Fe)" - Phys. Rev. B 23 (1981) 2542-47.
- 13 - Friedel, J. Can - J. Phy. 34 (1956) 1190.
- 14 - J. Kondo - "Resistance Minimum in dilute Magnetic Alloys" - Prog. Theoret. Phys. 32 (1964) 37.
- 15 - N.F. Mott - Adv. Phys. 13 (1964).

- 16 - I.A. Campbell, A. Fert and A.R. Pomeroy - Phil. Mag. 15 (1967) 977.
- 17 - A. Fert - J. Phys. F: Metal Phys. 1 (1971) L42
- 18 - A. Fert and I.A. Campbell - J. Phys. F: Metal Phys. 6 - (1976) 849.
- 19 - J.H. Wernick - "Topologically Close-Packed Structures" em J.H. Westbrook - Intermetallic Compounds - Ed. John Wiley and Sons Inc., N.Y. (1967), cap. 12, pág. 197.
- 20 - W. Klemm, H. Bommer, F. Endter, E. Krose - Zeits An. Chemie 252 (1943) 67-74, em A.P. Guimarães - Tese de Doutorado - Manchester - Inglaterra (1971) 16.
- 21 - V. Cannella, J.A. Mydosh - "Magnetic Ordering in Gold-Iron Alloys" - Phy. Rev. B 6 (1972) 4220-37.
- 22 - See M.H. Bancroft - Phys. Rev. B 2 (1970) 2597.
- 23 - P.A. Beck - Met. Trans. 2 (1971) 2015.
- 24 - D.W. Carnigie Jr., C.J. Tranchita and H. Claus - "Transition from ferromagnetism to spin glass ordering" - J. Appl. Phys. 50 (1979) 7318-7323.
- 25 - S.F. Edwards, P.W. Anderson - J. Phys. F: Metal Phys. 5 - (1975) 965.
- 26 - K. Binder - Z. Physik B 26 (1977) 339.
- 27 - C.M. Soukolis, K. Levin - "Cluster mean-field model of the spin glasses: static properties" - Phys. Rev. B 18 - (1978) 1439.
- 28 - D.A. Smith - J. Phys. F: Metal Phys. 5 (1975) 2148.
- 29 - J.A. Mydosh, P.J. Ford, M.P. Kawatra, T.E. Whall - "Electrical of AuFe Alloys in the spin glass, mictomagnetic ,

- and ferromagnetic regimes" - Phys. Rev. B 10 (1974) - 2845-2856.
- 30 - P.J. Ford, E.Babic, J.A. Mydohs - "Electrical Resistivity of concentrated AuCr Alloys".
- 31 - W. Marshall - "Specific heat of dilute Alloys" - Phys. Rev. 118 (1960) 1519.
- 32 - M.W. Klein, R. Brout - "Statistical mechanics of dilute copper manganese" - Phys. Rev. 132 (1963) 2412.
- 33 - M.T. Beal-Monod - "Kondo Resistivity due to a pair of interacting impurities" - Phys. Rev. 178 (1969) 874-881.
- 34 - Rivier e Adkins - "Resistivity of Spin Glasses" - J. Phys. F: Metal Phys. 5 (1975) 1745-55.
- 35 - J.B. Friauf - "The Cristal structure of Magnesium Dioxide" - Phys. Rev. 29 (1937) 34-40.
- 36 - F. Laves, H. Witte - "Metalwustschaft" 14 (1936) 645-49.
- 37 - J.H. Wernick - "Topologically close packed structures" - em J.H. Westbrook - Intermetallic Compounds - Ed. John Wiley and Sons Inc., N.Y. (1967) Cap. 12.
- 38 - A.E. Dwight, C.W. Kimball, R.S. Preston, S.P. Taneja, L. Weber - "Crystallographic and Mossbauer study of (Sc,Y, Ln)(Fe,Al)₂ Intermetallic compounds" - J. Less Comm. Metals 40 (1975) 285-291.
- 39 - H.E. Stone - "Suction Casting: A method of forming small specimens" - Metallurgia and Metal Forming 3 (1977).
- 40 - G.K. White, S.B. Woods - "Electrical and Thermal Resistivity of the transition elements at low temperatures" 251 (1959) 273-301.

- 41 - K.H.J. Buschow, R.P. van Stapele - "Magnetic Properties of the Intermetallic Compounds RFe_2 " - Journal de Physique 2, 3 (1971) C1-672.
- 42 - Takeshi Hiraoka - "Extraordinary Hall Effect in $Ce_{1-x}La_xAl_2$ " J. Phys. Soc. Japan 45 (1978) 476-478.
- 43 - A. Troper, A.A. Gomes - "Effect of Potential Scattering on the spin Disorder Resistivity" - Phys. Stat. Sol. (b) 68 (1975) 99-110.
- 44 - S.F. da Cunha, D.F. Franceschini, S. Senoussi, A.Y. Takeuchi - "Magnetic Behaviour of the Intermetallic Compound $Ce(Fe_{0,8}Al_{0,2})_2$ " - Submetido ao J. Phys. F: Metal Phys,
- 45 - J.A. Mydosh - "Spin Glasses and Micromagnets Amorphous Magnetism and Spin Waves" - Sec. 8 131-137.
- 46 - K. Ueda, T. Moriya - "Contribution of Spin Fluctuations to the Electrical and Thermal resistivities of Weakly and Nearly ferromagnetic Metals" - J. Phys. Soc. of Japan 39 (1975) 605.
- 47 - T. Kasuya - "Electrical Resistance of Ferromagnetic Metals" - Prog. Theor. Phys. 16 (1956) 58.
- 48 - S.F. da Cunha, A.P. Guimarães, F.P. Livi - "Magnetic Properties of the pseudo-binary intermetallic compounds $(Ce_xY_{1-x})Fe_2$ " - J. Phys. Chem. Solids 41 (1980) 761-63.
- 49 - T. Moriya - J. Magn. and Magn. Mat. 14 (1979) 1.

**“RESISTIVIDADE ELÉTRICA DOS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS
Ce(Fe_{1-2z}Al_z)₂(x_{0,20})**

ARMANDO YOSHIHAKI TAKEUCHI

Tese apresentada no Centro
Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho
Nacional de Desenvolvimento Científico e
Tecnológico, fazendo parte da Banca Exa-
minadora os seguintes Professores:

Sonia Franco da Cunha /CBPF

Julio Vitor Kunzler/UFRGS

Afonso Augusto Guidão Gomes/CBPF

Rio de Janeiro, 21 de maio de 1982