

GLAUTER PINTO DE SOUZA

RESISTIVIDADE ELÉTRICA DOS COMPOSTOS γ $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$
NA REGIÃO DE VIDRO-DE-SPIN ($0,10 < x < 0,35$)

TESE DE MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS — CBPF

RIO DE JANEIRO

- 1 9 8 5 -

AGRADECIMENTOS

- A Profa. Sônia Franco da Cunha pela efetiva orientação na realização desta tese, bem como pelo seu interesse no meu melhor aprendizado no tocante à técnica e conhecimentos sobre a resistividade elétrica de metais e ligas.

- Ao colega Prof. Armando Y. Takeuchi pela sua valiosa ajuda na solução das dificuldades encontradas no desenvolvimento do trabalho de laboratório.

- As instituições que apoiaram todo o período de mestrado - CBPF, CNPq, CAPES, com especial reverência ao LCC na pessoa do Prof. Marco Antônio Raup nos dois primeiros períodos da pós-graduação.

- As divisões de criogenia, eletrônica, oficina mecânica, vidraria e química no trabalho de apoio técnico.

- Ao Prof. R. F. R. Pereira da Universidade Federal do Rio de Janeiro pelas medidas de indução magnética de algumas amostras.

- A Dra. Mariana de Oliveira pela dedicação na revisão gramatical dos textos de várias seções desta tese.

- Finalmente, ao pessoal da biblioteca, professores e colegas que participaram de alguma forma no dia a dia do ambiente de trabalho.

RESUMO

Foram realizadas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura ($1,5 < T < 300$ K) na série de compostos intermetálicos pseudobinários Y $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ na região de concentração onde já se sabe existir um comportamento de vidro-de-spin. Os resultados obtidos revelam dois comportamentos bem distintos. Em certas concentrações observa-se mínimos na resistividade a baixas temperaturas e em outras, um comportamento encontrado em um número muito reduzido de ligas — decréscimo da resistividade com o aumento de temperatura até a temperatura ambiente.

Foram também realizadas medidas de magnetometria com a finalidade de determinar as temperaturas críticas de congelamento e de ordem de longo alcance, possibilitando uma determinação mais precisa das regiões de temperatura onde se encontram o estado vidro-de-spin, ferromagnético e paramagnético nos compostos.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
AGRADECIMENTOS	<i>ii</i>
RESUMO	<i>iii</i>
LISTAS DE FIGURAS	<i>vi</i>
<i>INTRODUÇÃO</i>	1
CAPÍTULO 1 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM METAIS	
1.1 - <i>TEORIA DO ELÉTRON LIVRE</i>	4
1.2 - <i>PRINCÍPIO GERAL DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA</i> ...	4
1.3 - <i>O ESPAÇO-k</i>	7
1.4 - <i>A REDE PERIÓDICA</i>	10
1.5 - <i>MECANISMOS DE ESPALHAMENTOS</i>	12
1.5.1 - <i>Resistividade Residual de metais</i>	15
1.5.2 - <i>Espalhamentos por Vibrações da rede</i> .	27
1.5.3 - <i>Espalhamentos devido a ions magnéticos</i>	36
CAPÍTULO 2 - COMPOSTOS INTERMETÁLICOS	
2.1 - <i>RESISTIVIDADE ELÉTRICA DE LIGAS METÁLICAS</i> ...	53
2.1.1 - <i>Ligas diluídas</i>	53
2.1.2 - <i>Ligas concentradas</i>	56

	<u>Pág.</u>
2.2 - FASES DE LAVES.....	62
2.3 - O SISTEMA Y $(Fe_{1-x} Al_x)_2$	66
2.4 - VIDRO-DE-SPIN.....	70
2.5 - RESISTIVIDADE ELÉTRICA DE LIGAS VIDRO DE SPIN...	73
 CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
3.1 - INTRODUÇÃO.....	76
3.2 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	76
3.3 - ANÁLISE DAS AMOSTRAS.....	82
3.4 - APARATO PARA AS MEDIDAS DE RESISTIVIDADE...	83
 CAPÍTULO 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
4.1 - OBTENÇÃO E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	93
4.1.1 - Difração de Raios-X.....	93
4.1.2 - Medidas de Resistividade Elétrica..	94
4.1.3 - Medidas de Magnetometria.....	105
4.2 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	110
4.2.1 - Análise de Raios-X.....	110
4.2.2 - Resistividade em Função da Temperatura.....	111
 CONCLUSÃO	126
 REFERÊNCIAS	129

LISTAS DE FIGURAS

<u>Fig.</u>	<u>Pág.</u>
1.5.1.1 - Variação da componente do vetor k na direção- x	17
1.5.1.2 - Resistividade residual de metais de transição no alumínio.....	27
1.5.2.1 - Ângulo máximo de espalhamento para processos normais..	34
1.5.3.1 - Resistividade versus temperatura da liga de Cu+0,0057 at% Fe.....	39
1.5.3.2 - Esquema do comprimento coerente das flutuações de spin em função da temperatura.....	50
1.5.3.3 - Resistividade devido ao espalhamento por flutuações de spin quando $\lambda_s < \lambda_d$, i.e. quando $k_s > k_d$	51
1.5.3.4 - Comprimento de onda coerente em função de T , (a), e (b) ρ quando $\lambda_s > \lambda_d$	51
2.1.1.1 - Resistividade versus temperatura de um material ferromagnético.....	54
2.1.2.1 - Resistividade residual em ligas de Ag-Pd.....	59
2.1.2.2 - Dependência da resistividade com a concentração a 273 K em ligas de Ag-Pd.....	61
2.2.1 - Estrutura da célula unitária das fases de Laves do tipo $MgCu_2$ (estrutura cúbica C_{15}).....	65
2.2.2 - Arranjo dos tetraedros formados pelos átomos B na estrutura $MgCu_2$	65
2.3.3 - Diagrama de fases do sistema $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$	68
2.5.1 - Variação da resistividade elétrica com a temperatura para ligas diluídas de vidro-de-spin canônicos.....	74
3.2.1 - Forno de arco.....	78
3.2.2 - Diagrama de fases (a) YFe e (b) YAl.....	81
3.3.1 - Esquema básico do método difratométrico.....	82
3.4.1 - Porta-amostras.....	85
3.4.2 - Criostato de medida de resistividade elétrica.....	87
3.4.3 - Esquema do circuito dos sensores (Si, GaAs).....	88

Fig.		Pag.
3.4.4	- Esquema do circuito dos sensores (Ge,Pt).....	89
3.4.5	- Esquema do circuito das amostras.....	91
4.1.1.1	- Parâmetro de rede versus concentração x do composto $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$	95
4.1.2.1	- Resistividade elétrica total do composto $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e sua derivada ($x = 0,0$).....	100
4.1.2.2	- Resistividade elétrica total do composto $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e sua derivada ($x = 0,15$).....	101
4.1.2.3	- Resistividade elétrica total do composto $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e sua derivada ($x = 0,18$).....	102
4.1.2.4	- Resistividade elétrica total do composto $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e sua derivada ($x = 0,22$).....	103
4.1.2.5	- Resistividade elétrica total do composto $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e sua derivada ($x = 0,25$).....	104
4.1.3.1	- Susceptibilidade magnética D.C. do composto $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ em função da temperatura ($x = 0,22$).....	107
4.1.3.2	- Susceptibilidade magnética D.C. do composto $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ em função da temperatura ($x = 0,25$).....	108
4.1.3.3	- Magnetização do composto $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ para $x = 0,15$ e para $x = 0,18$	109
4.2.2.1	- Resistividade residual ρ_0 versus concentração x do composto $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$	112
4.2.2.2	- Gráfico log-log de $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ versus T do composto YFe_2 a baixas temperaturas.....	114
4.2.2.3	- Diagrama de fase do sistema $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ para $0,10 < x < 0,35$	116
4.2.2.4	- Resistividade elétrica total do composto $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e sua derivada para $x = 0,15$ e $x = 0,18$ de $1,5 \times 10^2$ K.	118

INTRODUÇÃO

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo da resistividade elétrica do sistema intermetálico, $Y(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ fase de Laves, na faixa de concentração onde já se sabe existir um comportamento de vidro-de-spin; isto é, entre $x = 0,1$ e $x = 0,35$ (15). Das primeiras observações feitas em ligas de AuFe, um número crescente de publicações vem apresentando observações do fenômeno de vidro-de-spin em várias ligas. Dentre as técnicas utilizadas para o estudo de tal fenômeno, medidas de magnetização e de susceptibilidade são as mais frequentes, sendo bem menor o número de trabalhos dedicados ao estudo das propriedades de transporte elétrico. Observações do comportamento da resistividade elétrica ρ com a variação da temperatura T em ligas vidro-de-spin mostram um comportamento muito diversificado para cada sistema. O estado de congelamento dos spins dos íons magnéticos provocam efeitos em ρ tal que alguns sistemas apresentam máximos, outros mínimos, na curva de ρ versus T . Observa-se também uma variação na potência de T que rege o comportamento de ρ na região de vidro-de-spin. Na maioria dos sistemas a temperatura crítica de congelamento T_F não está associada a uma região específica de temperatura com relação aos valores dos máximos ou mínimos em ρ ; por exemplo, no sistema PtMn tanto T_F é encontrado na região anterior como na região posterior ou mesmo no próprio mínimo de ρ , dependendo da concentração de Mn (27).

A motivação deste trabalho surgiu do estudo feito na série de compostos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ que apresentou comportamento de vidro-de-spin em determinadas concentrações, visto através de medidas de magnetometria (45). Medidas de resistividade elétrica destes compostos a baixa temperatura apresentaram mínimos na curva de resistividade elétrica versus temperatura (29). Pelo fato do elemento Ce naquele sistema não possuir momento magnético seria interessante estudar o comportamento da resistividade nas ligas $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$, pois, além do elemento Y ser destituído de momento magnético e esta ser uma série de compostos que se aproxima, em termos de estrutura e de interações magnéticas, das ligas $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$, é um sistema muito estudado em termos de propriedades magnéticas (10 a 16).

As concentrações das ligas de $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ que apresentam comportamento de vidro-de-spin estão localizadas em uma região do lado rico em ferro, sendo que dentre estas, nas concentrações com maior percentagem de Fe, ao se aumentar a temperatura surge interação de longo alcance ferromagnética e nas concentrações mais baixas de Fe o sistema passa diretamente para um estado desordenado paramagnético. Estas transições magnéticas aguçaram a curiosidade de saber como se comportaria a resistividade elétrica em cada uma destas fases, pois, tal estudo nunca antes fora realizado neste sistema, a nosso conhecimento. Por outro lado, a existência ou não de mínimo em ρ versus T próximos da temperatura de congelamento e o comportamento da resistividade residual e total são informações importantes no estudo de ρ em vidro-de-spin.

Este trabalho foi dividido em quatro capítulos.

No capítulo 1 é feita uma revisão das teorias básicas do estudo da resistividade elétrica de metais detendo-se, principalmente, à fenomenologia associada à resistividade e tratando a dinâmica dos elétrons em termos de aproximações simples.

No capítulo 2, apresenta-se alguns pontos importantes no tocante a análise da resistividade elétrica em ligas metálicas, em particular em ligas vidro-de-spin, como também uma descrição do sistema Y $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.

No capítulo 3, detalha-se o aparato para as medidas de resistividade elétrica, bem como a preparação e análise das amostras fabricadas.

No capítulo 4, é apresentada a forma de obtenção e os resultados experimentais seguidos de uma discussão dos resultados obtidos.

Na conclusão, faz-se algumas críticas e sugestões surgidas da interpretação e discussão dos resultados feitas no capítulo 4 e propõe-se algumas idéias para prosseguimento de estudo posterior.

C A P Í T U L O 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM METAIS

1.1 - TEORIA DO ELÉTRON LIVRE

Entre as teorias já elaboradas, a do elétron livre, embora aproximada no que diz respeito ao comportamento do elétron é a que consegue descrever os metais com simplicidade e com relativo sucesso. Sua estimativa fornece resultados que se aproximam muito bem do comportamento de vários metais, quando analisados pelos métodos de resistividade elétrica. Embora não exista, ainda, uma teoria geral para os metais e para as ligas que unifique as já existentes, fica claro que muitas propriedades físicas, tal como a condutividade elétrica, dependem essencialmente da energia cinética dos elétrons. Esta energia no metal, em boa aproximação, é como a de elétrons livres sujeitos ao princípio de exclusão de Pauli, obedecendo, desta forma, à estatística de Fermi-Dirac.

1.2 - O PRINCÍPIO GERAL DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA

Uma visão simplificada de um sólido metálico cristalino consiste em uma rede de ions dos átomos componentes do metal. Os elétrons de valência "perdidos" por estes ions formam um gás de elétrons livres em todo metal. Estes elétrons são responsáveis, não só por propriedades óticas características, como também pelas propriedades de transporte, resultando destas últimas uma alta condutividade elétrica e térmica. A densidade desse gás de elétrons é muito alta. Para se ter uma idéia,

no sólido de potássio, que tem apenas um elétron de valência por átomo, tem-se cerca de $1,3 \times 10^{22}$ elétrons por cm^3 .

Na aproximação da teoria do elétron livre, quando aplicamos um campo elétrico \vec{E} em uma certa direção no metal, o gás de elétrons começa a acelerar na direção da força eletrostática que surge. Esta força é oposta a direção de \vec{E} , pois os elétrons têm cargas negativas. Pela segunda lei de Newton, pode-se escrever;

$$m \frac{d(\delta\vec{v})}{dt} = -e \vec{E} \quad (1.2.1)$$

onde m é a massa do elétron e $d(\delta\vec{v})/dt$ a aceleração que ele adquire. Esta aceleração, que produz uma variação na velocidade $\delta\vec{v}$, acresce o valor da corrente elétrica. Na realidade, os elétrons não continuarão a ser acelerados indefinidamente, pois surgem mecanismos de espalhamento que são decorrentes das colisões dos próprios elétrons entre eles e deles com outros obstáculos que limitam seus movimentos. Daí, assim como nos gases, poder-se associar um livre caminho médio, que é determinado pelos diferentes tipos de processo de espalhamento. A forma mais simples que um processo de espalhamento pode assumir, é a seguinte:

$$\left(\frac{d(\delta\vec{v})}{dt}\right)_{\text{esp}} = -\frac{\delta\vec{v}}{\tau} \quad (1.2.2)$$

Nesta expressão, a taxa na qual a velocidade retorna ao seu valor de equilíbrio é proporcional a $\delta\vec{v}$. Sob estas condições, qualquer excesso de velocidade imposto pelo campo decairia exponencialmente e τ seria o tempo característico deste decaimento exponencial. τ é chamado de tempo de relaxação do elétron.

Nesta descrição o estado estacionário será uma combinação do efeito do campo elétrico \vec{E} com os mecanismos de espa-

thamento; isto \bar{e} , quando a taxa de variação da velocidade de dreno devido ao campo \bar{E} compensada pela taxa de variação devido às colisões, ou seja:

$$\left(\frac{d(\delta\vec{v})}{dt}\right)_{\text{campo}} + \left(\frac{d(\delta\vec{v})}{dt}\right)_{\text{esp}} = 0 \quad (1.2.3)$$

Substituindo (1.2.1) e (1.2.2) em (1.2.3), tem-se:

$$\frac{e\bar{E}}{m} = \frac{\delta\vec{v}}{\tau} \quad (1.2.4)$$

Se n é o número de elétrons por unidade de volume, a densidade de corrente será:

$$\vec{J} = n e \delta\vec{v} \quad (1.2.5)$$

Retirando o valor de $\delta\vec{v}$ de (1.2.4) e substituindo em (1.2.5), tem-se:

$$\vec{J} = \frac{n e^2 \tau}{m} \bar{E} \quad (1.2.6)$$

Pela expressão acima, vê-se que a densidade de corrente é proporcional ao campo elétrico aplicado como no modelo dos condutores que seguem a Lei de Ohm. Retirando o valor desta constante de proporcionalidade, chamada de condutividade σ , tem-se a expressão mais simples que se pode deduzir para esta quantidade.

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m} \quad (1.2.7)$$

Esta expressão é conhecida como a fórmula de Drude da condutividade elétrica. Embora esta expressão tenha sido deduzida através de um método aproximativo muito simplificado, pode-se dela extrair significativas conclusões: a condutividade elétrica depende do número, da massa, da magnitude (não do sinal) e do tempo de relaxação dos portadores de carga. Outra informação adicional (não explícita) da equação (1.2.7) é sobre a variação

da condutividade com a temperatura; conclui-se que esta advém das duas quantidades que dependem da temperatura: τ e n . Como em metais n é praticamente um valor fixo, sua dependência deve advir essencialmente de τ . Mesmo quando impurezas são adicionadas a eles, n não altera significativamente sua variação com a temperatura (como acontece em semicondutores); desta forma, seu principal efeito continua a advir de τ .

Ao estimar-se a velocidade típica de dreno em um metal, verifica-se que ela é muito pequena. Esta velocidade é praticamente insignificante quando comparada à velocidade dos elétrons que são importantes nas propriedades de transportes dos metais. A corrente depende do excesso em velocidade dado aos elétrons pelo campo elétrico. Assim, uma pequena variação no campo é o bastante para alterar a corrente elétrica. Este excesso, por sua vez, é proporcional ao momento dado aos elétrons pelo campo. Em consequência, somente processos que destroem o momento do elétron causarão resistividade elétrica — este é o princípio geral da resistividade elétrica.

1.3 - O ESPAÇO-K

Os elétrons de condução no metal são os que ocupam bandas de energia incompletas. As energias dos elétrons de condução nos metais são altamente degeneradas. Daí dizer-se que eles formam um gás de elétrons livres. No modelo de elétrons livres, os elétrons são vistos como pacotes de ondas. Cada pacote de onda é constituído de uma gama de frequências e de números de onda na vizinhança de uma frequência ω e de um número de onda k . A representação no espaço dos números de onda k , ou sim

plesmente espaço-k, facilita os cálculos e a compreensão do movimento dos elétrons no metal.

Num metal a 0 K os elétrons podem ser descritos em termos de uma função distribuição que separa duas regiões no espaço-k. Estas duas regiões são delimitadas por uma superfície de energia constante chamada de superfície de Fermi. Na região de energia abaixo desta superfície, os estados eletrônicos estão todos ocupados e nas regiões acima, desocupados. A energia que separa as duas regiões é chamada de energia de Fermi. Os elétrons de maior importância na condutividade elétrica de um metal são aqueles que se encontram no nível de Fermi. O movimento do elétron é influenciado por um forte potencial periódico devido ao arranjo cristalino dos ions atômicos nos sítios da rede e a um potencial (bem menos intenso) produzido pelos outros elétrons que fazem parte do sólido. Desta forma, cada elétron pode ser visto movendo-se em um potencial que é devido aos ions na rede mais um potencial médio devido aos outros elétrons.

Pode-se obter informações de um sólido metálico, analisando o comportamento dos elétrons quando submetidos a um campo externo. Sabe-se que ao aplicar um campo elétrico no metal, o movimento dos elétrons é alterado. Na aproximação do elétron livre utiliza-se a segunda lei de Newton que é perfeitamente válida quando aplicada a um potencial periódico (1). A expressão para a condutividade elétrica deduzida quase qualitativamente na seção 1.2, (equação 1.2.7), pode ser encontrada via outras formas alternativas. Um exemplo de uma formulação matemática um pouco mais elaborada é a aplicação da equação de distribuição de

Boltzmann para um gás clássico fora do equilíbrio adaptado ao gás de elétrons de condução (1). Outro modelo que encontra a fórmula de Drude para a condutividade elétrica baseia-se em su perfícies de Fermi rígida . Este modelo também pode ser visto em (1).

Quando se aplica um campo elétrico estacionário num sólido metálico, os elétrons se deslocam uniformemente no espaço-k (exceto quando a banda está completamente cheia) e geram uma corrente. Processos de colisões ou espalhamentos aleatórios começam a atuar para restaurar a distribuição de equilíbrio dos elétrons. Quanto mais distantes os elétrons estiverem de suas posições de equilíbrio, mais rapidamente estes processos de espalhamento tendem a restaurar o equilíbrio dinâmico. Em particular, se o gás de elétrons está numa temperatura de equilíbrio T a função distribuição de energia E, no espaço-k, é a função de distribuição de Fermi-Dirac:

$$f_0(E) = 1 / (\exp((E-E_F)/kT) + 1) \quad (1.2.8)$$

f_0 é função somente das energias dos elétrons E, tal que, em particular, tem valor constante sobre uma superfície constante de energia no espaço-k. Na superfície de Fermi ($E=E_F$) verifica-se que $f_0(E) = 1/2$. Para descrever o resultado de um espalhamento de um elétron que se encontra em um dado estado de energia, calcula-se a probabilidade de ser espalhado em um certo estado final. Este estado assume-se, a priori, vazio. Desta forma pode-se ver através do cálculo destes espalhamentos individuais como as propriedades de transporte de toda a população de elétrons de condução são afetadas. Sabe-se que a fração de estados

-k ocupados em diferentes regiões no espaço-k especifica os estados eletrônicos através de uma função de distribuição de energia. O equilíbrio dinâmico atingido após a restauração da distribuição de equilíbrio é analisado pelo número de estados ocupados e desocupados no espaço-k que foram alterados com a aplicação do campo e os consecutivos processos de espalhamento.

O tempo característico, τ , determina o espaço de tempo para que a população de elétrons retorne ao equilíbrio quando a perturbação cessa. Se o elétron é espalhado por um centro espalhador qualquer (impureza, defeitos ou vibrações da rede, etc.) de tal modo que, em média, sua energia e momento sejam aleatórios no processo, isto significa que um conjunto de tais elétrons relaxará até atingir o equilíbrio num tempo comparável com o tempo entre colisões. Desta forma, τ daria uma visão da descrição de um espalhamento em um metal. Porém, somente com esta informação, a descrição não é completa, porque não se levou em consideração, na probabilidade de espalhamento, o ângulo no qual os elétrons são espalhados. Contudo, se um centro espalhador espalha o elétron em ângulos grandes com relação à direção principal da corrente, a idéia de τ ser um tempo livre médio entre colisões é muito boa e usual.

1.4 - A REDE PERIÓDICA

Os átomos em um metal ideal (como foi descrito em seção precedente) se dispõem em um reticulado de estrutura perfeitamente periódica. A função de onda de um elétron de vetor de onda \vec{k} , em um ponto \vec{r} , propagando-se em um sólido cristalino perfeito, é dada pelo teorema de Bloch, cuja função de onda é representada por $\psi_{\vec{k}} = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$, onde $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ é uma função

que depende de \vec{k} e tem a periodicidade da rede .

O potencial periódico espalha os elétrons, mas não produz resistência elétrica, pois os centros espalhadores formam uma estrutura periódica regular, cujo efeito é um modelo de difração coerente. Isto é, este efeito não produz espalhamento aleatório incoerente,

Na prática nunca se obtém uma estrutura periódica perfeita. Para isso, seria preciso um cristal ideal infinito, a zero grau absoluto. A teoria de Bloch explica, então, porque metais que são mais puros têm baixa resistividade a baixas temperaturas e quanto mais puros e mais perfeitos forem, menor será a resistividade. Daí, tudo que contribuir para a perfeição da periodicidade da rede contribuirá também para o baixo valor da resistividade. Inversamente, tudo aquilo que prejudicar a periodicidade — impurezas químicas, imperfeições da rede tais como buracos ou deslocamentos, empilhamento de imperfeições e falhas ou fronteiras de grãos, vibrações térmicas da rede — mudarão elétrons de um estado-k para outro e assim introduzirão espalhamentos que, em consequência, produzirão resistividade elétrica.

Nesse ponto compreende-se que para calcular o tempo característico τ dos elétrons num condutor, deve-se, primeiramente, calcular a influência das perturbações na periodicidade de um potencial perfeitamente periódico (onde não ocorre nenhuma transição nos estados-k dos elétrons) e as conseqüentes transições no tempo de vida dos estados-k dos elétrons. Posteriormente, deve-se levar em consideração o fato de que algumas transições nos estados-k têm um efeito maior na resistividade do que outras transições. Assim sendo, tem-se, finalmente, que tomar uma média pon

derada para se obter o melhor valor de τ . Em seguida, estima-se a probabilidade total de todas as transições de um estado-k e toma-se isto como uma medida de τ para o mecanismo do tipo de espalhamento de interesse no sólido. Os espalhamentos podem ser classificados, de uma forma geral, como provenientes de:

1 - Imperfeições Estáticas da Rede — Impurezas e defeitos da rede dão origem a resistividade elétrica que independe da temperatura.

2 - Vibrações da Rede — Têm caráter dinâmico e produzem efeitos dependentes da temperatura.

3 - Espalhamentos Por Impurezas Magnéticas — Originários, primariamente, das propriedades magnéticas do(s) centro(s) espalhador(es).

1.5 - MECANISMOS DE ESPALHAMENTO

Antes de abordar-se cada um dos três tipos de espalhamento citados na seção anterior lembra-se nesta seção os conceitos básicos do tratamento teórico da teoria de espalhamento.

Quando um feixe de partículas choca-se contra um centro espalhador que pode ser representado por um potencial $V(r)$, o espalhamento em uma dada direção pode depender somente do ângulo θ entre o feixe incidente e a direção de interesse em observação, supondo $V(r)$ um potencial que possui simetria esférica.

Se há n partículas por unidade de volume no feixe incidente, todas com velocidade \vec{v} , então nv partículas atravessarão uma unidade de área normal ao feixe por unidade de tempo. A seção reta diferencial para o espalhamento $I(\theta)$ é, então, definida

tal que o número de partículas espalhadas através de um ângulo θ , em um ângulo sólido elementar $d\Omega$, por unidade de tempo é igual a $n\bar{v}I(\theta) d\Omega$. A probabilidade de espalhamento $d\Omega$ é a mesma que varre uma área $I(\theta)d\Omega$ e a seção reta total de espalhamento será :

$$\sigma = \int I(\theta) d\Omega \quad (1.5.1)$$

que em termos explícitos de θ é: $\sigma = \int_0^\pi I(\theta) 2\pi \sin\theta d\theta$

De (1.5.1), $d\sigma/d\Omega = I(\theta)$, tem-se a seção reta diferencial para o espalhamento.

Se as partículas movem-se no material em que há N centros espalhadores distribuídos aleatoriamente por unidade de volume, a probabilidade total por unidade de comprimento que uma partícula seja espalhada é $N\sigma$. A probabilidade total do espalhamento por unidade de tempo e por partícula incidente será $N\sigma v$, assegurando, apenas, que N é suficientemente pequeno para que todos os eventos de espalhamento sejam independentes um do outro.

σ depende da energia E do feixe incidente e $d\sigma/dE$ depende da energia E e do ângulo θ . Para partículas livres movendo-se no eixo-z, a função de onda é representada por: $\psi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}z}$ se o espalhamento que elas sofrerão for elástico. Daí, não ter-se necessidade de incluir na função de onda a parte dependente da frequência ω ; pois esta é imutável neste tipo de espalhamento.

Estas partículas quando espalhadas por um potencial, $V(r)$ de intervalo limitado, i.e., quando fora de um certo raio a , $V(r) = 0$, ou seja, para $r > a$ as partículas movem-se numa região de potencial nulo em que sua energia total E é totalmen

te cinética como a de antes do espalhamento. Para pontos distantes do centro espalhador a função de onda dos elétrons tem a forma :

$$\psi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}z} + \frac{e^{i\vec{k}r}}{r} f(\theta) + \text{termo em } 1/r^2 \quad (1.5.2)$$

o primeiro termo representa a onda incidente; o segundo termo a onda esférica emitida pelo centro espalhador após o espalhamento e os termos restantes podem ser desprezados para grandes valores de r . Desta forma, o número de partículas espalhadas por unidade de volume será : $f(\theta)^2/r^2$, em uma distância \vec{r} do centro espalhador. O número de partículas incidentes em uma área, dA , normal ao feixe espalhado por unidade de tempo é : $\frac{(v f(\theta))^2 dA}{r^2}$ onde \vec{v} é a velocidade das partículas e dA/r^2 o ângulo sólido subtendido pela área dA . Assim, para o caso de uma partícula espalhada ($n=1$) :

$$I(\theta) = f(\theta)^2 = \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (1.5.3)$$

$f(\theta)$ é a amplitude de espalhamento e é uma quantidade característica de espalhamento da teoria quântica. Se $f(\theta)$ é conhecida, o espalhamento é completamente determinado e a seção reta total para o espalhamento será :

$$\bar{\sigma} = \int |f(\theta)|^2 d\Omega = 2\pi \int_0^\pi f(\theta)^2 \sin\theta d\theta \quad (1.5.4)$$

Regra de Ouro de Fermi. Na representação ondulatória do elétron sua função de onda em presença de um centro espalhador $V(r)$ pode ser representada pela equação (1.5.2). A probabilidade deste elétron ser espalhado no estado $\phi_{k'}$, por unidade de tempo, é dada por :

$$P_{k'k} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \phi_{k'} | V(r) | \psi_k \rangle \right|^2 D(E_0) \quad (1.5.5)$$

onde o termo elevado ao quadrado \bar{e} a amplitude de espalhamento da transiçãõ de k para k' e $D(E_0)$ \bar{e} a densidade de estados na energia E_0 na qual as partículas podem ser espalhadas. A soluçãõ \bar{e} obtida resolvendo-se a equaçãõ de Schrödinger para a partícula no campo do potencial espalhador e se obtêm :

$$\Psi_k = \Phi_k + \sum_n \frac{\langle \Phi_n | V | \Psi_k \rangle}{E_k - E_n} \Phi_n \quad (1.5.6)$$

que, como se vê, não \bar{e} uma soluçãõ explícita. Posteriormente, métodos aproximativos como os chamados 1ª e 2ª Aproximações de Born serão apresentados para espalhamentos que levam em consideraçãõ um certo comportamento predominante que especifica o fenômeno.

1.5.1 - Resistividade Residual de Metais

O tratamento teórico do espalhamento dado aos metais difere do tratamento teórico dado às partículas livres. Pelo menos três considerações devem ser abordadas; são elas:

1 - O potencial do metal \bar{e} periódico e não-uniforme e, assim, elétrons são melhor representados por funções de onda de Bloch do que por funções de ondas planas não moduladas (caso da representação de uma partícula livre). Esta modificação na representação do elétron advém do fato dos ions nos metais produzirem seus próprios potenciais periódicos e, além disso, o espalhamento devido as impurezas advém da diferença de potencial entre elas e os ions do metal. Acrescenta-se, ainda, a contribuiçãõ do efeito da blindagem produzido pelos elétrons de conduçãõ.

Quando os elétrons estão representados em estados de Bloch, uma das formas de tratamento teórico para se obter informações do metal em estudo \bar{e} decompor a função de onda dos elé-

trons de condução em componentes do momento angular e tratar o espalhamento em termos destas componentes. Os elétrons nesta representação possuem funções de onda diferentes um dos outros, pois as componentes do momento angular variam em proporções diversas de uma região para outra na superfície de Fermi. Desta forma tem-se que supor que o tempo de relaxação τ varia na superfície de Fermi e, por isso, passa-se a chamá-lo de tempo de relaxação 'anisotrópico'. O termo 'anisotrópico' refere-se a distribuição de valores de τ sobre a superfície de Fermi e não à dependência angular da probabilidade de espalhamento no espaço real.

2 - A contribuição de um elétron à corrente elétrica no metal depende muito do ângulo em que é espalhado. Quando um elétron é espalhado em ângulos com direções bem próximas ao seu estado original, tem-se pequenos efeitos na corrente elétrica, enquanto que ao ser espalhado em ângulos grandes o efeito é mais significativo. Assim, é necessário pesos diferentes para diferentes ângulos de espalhamento.

A corrente elétrica em uma certa direção depende da soma das componentes da velocidade dos elétrons naquela direção. A contribuição de um elétron para a corrente é proporcional à variação da componente da velocidade naquela direção; isto é :

$$\Delta \vec{j} \propto (\vec{v}_x' - \vec{v}_x) \quad (1.5.1.1)$$

onde se supõe uma corrente \vec{j} na direção-x e \vec{v}_x e \vec{v}_x' as velocidades do elétron antes e após o espalhamento, respectivamente. Se os elétrons fossem elétrons livres (de vetor de onda \vec{k}_x e \vec{k}_x' antes e após o espalhamento, respectivamente) teriam direções de

vetor de onda na mesma direção das velocidades correspondentes, desta forma :

$$\Delta \vec{j} \propto (\vec{k}'_x - \vec{k}_x) \quad (1.5.1.2)$$

Para um elétron movendo-se na direção-x, a variação do vetor- k é :

$$|\Delta \vec{k}_x| = k_F(1 - \cos\theta) \quad (1.5.1.3)$$

como pode ser visto na figura 1.5.1.1 ; θ é o ângulo entre \vec{k} e \vec{k}'

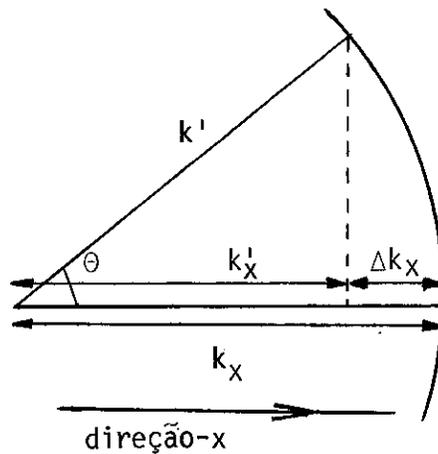


Fig. 1.5.1.1 - Variação da componente do vetor \vec{k} na direção-x

Pode-se mostrar, através de uma média apropriada sob todas as direções em uma superfície de Fermi esférica e, com uma probabilidade de transição $P(\theta)$ de \vec{k} para \vec{k}' que dependa somente de θ , que o tempo de relaxação τ em todos os pontos desta superfície pode ser obtido através de :

$$1/\tau = \int P(\theta) (1 - \cos\theta) dS \quad (1.5.1.4)$$

que pode ainda ser expresso em termos da seção reta diferencial de espalhamento substituindo : $P(\theta) = \bar{v} (d\sigma/d\Omega)$. Desta forma τ é agora um tempo de relaxação de transporte ou mais especificamente um tempo de relaxação para a condutividade elétrica. Acres

cente-se que sem o fator $(1-\cos\theta)$ em (1.5.1.4) obtem-se a probabilidade de todos os estados-k serem espalhados para os estados-k' ou seja, obtem-se uma medida do tempo de vida inverso do estado-k. No caso em que se pode garantir que o espalhamento no espaço real é bem isotrópico, desprezar $(1-\cos\theta)$ em (1.5.1.4) não introduz erros muito relevantes no cálculo de τ . Se acaso for de interesse espalhamentos em ângulos pequenos (caso do espalhamento de elétrons por fonons à baixa temperatura) o fator $(1-\cos\theta)$ torna-se muito importante neste cálculo.

3 - Os elétrons formam um gás de elétrons degenerados, cujas propriedades são limitadas ao princípio de exclusão de Pauli, onde os espalhamentos destas partículas recaem em estados finais sempre desocupados.

Os estados finais desocupados próximo ao nível de Fermi têm um intervalo limitado em energia e variam nas proximidades de (kT/E_F) , onde se vê uma dependência com a temperatura, porém $P(\theta)$ é independente de T. Esta aparente contróversia se explica do seguinte modo: os estados finais próximos do nível de Fermi são diminuídos em número pelo princípio de exclusão de Pauli de forma que varia com a temperatura, mas esta variação é compensada, pois a taxa na qual os elétrons são espalhados para os estados iniciais é também correspondentemente reduzida, de forma que o efeito do espalhamento para fora e para dentro dos estados-k de interesse é tal que o efeito do princípio de exclusão de Pauli é anulado. Assim, garantindo-se que os eventos de espalhamentos não dependem da temperatura, a resistividade que surge deles é independente de T.

Em princípio, e na prática, já se pode detalhar o cálculo da resistividade elétrica em termos das estruturas de bandas corretas, porém, neste trabalho, parece ser mais conveniente calcular e estimar o valor da resistividade primariamente com relação aos problemas de espalhamentos. Conseqüentemente, trata-se a dinâmica dos elétrons em termos de aproximações simples. Frequentemente esta aproximação será a aproximação do elétron livre, não porque seja a melhor aproximação que possa ser feita, mas porque ela permite cálculos diretos com boa estimativa. Neste capítulo, será usada a fórmula simples de Drude dada pela equação (1.2.7) (em termos do seu inverso $\rho = 1/\sigma$) para calcular-se a resistividade.

Quando uma impureza é introduzida em um metal, varia-se o potencial local e torna-se um centro espalhador. Para estudar a resistividade elétrica deve-se conhecer esta modificação, que pode ser inferida do conhecimento prévio dos metais da impureza e da matriz, como veremos a seguir.

Impurezas que diferem em valência da matriz (Impurezas Heterovalentes) — Quando uma impureza é introduzida em um metal e esta difere em valência deste metal, ela ioniza os átomos vizinhos e atrai para si uma carga de blindagem apropriada. Assim, se Z é a diferença de valência entre a impureza e a matriz, o potencial de espalhamento torna-se:

$$V(r) = - \left(\frac{Ze^2}{r} \right) \exp(-\alpha r) \quad (1.5.1.5)$$

onde e é a carga eletrônica elementar e $1/\alpha$ o raio de blindagem (a grosso modo, o raio efetivo do centro espalhador); α depen-

de somente das propriedades do metal da matriz e pode ser estimado da densidade de elétrons de blindagem dada pela banda de condução da matriz. Foi visto anteriormente que uma partícula espalhada por um centro espalhador de potencial $V(r)$ recaía numa solução não explícita, equação (1.5.6). Assumindo o elétron como uma partícula livre de massa m , número de onda k e carga e , pode-se calcular a probabilidade de espalhamento por unidade de tempo em um certo ângulo sólido, Ω , na direção do feixe de elétrons que irá ser espalhado. Após o cálculo desta probabilidade podemos escrever a seção reta diferencial, $d\sigma$, para este espalhamento. A expressão encontrada para $d\sigma$ pode ainda ser escrita fazendo-se uso da chamada Primeira Aproximação de Born que consiste substituir ψ_k por ϕ_k (função de onda da partícula na ausência do centro espalhador) no elemento de matriz da equação (1.5.6), que na realidade significa tomar o primeiro termo e desprezar os restantes. Utilizando-se do fato de $V(r)$ ser esfericamente simétrico, encontra-se a seguinte expressão para seção reta diferencial do espalhamento:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{(K^2 + \alpha^2)^2} \quad (1.5.1.6)$$

onde K , chamado de vetor de espalhamento, é um vetor fixo e igual a $k' - k$.

O tempo de relaxação (por átomo de impureza), levando-se em consideração os efeitos dos diferentes ângulos de espalhamento, é dado por:

$$\frac{1}{\tau} = v_F \int \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} (1 - \cos\theta) d\Omega \quad (1.5.1.7)$$

com $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$. Usando a expressão de Drude para a resistividade devido a n_{imp} átomos de impureza por unidade de volume, tem-se

$$\Delta\rho_0 = \frac{m v_F}{n e^2} n_{\text{imp}} \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2} \right)^2 \frac{2\pi(1-\cos\theta)}{(K^2 + \alpha^2)} \sin\theta d\theta \quad (1.5.1.8)$$

Desta expressão vê-se que, como o integrando é independente de Z , o incremento na resistividade para um dado número de átomos de impurezas (digamos 1%) é proporcional a Z^2 ; isto é, ao quadrado da diferença de valência entre a impureza e o metal da matriz. Esta expressão é conhecida como a Lei de Linde para a resistividade elétrica. Os valores calculados para metais nobres e para os elementos Zn, Ga, Ge e As por esta relação são valores bem aproximados. Na realidade, os valores das resistividades calculados através de (1.5.1.8) são mais altos que os encontrados experimentalmente, isto advém, em parte, do uso feito da primeira aproximação de Born.

O potencial (1.5.1.5) não pode ser usado quando as impurezas têm a mesma valência do metal da matriz, nem é satisfatório quando as impurezas são metais de transição. A seguir aborda-se estes dois tipos de sistema.

Impurezas com a mesma valência do metal da matriz (Impurezas Homovalentes) — O modelo de potencial quando tem-se impurezas homovalentes é o poço de potencial quadrado. Os argumentos que levam a este modelo são bem complexos e para não fugir do objetivo deste capítulo não se entrará em muitos detalhes. Os argumentos estão baseados no cálculo da energia E_0 na qual as funções de onda dos elétrons de condução com $k=0$ satisfazem as condições de contorno nos limites da célula atômica de um ion do metal da matriz. Este cálculo é semelhante ao cálculo da estrutura de banda e a célula atômica real, por simplicidade, é substituída por uma esfera equivalente de raio r_0 . Um cálculo similar é feito para determinar a energia E_0 para o ion da impureza. Em pri

meira aproximação, o espalhamento dos elétrons de condução pelas impurezas na matriz metálica é o mesmo que sofrem os elétrons livres quando deparam com um poço de potencial quadrado de raio r_0 e altura $|E-E_0| = V_0$. O espalhamento sofrido por uma partícula livre foi tratado anteriormente e chegou-se a expressão (1.5.1.18). Neste caso $V(r) = V_0$; substituindo V_0 nesta expressão, obtem-se:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^2 \left\{ \frac{V_0}{K} \int_0^{r_0} r \sin(Kr) dr \right\}^2 \quad (1.5.1.9)$$

Resolvendo a integral:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \left[\frac{2m V_0}{\hbar^2 K^3} (\sin(r_0 K) - r_0 K \cos(r_0 K)) \right]^2 \quad (1.5.1.10)$$

Integrando esta expressão obtem-se a seção reta efetiva para a resistividade elétrica:

$$\sigma_{ef} = \left(\frac{2mV_0}{\hbar^2}\right)^2 \int_0^\pi \left\{ \frac{\sin(r_0 K) - r_0 K \cos(r_0 K)}{K^3} \right\}^2 (1 - \cos\theta) 2\pi \sin\theta d\theta \quad (1.5.1.11)$$

onde se multiplicou pelo peso $(1 - \cos\theta)$ para levar em consideração os diferentes ângulos de espalhamento. Fazendo-se uso de um novo parâmetro que chamaremos de $x = r_0 K = 2k_0 r_0 \sin(\theta/2)$ a equação acima toma a forma:

$$\sigma_{ef} = \pi r_0^2 \left(\frac{V_0}{E_F}\right)^2 \int_0^{x_0} \frac{(\sen x - x \cos x)^2}{x^3} dx \quad (1.5.1.12)$$

onde $E_F = (\hbar^2 k_0^2)/(2m)$ e $x_0 = 2k_0 r_0$. A integral depende do valor de x_0 ; por exemplo para um metal monovalente, tem-se:

$$\sigma_{ef} \approx 0,86 \pi r_0^2 \left(\frac{V_0}{E_F}\right)^2 \quad (1.5.1.13)$$

e para metais de transição :

$$\sigma_{ef} \approx \pi r_0^2 \left(\frac{V_0}{E_F}\right)^2 \quad (1.5.1.14)$$

Impurezas de metais de transição ——— O comporta-

mento característico de impurezas de metais de transição advém do fato destes possuírem a camada-d incompleta. Isto chama a atenção para estudar-se o espalhamento através do movimento orbital dos elétrons e sugere que para entender melhor o espalhamento deve-se considerar os estados de momento angular orbital dos elétrons. Até este ponto os espalhamentos foram estudados supondo-se que um feixe de partículas livres com trajetória paralela, incidia nos centros espalhadores. Agora, o feixe de partículas incidirá radialmente no alvo e cada uma destas partículas terá um momento angular específico em torno do centro espalhador. Seja l ($l = 0, 1, 2, \dots$) o número quântico do momento angular que caracteriza o estado de momento angular definido para as partículas que correspondem aos estados s, p, d, ... Nesta análise assume-se que:

i- A energia total da partícula deve se conservar antes e após o espalhamento.

ii- O momento angular total, representado por $h l$, deve ser também conservado, pois está se supondo um campo de forças centrais.

iii- No estado estacionário o número de partículas que incide no centro espalhador é o mesmo após o espalhamento.

Com estas três suposições a função de onda espalhada $\Psi_l(r)$ deve ser semelhante a $\Psi_l(r)$ das partículas incidentes. Na realidade, estas duas funções podem apenas diferir em fase. Desta forma, espera-se que:

$$\Psi_l(r) = \exp(-2i\delta_l) \Psi_l(r) \quad (1.5.1.15)$$

onde o fator de $-2\delta_l$ é o deslocamento de fase que é depen -

dente de l e da energia E , tal que o número de partículas incidentes, que é proporcional a $\Psi_l \Psi_l^*$, é o mesmo que o número de partículas que sai do alvo, que é proporcional a $\Psi_l \Psi_l^*$, em qualquer valor dado de \vec{r} .

Nesta formulação a influência do potencial espalhador é inteiramente expressa em termos do deslocamento de fase δ_l para cada componente do momento angular. Para chegar-se a esta conclusão se explora a simetria esférica inerente ao problema.

Para aplicar esta análise ao problema dos elétrons representados por pacotes de ondas (em primeira aproximação, uma função de onda plana), expressa-se a onda plana em termos das componentes do momento angular em torno do centro espalhador. O efeito do espalhamento potencial é derivado em termos dos deslocamentos de fase $\delta_0, \delta_1, \delta_2, \dots$ correspondentes às componentes do momento angular $l = 0, 1, 2, \dots$. O argumento detalhado deste cálculo envolve a solução da equação de Schrödinger para elétrons no campo de potencial com condições de contorno apropriadas, mas este cálculo é extenso (3). Se estes elétrons têm energia E e número de onda \vec{k} e sofrem deslocamentos de fase $\delta_l(E)$, a seção reta total de espalhamento é:

$$\sigma_{\text{total}}(E) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2 \delta_l(E) \quad (1.5.1.16)$$

Assim, pode-se calcular a seção reta efetiva para o espalhamento aplicada a resistividade elétrica incluindo-se o peso $(1-\cos\theta)$:

$$\sigma_{\text{ef}}(E) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l l \sin^2(\delta_{l-1}(E) - \delta_l(E)) \quad (1.5.1.17)$$

Desta forma, conhecendo-se o deslocamento de fase apropriado a um dado potencial, calcula-se o espalhamento sem estar limitado à aproximação de Born.

Quando uma impureza \bar{e} é introduzida em um metal, o nível de Fermi do metal da matriz fica imutável no processo. Isto significa que, se um excesso de elétrons \bar{e} é introduzido por átomo de impureza (Z pode ser + ou -) o potencial deve criar um número apropriado de estados abaixo do nível de Fermi para acomodar estes elétrons. Para condições de contorno esférico de estados estacionários de um dado momento angular, encontra-se que o deslocamento de fase δ_l cresce de zero até π , quando k varia de zero a k_0 (número de onda de Fermi) e um estado- l adicional aparece abaixo de k_0 . Inversamente, se a deslocamento de fase diminui de 0 a $-\pi$ quando k varia de zero a k_0 , desaparece um estado-abaixo de k_0 . Assim, o deslocamento de fase está relacionada ao número de estados disponíveis abaixo do nível de Fermi do metal. Quando se adiciona um estado- l àqueles abaixo de k_0 , surgem $(2l+1)$ estados de momento angular independentes e cada um deles pode acomodar dois elétrons de spin opostos. A cada estado adicional, soma-se $2(2l+1)$ estados eletrônicos àqueles abaixo de k_0 . Desta forma, o número de estados abaixo do nível de Fermi cresce a medida que δ_l cresce. Se acaso, um grande número de impurezas, n_{imp} , atua independentemente no metal, cada impureza terá um efeito similar nos estados de energia; o que implica que, quando $n_{imp} \delta_l = m \pi$, cresce o número de estados abaixo do nível de Fermi de $2(2l+1)$. O número de valores permitidos a δ_l no qual novos estados são introduzidos será $\delta_l = (m \pi) / n_{imp}$ ($m = 1, 2, \dots$) e o número correspondente de novos estados por átomo de impureza será $(2(2l+1)m) / n_{imp}$. Supondo que a impureza tem Z elétrons a mais que os átomos do metal da matriz, tal que cada impureza introduza Z elétrons adicionais, o número de novos estados por im

pureza abaixo do nível de Fermi será:

$$Z = \frac{2(2l+1)m}{n_{\text{imp}}} \quad (1.5.1.18)$$

Substituindo o valor de m em função de δ nesta expressão, tem-se :
 $Z = \frac{2}{\pi}(2l+1)\delta_l$. Genericamente, se mais de um deslocamento de fase \bar{e} é envolvido, tem-se:

$$Z = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1)\delta_l \quad (1.5.1.19)$$

que \bar{e} é a chamada Regra da Soma de Friedel.

Um bom exemplo físico \bar{e} é o representado pela introdução das impurezas de metal de transição-3d (Ni,Co,Fe,Mn,Cr,etc.) em Al ou Cu. O espalhamento \bar{e} é causado principalmente pelos buracos nas camadas-d da impureza, não existentes nos ions da matriz metálica. O deslocamento de fase δ_2 é o único significativo. Então, como Z muda de -1 do níquel para -2 do cobalto e assim sucessivamente, o deslocamento de fase δ_2 deve, de acordo com a regra de Friedel, crescer em magnitude através da série até que a camada-d fique vazia. A temperaturas muito baixas, usando-se as equações (1.5.1.17) e (1.5.1.19) pode-se calcular a resistividade devido a n_{imp} :

$$\Delta\rho_0 = \frac{m V_F}{e^2} (n_{\text{imp}}/n) \sigma_{\text{ef}} = \frac{m V_F}{e^2} \frac{2\pi}{25 k_0^2} \text{sen}^2\left(\frac{Z\pi}{10}\right) \quad (1.5.1.20)$$

Isto implica que, no exemplo, quando analisamos a resistividade produzida por esta série de metais de transição no Al temos um acréscimo na resistividade que chega a um máximo quando $\frac{Z\pi}{10} = \pm \frac{\pi}{2}$ isto é, quando $Z=-5$, correspondendo ao elemento Cr; o que é verificado experimentalmente como pode ser visto na figura 1.5.1.2. Embora os valores difiram as vezes dos valores experimentais a Regra de Soma de Friedel e o uso do deslocamento de fase dão uma boa imagem semi-quantitativa do fenômeno.

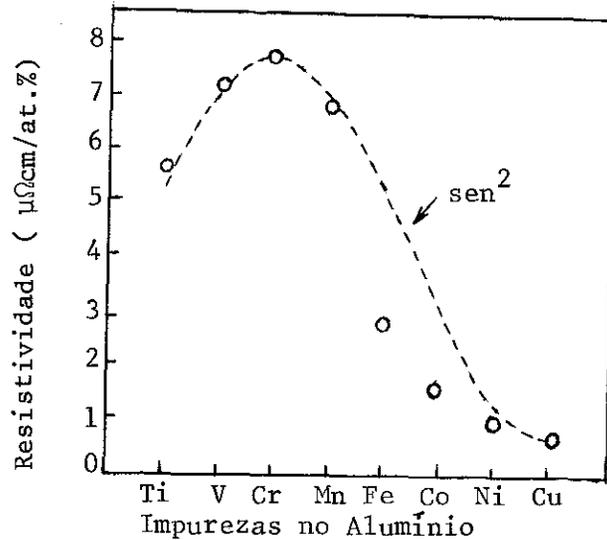


Fig 1.5.1.2 - Resistividade Residual de Metais de Transição no Alumínio

1.5.2 - Espalhamento Por Vibrações da Rede

Quando uma rede vibra surge uma variação periódica na sua densidade e em consequência no seu potencial. Esta variação é somada às periodicidades fundamentais que caracterizam o reticulado quando visto estaticamente. As vibrações introduzem perturbações que induzem transições nos estados-k dos elétrons, fazendo com que eles sejam espalhados.

Quando um elétron move-se através de uma rede que encontra-se vibrando, ele pode absorver ou emitir quanta de energia vibracional. As interações mais frequentes entre um elétron de vetor de onda \vec{k} e energia E_k e uma vibração de vetor de onda \vec{q} e frequência ω são as que envolvem fonons simples. Neste tipo de processo, se o elétron faz uma transição para um estado k' de energia $E_{k'}$, o balanço de energia é:

$$E_{k'} - E_k = \pm \hbar\omega$$

O sinal positivo e negativo no segundo membro desta equação in-

dica absorção (acrêscimo de energia do elétron) e emissão (decrêscimo de energia do elétron) respectivamente. Outra condição a ser observada é a seguinte :

$$\vec{k}' - \vec{K} = \vec{q} + \vec{G}$$

onde \vec{G} é um vetor da rede recíproca que caracteriza a rede estática em consideração.

Quando $\vec{G} = 0$, a onda da rede vibrante estabelece uma variação direta no potencial do metal que modula a função de onda do elétron. Este tipo de processo é chamado de Processo Normal. Quando $\vec{G} \neq 0$, significa que a rede periódica estática está produzindo uma onda com um vetor de onda \vec{G} que interage com o elétron fazendo com que ele sofra uma reflexão de Bragg. Este processo é conhecido como Processo Umklapp. Nestes processos \vec{q} pode ser nulo ou não. No caso de $\vec{q} = 0$ temos um espalhamento direto do elétron com a "onda G" da rede estacionária. No caso de $\vec{q} \neq 0$ além da interação do elétron com \vec{G} (reflexão de Bragg), o elétron interage também com a vibração da rede. Ressalte-se que, tanto \vec{q} , quanto \vec{G} , não afetam a magnitude da velocidade do elétron, pois esta é muito grande comparada àquelas provenientes da vibração da rede e da onda estática associada a \vec{G} .

A análise quantitativa e geométrica dos dois processos (normal e umklapp) fornecem boas informações a respeito do comportamento da resistividade. A análise geométrica é feita estudando-se os vetores de onda na superfície de Fermi e em sua zona de Brillouin. Nos processos Normais vê-se que, quanto menor for \vec{q} , menor será o ângulo em que o elétron será espalhado e em consequência menor o efeito na resistividade. Nos processos Um-

klapp a análise geométrica estabelece um valor mínimo para o vetor \vec{q} (\vec{q}_{\min}) para que este processo ocorra. Os efeitos causados à corrente pelos processos umklapp são bem maiores que os provenientes de processos normais, pois os ângulos de espalhamento dos primeiros são bem maiores do que destes últimos. Em consequência, os processos umklapp provocam uma maior alteração na resistividade do que os processos normais. \vec{q}_{\min} , por exemplo, reverte totalmente o sentido do movimento do elétron em relação ao sentido da corrente.

Para uma superfície de Fermi esférica (caso dos elétrons-livres) os processos umklapp começam a desaparecer à baixa temperatura, pois o número de fonons excitados com frequência ω_c que pode participar de tais processos é proporcional a $1/(\exp(\hbar\omega_c/kT) - 1)$ que tende a zero à medida que T diminui. Usualmente a superfície de Fermi não é esférica e assume, muitas vezes, uma forma distorcida desta forma. Estas distorções usualmente reduzem o valor de \vec{q}_{\min} .

Se a superfície de Fermi é assim distorcida, a distinção entre processos umklapp e normais é obscurecida e sem utilidade. A velocidade de vibração da rede é muito importante na análise de espalhamentos, pois é ω_c (não \vec{q}_c) que determina a energia do fonon ($\hbar\omega_c$) e em consequência o número de tais fonons que são termicamente excitados a cada temperatura em particular.

Em suma, deve-se conhecer a geometria da superfície de Fermi no espaço-k e a velocidade v_c associada a vibração da rede para se determinar a probabilidade de excitação de fonons para ocorrer processos umklapp em qualquer direção particular. A energia de fonons de vetor de onda \vec{q}_c e velocidade \vec{v}_c é $v_c q_c$ e suas probabilidades de excitação são proporcionais a:

$\exp(-\hbar v_c q_c / kT)$. O mínimo valor de $v_c q_c$ determina, assim, quais processos umklapp persistem   baixa temperatura; esta condi o envolve, tanto as propriedades do elétron no metal (através da forma da superfície de Fermi), como as propriedades elásticas do metal (através das velocidades).

Dependência da Resistividade com a Temperatura. —

A geometria dos processos de espalhamento   uma condi o necessária mas não suficiente para o estudo da resistividade elétrica. A probabilidade de espalhamento   determinada com a adi o dos elementos de matriz, $\langle k' | \Delta V | k \rangle$; onde ΔV   a diferença entre o potencial da rede não perturbada e o potencial da rede vibrando. A energia dos fonons produzidos pela vibra o da rede depende essencialmente da temperatura em que o metal se encontra. A magnitude das energias dos fonons podem ser avaliadas em termos de sólido de Debye com temperatura característica Θ_D . O valor de Θ_D   determinado através de medidas de calor específico e em geral se encontra no intervalo de 100 a 400 K e indica a grosso modo o máximo de energia que os fonons podem transportar. Em seguida, analisa-se o comportamento da resistividade acima, abaixo e em torno de Θ_D

(i) - Metais Puros a Temperaturas Acima de Θ_D .

Quando $T > \Theta_D$ a geometria dos processos de espalhamento não depende de T , pois a maioria dos fonons tem o valor máximo possível da magnitude de seu vetor de onda. Nestas condi es, o modelo de Einstein para os sólidos   cabível, pois, nestas temperaturas os átomos vibram independentemente uns dos outros em torno de suas posi es m dias na rede. Supõe-se que um átomo qualquer desloca-se de sua posi o no eixo de coordenada x, y, z

para uma posição descrita pelas coordenadas X,Y,Z com relação a sua posição média na vibração. Desta forma, o potencial em qualquer ponto (x,y,z) passa a ser :

$$V (x-X, y-Y, z-Z) \quad (1.5.2.3)$$

onde se considerou desprezível qualquer redistribuição dos elétrons de condução. A variação no potencial devido ao momento do átomo é:

$$\begin{aligned} V &= V (x-X, y-Y, z-Z) - V (x, y, z) \\ &\approx -X \frac{\partial V}{\partial x} - Y \frac{\partial V}{\partial y} - Z \frac{\partial V}{\partial z} \end{aligned} \quad (1.5.2.4)$$

Assim o quadrado dos elementos de matriz será:

$$V_{kk'}^2 = \left| \int \Psi_{k'}^* \text{grad}(V) \Psi_k d\tau \right|^2 \bar{X}^2 \quad (1.5.2.5)$$

onde tomou-se o valor médio do quadrado do deslocamento, pois o interesse deste cálculo recai sobre o valor médio do espalhamento em um tempo longo. Os termos cruzados têm média zero, pois o movimento não é correlacionado nas três direções e $\bar{X}^2 = \bar{Y}^2 = \bar{Z}^2$ no sólido de Debye. Vê-se de (1.5.2.5) que a probabilidade de espalhamento depende da média quadrática da amplitude de vibração da rede (\bar{X}^2). Neste modelo clássico o teorema da equipartição da energia pode ser empregado e considerando o átomo como um oscilador harmônico simples de massa M e frequência ω , o deslocamento quadrático médio à temperatura T será:

$$\frac{1}{2} M \omega^2 \bar{X}^2 = \frac{1}{2} k_B T \quad (1.5.2.6)$$

Em termos da temperatura de Debye (a temperatura característica da rede) $\hbar \omega = k_B \Theta_D$, e assim:

$$\bar{X}^2 = \frac{\hbar^2 T}{k_B \Theta_D^2 M} \quad (1.5.2.7)$$

e em conseqüência :

$$\rho \propto \frac{T}{M \Theta_D^2} \quad (1.5.2.8)$$

mostrando dependência linear da resistividade em relação a T para valores de $T > \Theta_D$.

Seja a o espaçamento interatômico e supondo-se que a seção reta transversal de espalhamento $\bar{\sigma}$ é aproximadamente a seção reta do ion, σ_{ion} , e assumindo que a amplitude de vibração é metade do espaçamento interatômico (apenas para se ter uma idéia da magnitude do espalhamento), a amplitude média A do movimento do ion num plano é dado por (1) :

$$\bar{A}^2 = \frac{2 \hbar^2 T}{kM\Theta_D^2} \quad (1.5.2.9)$$

de forma que a seção reta de espalhamento σ_{ef} deve ser reduzida por um fator $(2A/a)^2$, isto é:

$$\sigma_{ef} = \frac{4\bar{A}}{a^2} \sigma_{ion} = \frac{8 \hbar^2 T \sigma_{ion}}{kM \Theta_D^2 a^2} \quad (1.5.2.10)$$

Se existem N de tais centros espalhadores por unidade de volume, o livre caminho médio λ será: $\lambda = 1/(N \sigma_{ef})$ e o tempo de relaxação τ associado a λ , dado por $\tau = \lambda/v_F$, onde v_F é a velocidade no nível de Fermi, torna-se:

$$\tau = \frac{kM\Theta_D^2 a^2}{8\hbar^2 T \sigma_{ion} N v_F} \quad (1.5.2.11)$$

usando a fórmula de Drude para estimar o valor da resistividade obtem-se:

$$\rho = \frac{8\hbar^2 v_F}{e^2 k_B \Theta_D} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right) \left(\frac{m}{M}\right) \left(\frac{N}{n}\right) \left(\frac{\sigma_{ion}}{a^2}\right) \quad (1.5.2.12)$$

Os valores encontrados através desta equação para metais monovalentes aproxima-se bem dos valores encontrados experimentalmente.

(ii) - Metais a Temperaturas Abaixo de θ_D ($T < \theta_D$)

O resultado clássico extraído em (i) onde se usou o teorema da equipartição da energia não é mais válido quando $T < \theta_D$. O resultado quântico para a média do quadrado da amplitude de uma onda de vetor de onda \vec{q} e frequência ω_q é:

$$|\bar{A}_q|^2 = \frac{1}{M\omega_q^2} \frac{\hbar \omega_q}{\exp(\hbar\omega_q/kT) - 1} \quad (1.5.2.13)$$

indicando que a amplitude, a uma dada temperatura, varia com a frequência da onda. Quando analisa-se o número de modos disponíveis em uma dada frequência ω_q (que varia a baixas frequências com o seu quadrado, ω^2) conclui-se que os fonons de importância são aqueles nos quais $\hbar\omega_q \approx kT$. Desta forma vê-se que a medida que se diminui a temperatura os valores de ω_q ficam cada vez menores até eliminar-se totalmente o intervalo de vibrações termicamente excitadas. Isto significa que os valores dos vetores de onda \vec{q} associados à vibração vão desaparecendo quando T vai diminuindo. Em termos da teoria de espalhamento, isto significa que, para processos normais em uma superfície de Fermi esférica, o ângulo de espalhamento máximo fica cada vez menor a medida que a temperatura diminui. Se acaso assume-se um modelo de um sólido de Debye, então o máximo valor permitido para \vec{q} pela zona de Brillouin é: $q_{\max} = v \omega_{\max}$ onde $\hbar\omega_{\max} = k\theta_D$. Para temperaturas $T < \theta_D$ o máximo do valor de q que pode ser excitado é $q_T = v\omega_T$. Assim:

$$\frac{q_T}{q_{\max}} = \frac{\omega}{\omega_{\max}} = \frac{T}{\theta_D} \quad (1.5.2.14)$$

Para Processos Normais o máximo do ângulo de espalhamento (mostrado na figura 1.5.2.1) é dado por:

$$\text{sen}(\theta/2) = \frac{q_T}{2k_F} = \frac{q_{\max}}{2k_F} \left(\frac{T}{\theta_D}\right) \quad (1.5.2.15)$$

A expressão acima escrita em termos do fator $(1-\cos\theta)$ toma a forma:

$$(1-\cos\theta) = 2 \operatorname{sen}^2(\theta/2) = 2 \left(\frac{q_{\max}}{2k_F}\right)^2 \left(\frac{T}{Q_D}\right)^2 \quad (1.5.2.16)$$

Este fator implica que espalhamentos em ângulos pequenos têm pouco efeito na resistividade elétrica, porque tal espalhamento raramente muda o momento do elétron. Da expressão acima, vê-se que o fator de espalhamento varia com T^2 . Além disto, o número de fo

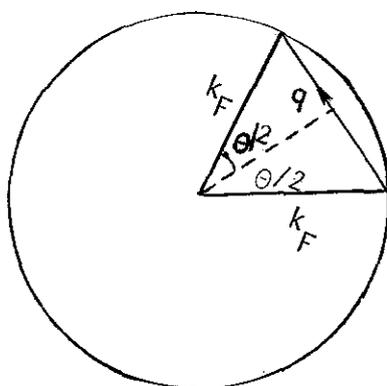


Fig. 1.5.2.1 - Ângulo Máximo de Espalhamento para Processos Normais

nons disponíveis para produzir espalhamento decresce. O decréscimo total do número de fonons comporta-se com T^3 , mas como nesta discussão interessa somente os fonons que podem interagir com elétrons de tal forma que atinjam apenas pontos na superfície de Fermi, o número de tais fonons diminui a sua variação de T^3 para T^2 . Em outras palavras, os extremos dos vetores- q ao interagir com os vetores- k dos elétrons recaem, com esta restrição, em uma superfície bidimensional do espaço- k . Outra contribuição surge do elemento de matriz dando um fator T suplementar. Estas três contribuições (T^2, T^2, T) fazem com que obtenha-se um comportamento em T^5 que é algumas vezes referido como a "Lei T^5 ". Este comportamento é encontrado experimentalmente em metais alcalinos com excessão do Na que varia com T^6 a baixa temperatura e do K

que chega a variar em T^9 nas proximidades de 2 K. Note-se porém, que seu fundamento teórico não possui bases sólidas, pois assume-se nestes cálculos que processos umklapp são desprezíveis, que os fonons encontram-se em equilíbrio e que a superfície de Fermi é esférica. Processos umklapp, surpreendentemente, podem persistir em metais alcalinos à baixas temperaturas devido a anisotropia elástica destes metais. O número de processos Umklapp depende, tanto do comportamento elástico do metal como da superfície de Fermi. Para um dado modo de vibração esse número decresce exponencialmente com a queda de temperatura através de : $\exp(-\hbar v_c q_c / kT)$, mas tais termos devem ser integrados em todas as regiões acessíveis da superfície de Fermi e desta forma a dependência com a temperatura torna-se muito complexa. Daí, acontecer espalhamento que varia bem mais rapidamente do que T^5 .

(iii) Metais à Temperatura nas Proximidades de Θ_D .

O cálculo da resistividade de metais puros, como visto, envolve o conhecimento dos detalhes da superfície de Fermi e das propriedades vibracionais do metal. Este cálculo torna-se muito complexo; há, no entanto, uma fórmula de interpolação muito usual, a chamada função de Bloch-Gruneisen, que é usada para representar a dependência da resistividade de um metal ideal puro em todas as faixas de temperatura e é dado por:

$$\rho = \frac{C}{M\Theta_D} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{z^5}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} dz \quad (1.5.2.17)$$

onde M é o peso atômico e C uma constante. Esta função a temperaturas $T > \Theta_D$ diz que ρ é proporcional a T e a $T < \Theta_D$ diz que ρ é proporcional a T^5 . Embora não seja deduzida com argumentos teóricos muito firmes, seu uso tem sido feito de forma representati-

va na extrapolação ou interpolação de dados experimentais da resistividade elétrica.

1.5.3.- Espalhamento Devido a Ions Magnéticos

Nas seções precedentes não considerou-se o estado magnético dos elétrons de condução. Se os ions responsáveis pelos espalhamentos têm um caráter magnético, o estado magnético dos elétrons torna-se importante. O estado magnético de um metal surge, basicamente, das interações dos elétrons de condução entre si e dos ions magnéticos entre si e dos ions magnéticos com os elétrons de condução. Os espalhamentos dos elétrons pelas impurezas podem se dar por colisões elásticas ou inelásticas.

Nos Espalhamentos Elásticos as interações podem ser divididas em duas partes. Uma parte independente do spin do elétron e representada por um potencial $V(\vec{r})$ como em um poço de potencial Coulombiano blindado e centrado no ion magnético. Outra parte dependente da interação direta do elétron com o ion cujo Hamiltoniano é representado por $-J(\vec{r}) \vec{\sigma} \cdot \vec{S}$, onde r é a separação entre o ion e o elétron; $\vec{\sigma}$ o spin do elétron; \vec{S} o vetor de spin do ion e $J(\vec{r})$ o parâmetro de troca que tem um alcance similar ao raio do ion e tem valor apreciável somente onde as funções de onda dos elétrons d e f têm amplitudes significativas. Quando J é positivo o acoplamento é dito ferromagnético e quando negativo o acoplamento é dito antiferromagnético.

Como exemplo destas interações, tomaremos o caso em que $\vec{\sigma} = +1$ (elétron com spin para cima) e a interação de troca é $-m_s J(\vec{r})$ onde m_s é o número quântico magnético do estado em que se encontra o ion. Neste caso o potencial total será:

$$V(\vec{r}) = m_s J(\vec{r}) \quad (1.5.3.1)$$

Nas colisões elásticas os elétrons de spin para cima são espalhados sem alterar suas energias e sem ocorrer mudança de spin. Sob estas condições o espalhamento é tratado como um espalhamento não-magnético cujas informações são retiradas dos elementos de matriz do potencial apropriado.

Se ψ_k e $\psi_{k'}$ são as funções de onda dos elétrons de condução antes e após o espalhamento a probabilidade de espalhamento é proporcional a :

$$\left| \int \psi_{k'}^* (V(\vec{r}) - m_s J(\vec{r})) \psi_k d^3\vec{r} \right|^2 \quad (1.5.3.2)$$

Se as funções de onda $\psi_{k'}$ e ψ_k são funções de onda plana as duas integrais são as transformadas de Fourier de $V(\vec{r})$ e $J(\vec{r})$, denotando-as por \bar{V} e \bar{J} , o espalhamento elástico é, então, proporcional a:

$$\bar{V}^2 + m_s^2 \bar{J}^2 - 2m_s \bar{J} \bar{V} \quad (1.5.3.3)$$

Os elétrons de spin para baixo, por sua vez, sofrem a influência de um potencial análogo ao potencial que atua nos elétrons de spin para cima. Sendo este agora escrito da forma:

$$V(\vec{r}) + m_s J(\vec{r}) \quad (1.5.3.4)$$

e por analogia tem-se que o espalhamento elástico para este tipo de spin é proporcional a:

$$\bar{V}^2 + m_s^2 \bar{J}^2 - 2m_s \bar{J} \bar{V} \quad (1.5.3.5)$$

Das expressões (1.5.3.3) e (1.5.3.5) duas informações podem ser extraídas: (1) - a seção reta para o espalhamento elástico depende de m_s e de J , i.e., do estado magnético do íon; (2) - a seção reta de espalhamento é diferente para elétrons de spin para cima e para elétrons de spin para baixo.

Nos Espalhamentos Inelásticos as impurezas magnéticas podem induzir transições em que os spins dos elétrons com $\vec{\sigma} = +1$, por exemplo, passam para o estado $\vec{\sigma} = -1$ e vice-versa; a componente de spin na direção-z (do elétron) muda de $\pm 1/2$ para $\mp 1/2$ i.e., varia de ∓ 1 . O número quântico do ion m_s que mede a componente do spin do ion, \vec{S} , na direção-z deve mudar para compensar as mudanças magnéticas do elétron de tal forma que, a componente -z seja constante. Assim, $m_s = \pm 1$; com a energia do ion dada por $-m_s g \mu_B H$, sua energia muda para um valor mais alto quando $m_s = -1$ e para um valor mais baixo quando $m_s = +1$. A mudança na energia do ion é então:

$$\Delta E_{ion} = \mp \mu_B g H \quad (1.5.3.6)$$

Analisando-se as transições inelásticas conclui-se que elétrons com spin para cima têm sempre suas energias acrescidas, enquanto que elétrons com spin para baixo têm sempre suas energias decrescidas. A probabilidade de transição dos processos inelásticos é tal que para o caso de mudança de spin do elétron de $+1/2$ para $-1/2$ e do spin do ion de m_s para m_s+1 é dado por:

$$J ((S-m_s)(S+m_s+1))^{1/2} \quad (1.5.3.7)$$

e para o caso de mudança de spin do elétron de $-1/2$ para $+1/2$ e do spin do ion de m_s para m_s-1 é dado por:

$$J ((S-m_s+1)(S+m_s))^{1/2} \quad (1.5.3.8)$$

que, como se vê, são diferentes para cada caso. O fato destes processos terem elementos de matriz diferentes e com isso terem probabilidades diferentes de espalhamento é importante no chamado efeito Kondo que veremos a seguir.

Efeito Kondo — O efeito Kondo é o fenômeno proveniente de impurezas magnéticas que, quando dissolvidas em uma matriz de um metal não-magnético, formam o que se chama, usualmente de "Momento Localizado", como por exemplo, átomos de ferro dissolvidos em uma matriz de cobre. A resistividade elétrica de tais ligas diluídas (concentrações de pequenas partes por milhão são sempre suficientes para mostrar este efeito) à baixa temperatura, decresce com o aumento da temperatura; devido aos espalhamentos dos elétrons pelos fonons, à temperaturas mais altas, a resistividade começa a crescer rapidamente resultando um mínimo como pode ser visto na figura 1.5.3.1 para o exemplo acima com 0,057 at.%Fe .

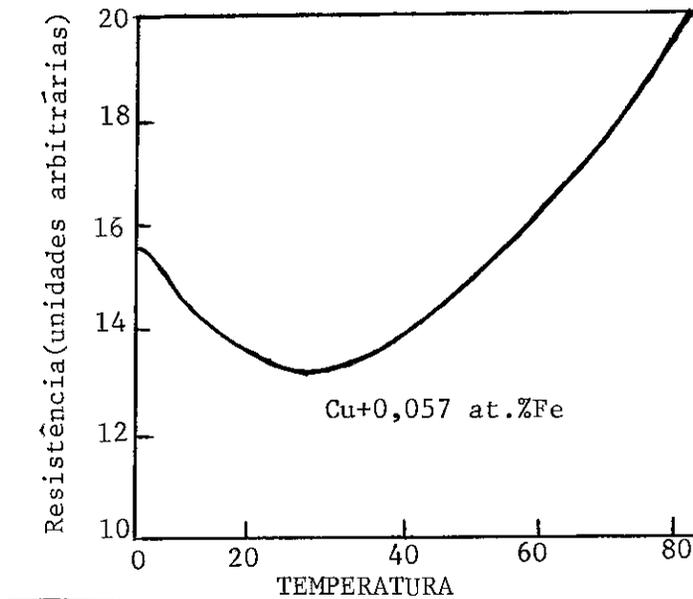


Fig.1.5.3.1 - Resistividade versus temperatura da liga de Cu+0,0057at%Fe. A profundidade deste mínimo ($\Delta\rho = \rho_{T=0} - \rho_{\min}$) é proporcional à concentração de impurezas, tal como o valor de ρ_{\min} . Desta forma $\frac{\Delta\rho}{\rho_{\min}}$ é independente da concentração. Além disso, a temperatura onde ocorre o mínimo é insensível à concentração de impurezas. Estas duas características, segundo Kondo, sugerem que o efeito surge dos íons isolados que estão em estado paramagnético. As diferenças

tes orientações do momento do ion são essencialmente degeneradas na ausência de um campo magnético aplicado.

Kondo assumiu que a interação entre um elétron de condução e o ion é uma interação de troca isotrópica s-d do tipo: $H = -J \vec{\sigma} \cdot \vec{S}$, discutida anteriormente. Para descrever este fenômeno, Kondo considerou processos de espalhamento de segunda ordem onde aparece a dependência da temperatura no espalhamento dos elétrons pelas impurezas magnéticas. Kondo utilizou-se da segunda aproximação de Born. Nesta aproximação assume-se que a função de onda do estado inicial do elétron $\psi_k(\vec{r})$ é uma função de onda perturbada pelo potencial $V(\vec{r})$ tomado em primeira ordem em V . Fazendo-se $\psi_k = \phi_k$ no elemento de matriz do lado direito de (1.5.2) obtêm-se

$$\psi_k = \phi_k + \sum \frac{V_{nk} \phi_n}{E_k - E_n} \quad (1.5.3.9)$$

onde $V_{nk} = \langle \phi_n | V | \phi_k \rangle$. Fazendo-se o cálculo do quadrado do elemento de matriz $\langle \phi_{k'} | V | \psi_k \rangle$, com ψ_k descrito na expressão (1.5.3.9), obtêm-se:

$$= |V_{k'k}|^2 + (V_{k'k} \sum \frac{V_{k'n} V_{nk}}{E_k - E_n} + \text{conjugado complexo}) + \text{termos de ordem superiores.} \quad (1.5.3.10)$$

Para tornar mais evidente a estrutura do termo de segunda ordem faz-se agora a reindexação dos estados k, k' e n por a, b e c , respectivamente. Substituindo este resultado na expressão (1.5.5) vê-se que a probabilidade é proporcional a:

$$P_{a \rightarrow b} \cong \frac{2\pi}{\hbar} (V_{ab} V_{ba} + \sum_{c \neq a} \frac{V_{ab} V_{bc} V_{ca}}{E_a - E_c} + \text{conjugado complexo}) \quad (1.5.3.11)$$

onde a é o estado inicial, b o estado final e c o estado intermediário. Isto é, o elétron primeiramente é espalhado num estado intermediário c , enquanto que a impureza faz uma transição para um estado intermediário próprio. No segundo estágio a impureza retor

na ao seu estado original e o elétron de condução é espalhado para o estado final c. Assume-se as energias E_a e E_b (dos estados a e b) como sendo as mesmas, enquanto que a energia do estado c pode ser diferente. A impureza no estado intermediário pode acarretar uma mudança no spin do elétron de condução ao mesmo tempo que muda seu spin conservando a componente-z do spin total. No último estágio a impureza volta ao seu estado inicial e o elétron de condução retoma a direção inicial de spin. Vê-se que a dependência da temperatura nos espalhamentos ocorre somente em processos onde ocorre estas mudanças de spin. Em processos que envolvem mudanças de spin há sempre dois processos de espalhamento que devem ser tomados conjuntamente. Um, em que o elétron é espalhado para o seu estado intermediário e em seguida espalhado para o seu estado final e outro, em que o elétron é espalhado para o estado final enquanto um outro elétron é espalhado para um estado vacante recém-criado. No primeiro destes processos a componente-z do spin da impureza é acrescida de 1 enquanto que no segundo decresce de 1. Esta diferença é de importância crucial no cálculo das probabilidades de transição como vimos anteriormente. O cálculo da probabilidade total dos dois processos que ocorrem conjuntamente resulta em um termo $C \ln T$, onde C envolve um fator J^3 ; de forma que quando J for negativo, C também o será. Finalmente, quando todos os termos são substituídos na expressão do cálculo da resistividade, obtêm-se:

$$\rho_0 = \rho_0 - \rho_k \ln T \quad (1.5.3.12)$$

que é a resistividade devido a impureza magnética quando assume -se J negativo. Isto explica o porque de quando a temperatura cresce a resistividade primeiro decresce para depois crescer quan

do os espalhamentos devido a fonons tornarem-se importantes. Estes dois tipos de espalhamento \bar{e} que fazem surgir o m \bar{i} nimo na resistividade do tipo mostrado na figura 1.5.3.1.

Resistividade Elétrica em Metais Ferromagnéticos.

Espalhamento Devido \bar{a} Desordem de Spin — As primeiras excitações magnéticas de baixas energias a serem excitadas são as ondas de spin ou magnons. Em temperaturas mais altas onde se dispõe de mais energia pode-se visualizar excitações de uma única partícula. Nestas excitações, os ions, individualmente, têm suas orientações magnéticas perturbadas pelas flutuações térmicas. No estado ferromagnético, os momentos magnéticos da maioria dos ions estão orientados na direção do campo interno, mas uma flutuação térmica pode fazer com que um ion, em particular, reverta sua direção de momento magnético, fazendo com que exista em um estado ferromagnético uma minoria de ions com spin com direção invertida. O número de tais ions depende da temperatura em que se encontram. Se despreza-se o espalhamento devido a fonons, um elétron de condução propaga-se em um potencial associado aos ions magnéticos direcionado predominantemente ao longo da direção do campo interno, mas interrompido aleatoriamente por ions cujos momentos estão revertidos. O elétron em sua trajetória ao encontrar tais ions com spin invertidos, sofre uma mudança na interação de troca e \bar{e} espalhado, fazendo com que surja resistividade elétrica. O efeito do espalhamento dependerá do grau da desordem magnética no cristal. A desordem aumenta conforme o aumento de temperatura. Acima do ponto de Curie, no estado paramagnético, a aleatoriedade na direção de spin completa-se e, com isto, os espalhamentos tornan-se independentes da temperatura.

Os elétrons podem ser espalhados elasticamente (com μ

dança de spin) ou inelasticamente (sem mudança de spin). No caso de espalhamento inelástico a componente do spin do ion deve mudar para compensar a mudança de spin do elétron. A probabilidade de espalhamento para espalhamentos inelásticos $\bar{\sigma}$, desta forma, relacionada ao quadrado do elemento de matriz para um processo no qual a componente do spin do ion muda de uma unidade. De acordo com as expressões encontradas anteriormente, o espalhamento $\bar{\sigma}$ é proporcional a $J^2(S-m_S)(S+m_S+1)$ ou a $J^2(S-m_S+1)(S+m_S)$ dependendo se m_S cresce ou decresce de uma unidade. Aqui S é o spin do ion e m_S é a sua componente na direção do campo.

A taxa de espalhamento para um único ion depende do seu valor de m_S e o espalhamento total $\bar{\sigma}$ é dado pela soma sob todos os ions, dependendo, assim, da média de m_S , que depende por sua vez da temperatura. Quando a temperatura está acima do ponto de Curie $\bar{m}_S = 0$ e, desta forma, o espalhamento passa a ser proporcional a $J^2S(S+1)$.

No caso de espalhamento elástico pode-se estimar a ordem de grandeza da resistividade devido à desordem de spin, em primeira aproximação, assumindo que nesta região paramagnética cada ion pode ser representado por um poço de potencial quadrado de raio r_0 e profundidade J . A seção reta de espalhamento, analogamente a expressão (1.5.1.14), é dada por:

$$\sigma_{ef} \approx \frac{\pi r_0^2 J^2}{E_F^2} \quad (1.5.3.13)$$

onde E_F é a energia de Fermi dos elétrons de condução. Se existem N ions no sólido, o livre caminho médio por unidade de volume do metal devido ao espalhamento de tais N ions desordenados é:

$$\lambda = \frac{4}{N \sigma_{ef}} = \frac{4E_F^2}{\pi r_0^2 J^2 N} \quad (1.5.3.14)$$

e o correspondente tempo de relaxação será:

$$\tau = \lambda / v_F = \frac{4E_F^2}{N \pi r_0^2 J^2 v_F} \quad (1.5.3.15)$$

onde v_F é a velocidade no nível de Fermi. Substituindo na expressão da resistividade (fórmula de Drude), obtêm-se:

$$\rho_{dis} = \frac{m}{ne^2 \tau} = \frac{m v_F N \pi r_0^2 J^2}{4ne^2 E_F^2} \quad (1.5.3.16)$$

onde n é o número de elétrons de condução por unidade de volume. Para o níquel onde $r_0 = 1,4 \text{ \AA}$ e $J/E_F = 0,1$, encontra-se o valor de $\tau \approx 7 \times 10^{-14} \text{ s}$. Assim, para $n = 0,5N$, $\rho_{dis} \approx 1 \mu\Omega\text{cm}$ o que está na ordem de grandeza da resistividade do níquel a temperatura ambiente.

Espalhamento causado por ondas de spin em um material

ferromagnético — Uma onda de spin é uma excitação de baixa energia onde o spin total do sólido é reduzido. Esta redução é distribuída sob todos os spins. Os vetores de spin precessam em torno da direção-z tal que suas componentes nesta direção são reduzidas. A fase de precessão varia periodicamente no espaço e no tempo tal que os planos de mesma fase propagam-se como uma onda.

Caracterizemos a onda de spin por uma frequência ω e um vetor de onda \vec{q} . Num sólido ferromagnético, a energia ($\hbar\omega$) da onda de spin é proporcional ao quadrado do número de onda q , pelo menos para valores pequenos de q . A relação de dispersão para um material ferromagnético pode ser escrita como:

$$E = \hbar\omega = Dq^2 \quad (1.5.3.17)$$

onde D é o coeficiente de rigidez da onda de spin.

As excitações das ondas de spin quando estão quantizadas são chamadas de magnons. Para um sistema de N átomos, cada um

com spin S , os valores permitidos para o número quântico do spin total são: $NS, NS-1, NS-2, \dots$. Se n_q magnons de número de onda q são excitados, o número quântico de spin total é então:

$$NS - \sum_q n_q \quad (1.5.3.18)$$

Desta forma quando um magnon é criado o número total de spin decresce de uma unidade e quando é destruído o número total de spin cresce de uma unidade. A energia magnética de um sólido é mais baixa quando todos os spins estão alinhados e cresce quando o número de magnons cresce. Os magnons obedecem a estatística de Bose-Einstein e são, de certa forma, semelhantes aos fônons, exceto que possuem, como vimos, relações de dispersão diferentes.

Se um elétron de vetor de onda \vec{k} e energia E_k interage com um magnon de vetor de onda \vec{q} e energia $\hbar\omega$, ele é espalhado para um novo estado k' de energia $E_{k'}$, tal que:

$$\begin{aligned} \vec{k}' &= \vec{k} + \vec{q} \\ E_{k'} &= E_k + \hbar\omega \end{aligned} \quad (1.5.3.19)$$

que são as mesmas equações da interação elétron-fonon. A diferença reside no fato de que, neste caso, o elétron sofre uma mudança de spin quando um magnon é emitido ou absorvido.

Metais ferromagnéticos podem ser descritos através de dois modelos. Um, no qual os portadores magnéticos são considerados como localizados no sítio dos íons com os elétrons de condução a formar um "gás" em torno deles; modelo este que é mais apropriado para metais terra raras onde o magnetismo surge da camada-f incompleta. Em um outro modelo os portadores magnéticos são um grupo de elétrons itinerantes (os elétrons-d, digamos) que não

estão associados, primariamente, com o processo de condução dos elétrons o qual é associado a um grupo mais móvel de elétrons itineraentes, os elétrons-s. Este modelo é apropriado para descrever metais de transição tais como o níquel ou o ferro. Veremos a seguir o comportamento da resistividade para ambos os modelos.

Resistividade Elétrica no Modelo Localizado — A resistividade elétrica devido ao espalhamento pelas ondas de spin são tem um valor mais importante à baixa temperatura onde a resistividade causada pelos magnons predomina sobre a resistividade causada pelos fonons. Analogamente à discussão do espalhamento dos elétrons por fonons, reconhece-se que o número de magnons de vetor de onda menor ou igual a \vec{q} que pode interagir com os elétrons é igual ao número que pode interagir do extremo do vetor \vec{k} do elétron à outras regiões na superfície de Fermi. Isto é, proporcional a uma área de aproximadamente πq^2 da superfície de Fermi. Os magnons excitados à estas temperaturas são de energias baixas e possuem valores pequenos de \vec{q} . Estes magnons provocam espalhamentos em ângulos pequenos nos elétrons de forma a provocarem apenas pequenos efeitos na resistividade elétrica. O espalhamento efetivo devido a espalhamentos em ângulos pequenos, como demonstrado para o caso dos fonons, varia com q^2 (ver 1.5.2.16). Desta forma o espalhamento por onda de spin varia com q^4 à baixas temperaturas.

Como vimos acima, $\omega \propto q^2$ para as ondas de spin. Assim, a resistividade à baixas temperaturas varia com ω^2 e como a frequência mais elevada, excitada à temperatura T , é dada por $\hbar\omega \approx kT$, vê-se que a resistividade devido ao espalhamento por magnons varia com T^2 à baixas temperaturas.

Resistividade Elétrica no Modelo Itinerante — No mo

delo itinerante os espalhamentos são causados pela interação dos elétrons de condução (elétrons-s) com o grupo de elétrons itinerantes responsável pelo magnetismo do metal (elétrons-d), que por não serem, neste modelo, localizados são governados pela estatística de Fermi-Dirac. Assim, os elétrons que estão próximos ao nível de Fermi são os que podem ser espalhados e como a energia que eles podem receber da colisão com os elétrons-s é somente da ordem de kT , os elétrons-d que podem ser envolvidos no processo de espalhamento devem ficar num intervalo de kT do nível de Fermi. Da mesma forma, deve haver um estado vazio no qual o elétron possa ser espalhado, que pelas mesmas razões deve ficar num intervalo de kT do nível de Fermi. A probabilidade de se encontrar a baixas temperaturas um estado-d desocupado no intervalo de kT do nível de Fermi é proporcional a $N_d(E_F) kT$ onde $N_d(E_F)$ é a densidade de estados-d no nível de Fermi; a probabilidade de se encontrar um estado ocupado no nível de Fermi no intervalo de kT é, da mesma forma, proporcional a $N_d(E_F) kT$. Assim, a probabilidade total de espalhamento que envolvem os elétrons-d é, a baixa temperatura, proporcional a $(N_d(E_F) kT)^2$. Baixa temperatura significa neste contexto, $kT \ll E_F^d$, onde E_F^d é a energia de Fermi dos elétrons-d medidos no limite da banda. A dependência em T^2 que surge nesta expressão é uma consequência direta do Princípio de Pauli e assim da estatística de Fermi-Dirac. Desta forma, de acordo com o modelo de elétrons itinerantes a probabilidade de espalhamento devido a magnons é proporcional a T^2 . O efeito sobre a resistividade depende da natureza do processo e é neste ponto que a mudança de spin torna-se importante. Num metal ferromagnético,

descrito em termos de elétrons itinerantes, existe duas estruturas eletrônicas de bandas distintas; uma, correspondentes aos spins para cima e outra, correspondente aos spins para baixo. Como o espalhamento causado por um magnon muda o spin do elétron, o processo de espalhamento leva o elétron não somente às regiões próximas do nível de Fermi mas também às superfícies bem diferentes que mudam acentuadamente sua contribuição para condutividade elétrica. Sob estas circunstâncias, neste modelo, a resistividade também variará às baixas temperaturas com T^2 .

Espalhamentos por Flutuações de Spin. — Num metal ferromagnético acima do ponto de Curie persistem flutuações de spin que são resíduos do estado ferromagnético. Estas flutuações podem ser vistas como extensas regiões no metal nas quais os elétrons-d estão todos polarizados. Estas regiões mudam e a polarização decai em uma região e aparece espontaneamente em outras. Espalhamentos dos elétrons de condução deste tipo ocorre no Ni logo acima de T_C e também no Pd às baixas temperaturas. O Pd, embora não seja um metal ferromagnético como o Ni, é como se o seu ponto de Curie estivesse logo acima de 0 K. Daí, apresentar um comportamento, às baixas temperaturas, de um metal ferromagnético logo acima de seu ponto de Curie. À baixa temperatura os possíveis espalhamentos dos elétrons-s pelos elétrons-d é limitado pelo Princípio de Pauli. Desta forma, pelas mesmas razões já apresentadas, tal espalhamento varia com T^2 . As flutuações nos metais aproximadamente ferromagnéticos (como o Pd) são chamadas de Paramagnons.

Apresentaremos nesta seção uma discussão sumária e qualitativa dos espalhamentos de elétrons por flutuações de spin. Es

te mecanismo é importante, pois é um dos poucos que provocam o decréscimo da resistividade com o aumento de T . Consideremos, primeiramente, dois ions, cada um com spin \vec{S} a uma distância l um do outro, que espalha um feixe de elétrons de condução representado por uma onda plana de comprimento de onda λ . Se $\lambda \ll l$, tal que um elétron de condução seja espalhado primeiramente por um ion e depois pelo outro independentemente, o espalhamento total devido aos dois ions é duas vezes ao provocado por um único ion ($-J \vec{S} \cdot \vec{\sigma}$) e assim é proporcional a $2J^2 S^2$ (assumindo \vec{S} paralelo a $\vec{\sigma}$). Se $\lambda \gg l$, tal que os dois ions apareçam como um único centro espalhador para o elétron incidente e se os spins dos ions estão correlacionados tal que ambos tenham a mesma orientação (paralelos ao spin do elétron), o spin combinado do centro espalhador é $2S$ e a probabilidade do espalhamento do elétron de condução é proporcional a $(2JS)^2 = 4J^2 S^2$. Assim, sob estas condições, embora idênticos, o espalhamento dos centros correlacionados é duas vezes maior que o espalhamento dos centros não-correlacionados. Genericamente, se há n centros espalhadores o espalhamento é proporcional a n^2 quando os centros espalhadores estiverem altamente correlacionados e proporcional a n quando não-correlacionados.

Seja l a dimensão linear das flutuações de longo alcance em metais ferromagnéticos logo acima do ponto de Curie ou de um metal aproximadamente ferromagnético como o Pd. Quando a temperatura cresce o comprimento de correlação l decresce como também decresce o tempo que estas flutuações persistem. Finalmente, quando toda a correlação desaparecer devido à agitação térmica, os spins-d estarão aleatoriamente orientados tal que o comprimento de correlação passa a ser a média das distâncias entre os e-

elétrons-d. Se existem n_d de tais elétrons por unidade de volume a separação \bar{e} da ordem de $1/n_d^3$. Além do mais, se estes elétrons formam um gás de elétrons degenerados esta separação média \bar{e} a proximadamente o comprimento de onda de Fermi dos elétrons dado por $\lambda_d = (2\pi)/k_F^d$. Assim, a alta temperatura $z \approx \lambda_d$ e a dependência total em z \bar{e} esquematizada na figura 1.5.3.2.

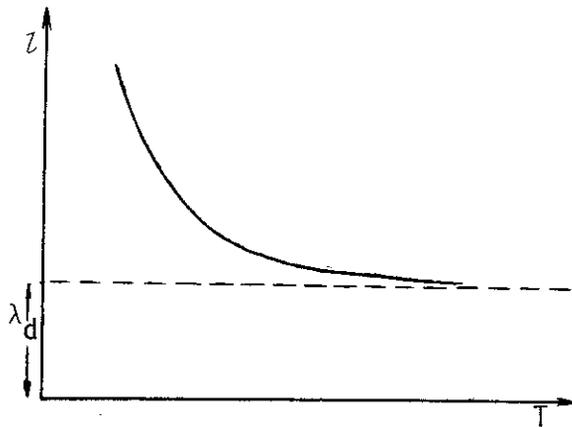


FIG.1.5.3.2 - Esquema do comprimento coerente das flutuações de spin em função da temperatura.

As consequências destes efeitos para os espalhamentos dos elétrons em metais aproximadamente magnéticos são as seguintes. Se o comprimento de onda do elétron de condução dado por $\lambda_s = (2\pi)/k_F^s$ \bar{e} menor do que o dos elétrons-d (que são os portadores de carga) o aumento de espalhamento devido aos spins torna-se impossível. A condição $\lambda_s > z$, que vimos acima, não pode ser satisfeita, pois o mínimo valor de z \bar{e} λ_d . Nesta caso a resistividade crescerá monotonicamente de zero ao limite de desordem de spin. Por razões gerais relacionadas à estatística de Fermi, a resistividade estará crescendo, primeiramente com T^2 , até saturar como esboçado na figura 1.5.3.3.

Se $\lambda_s > \lambda_d$, quando z diminui de seu valor mais alto à baixa temperatura até o seu valor limite λ_d , existe agora uma re

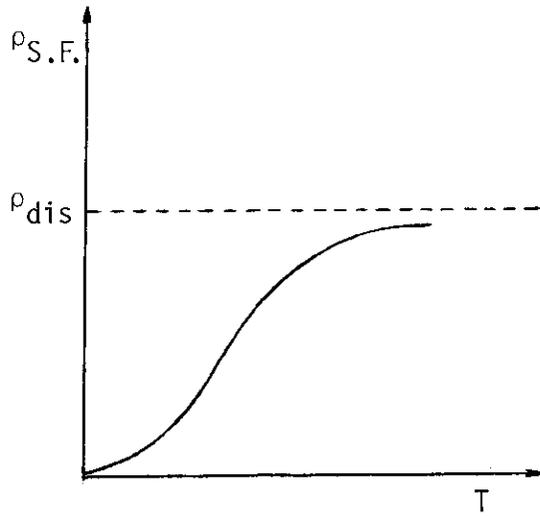


Fig. 1.5.3.3 - Resistividade devido ao espalhamento por flutuações de spin quando $\lambda_s < \lambda_d$, i.e. $k_s > k_d$.

gião de temperatura na qual $\lambda_s > \lambda$ (ver fig.1.5.3.4 (a)) e então é possível ter um aumento do espalhamento dos elétrons de condução porque a região de spins altamente correlacionados pode atuar como fortes centros espalhadores. Assim, a resistividade passa por um máximo antes de declinar ao seu valor assintótico correspondente ao limite de desordem de spin (ver fig.1.5.3.4 (b)).

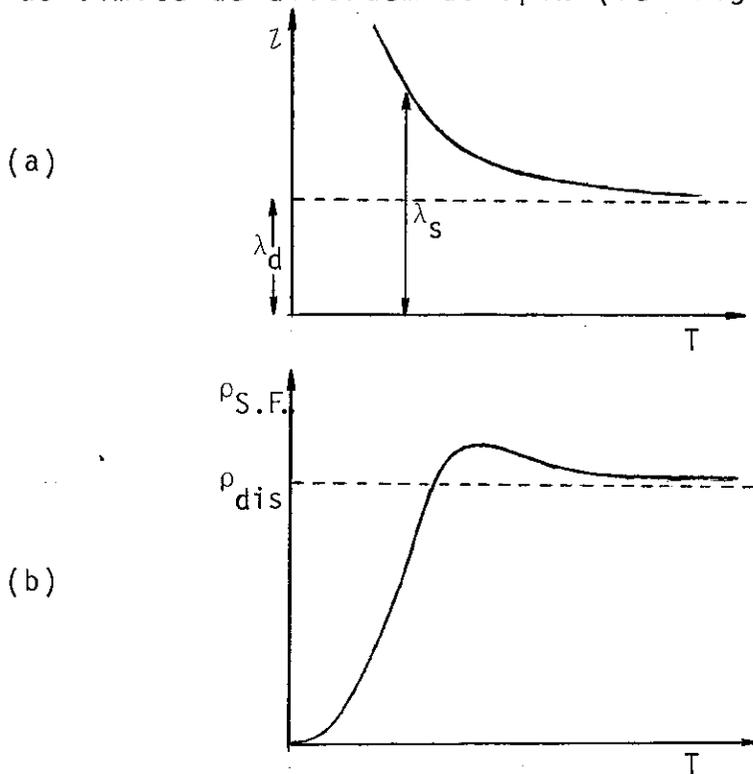


Fig. 1.5.3.4 - (a) Comprimento coerente em função de T . (b) ρ quando $\lambda_s > \lambda_d$

Até agora analisou-se o espalhamento devido as flutuações de spin em metais puros. Quando este espalhamento aparece, por exemplo, em metais de transição, algumas diferenças são observadas. Se a impureza é por si própria fortemente magnética e tende a aumentar a susceptibilidade magnética do metal da matriz, também poderá aumentar fortemente o espalhamento dos elétrons de condução pelas flutuações de spin. Contudo, neste caso, as flutuações de spin têm variação local e são intensas nas vizinhanças dos ions da impureza. Um bom exemplo deste comportamento é o encontrado quando adiciona-se pequenas quantidades de Ni em Pd. Quando isto ocorre o coeficiente do termo em T^2 na resistividade elétrica à baixa temperatura cresce rapidamente; por exemplo, dois átomos por cento de Ni em uma matriz de Pd aumenta o coeficiente de T^2 de cem vezes. Efeitos semelhantes, porém menos drásticos, ocorrem em ligas de PtNi. Acrescente-se ainda, que esta idéia de flutuações de spin localizadas tem sido usada com êxito para descrever espalhamentos de pequenas quantidades de metais de transição dissolvido em matriz de metal de não-transição; por exemplo, CuFe ou AuFe que apresentam comportamento Kondo.

C A P Í T U L O 2

COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

2.1 - RESISTIVIDADE ELÉTRICA DE LIGAS METÁLICAS

2.1.1 - Ligas diluídas

De uma maneira geral diz-se que uma liga encontra-se em regime diluído, quando não se ultrapassa 1% de impurezas na sua composição. Este critério depende da valência e da diferença de massa entre a matriz e a concentração de impureza. À baixas temperaturas, no regime diluído de ligas, os fonons praticamente desaparecem e o espalhamento é devido as impurezas.

Resistividade Residual — Chama-se de resistividade residual de ligas, ρ_0 , a resistividade resultante dos espalhamentos à baixa temperatura ocasionados pelas impurezas, como mencionado acima, somado à resistividade devido às imperfeições elásticas, defeitos da rede, vacâncias, deslocamentos, etc. No regime diluído as impurezas provocam espalhamentos independentes entre si, produzindo um espalhamento total que é proporcional ao número de centros espalhadores, ou seja, proporcional à concentração. Desta forma, espera-se que a resistividade varie linearmente com a concentração.

Regra de Matthiessen — Observações experimentais de A. Matthiessen sugeriram que a resistividade de ligas seguia, em boa aproximação, a seguinte regra:

$$\rho_{\text{liga}} = \rho_0 + \rho_{\text{metal puro}}(T) \quad (2.1.1.1)$$

onde ρ_0 é a resistividade residual e $\rho_{\text{metal puro}}(T)$ é a resistividade do material da matriz à temperatura T. Esta relação implica que

ρ_0 (resistividade independente da temperatura) está efetivamente em série com $\rho_{\text{metal puro}}(T)$ (resistividade dependente da temperatura devido, por exemplo, ao aparecimento de fonons, $\rho_{\text{fonons}}(T)$)

A regra de Matthiessen pode ainda ser aplicada a outras combinações de mecanismo de espalhamentos, por exemplo, espalhamentos do tipo elétron-elétron e fonons, elétron-elétron e impureza, etc. Para um material ferromagnético verifica-se que um termo a mais deve ser adicionado do lado direito da equação (2.1.1.1), o termo relacionado à desordem de spin, $\rho_{\text{mag}}(T)$, resultando:

$$\rho_{\text{liga}} = \rho_0 + \rho_{\text{fonons}}(T) + \rho_{\text{mag}}(T) \quad (2.1.1.2)$$

Na figura 2.1.1.1 ilustra-se um caso genérico do comportamento da resistividade de um material ferromagnético em função da temperatura.

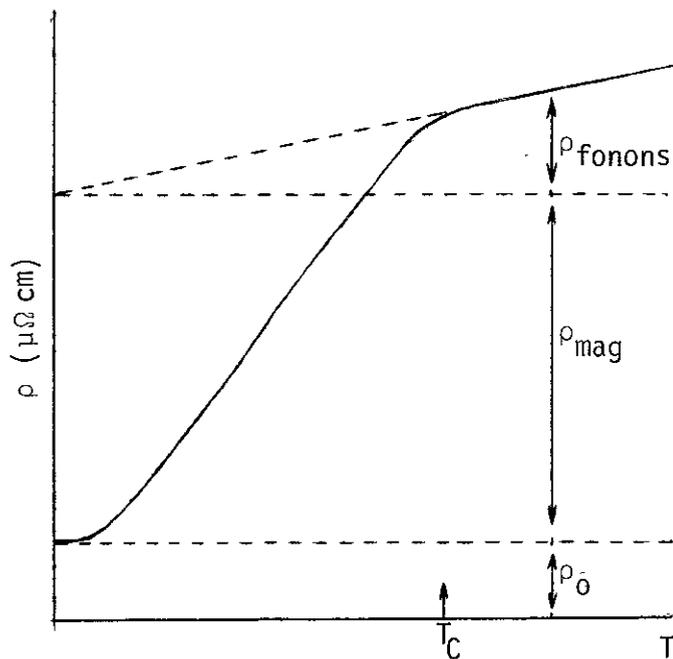


Fig. 2.1.1.1 - Resistividade versus temperatura de um material ferromagnético.

Como dito, a regra de Matthiessen é apenas uma primeira aproximação. Modelos alternativos que levam em consideração a forma da superfície de Fermi conseguem uma descrição mais detalhada do comportamento da resistividade, tal como o que veremos a seguir:

Desvios da Regra de Matthiessen — Até o presente momento considerou-se que o tempo de relaxação é único e uniforme na superfície de Fermi. Na realidade, os elétrons têm função de onda diferentes (por exemplo do tipo -s, -p, -d, etc) e assim são espalhados diferentemente um dos outros. Além disso, a geometria de espalhamento pode ser diferente nas diversas regiões da superfície de Fermi. Em consequência, teremos uma distribuição do tempo de relaxação $\tau(k)$ na superfície de Fermi. Verifica-se que esta distribuição muda quando diferentes mecanismos de espalhamento estão atuando e a regra de Mathiessen passa não ter validade. Para se ter uma idéia de uma situação mais complexa apresentaremos o modelo de duas-bandas. Seja A e B dois grupos de elétrons de diferentes propriedades que estão sujeitos a dois tipos de espalhamento que chamaremos de 1 e 2 tal que obedecem a regra de Matthiessen, isto é, dentro de cada grupo os espalhamentos são aditivos. Seja ρ_A e ρ_B as resistividades para o grupo A e B, respectivamente. Ambas serão, pela definição, composta por duas componentes em série devidos aos espalhamentos 1 e 2 e assim:

$$\rho_A = \rho_{A1} + \rho_{A2} \quad (2.1.1.3)$$

$$\rho_B = \rho_{B1} + \rho_{B2} \quad (2.1.1.4)$$

A condutividade total será então:

$$\sigma = \sigma_A + \sigma_B = \frac{1}{\rho_A} + \frac{1}{\rho_B} \quad (2.1.1.5)$$

Substituindo (2.1.1.3) e (2.1.1.4) na equação acima e arranjando de forma a destacarmos os termos do espalhamento devido a cada um dos mecanismos, isto é, $\rho_i = (\rho_{A_i} \rho_{B_i}) / (\rho_{A_i} + \rho_{B_i})$ para $i = 1$ e 2 . teremos:

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + \frac{(\rho_{A1} \rho_{B2} - \rho_{A2} \rho_{B1})^2}{(\rho_{A1} + \rho_{B1})(\rho_{A2} + \rho_{B2})(\rho_{A1} + \rho_{B1} + \rho_{A2} + \rho_{B2})} \quad (2.1.1.6)$$

O terceiro termo da equação acima representa o fator de desvio da regra de Matthiessen; isto é de $\rho = \rho_1 + \rho_2$. Este termo é essencialmente positivo e somente se anula quando $(\rho_{A1}/\rho_{B1}) = (\rho_{A2}/\rho_{B2})$, ou seja, quando a razão entre as condutividades dos dois grupos não é alterada pelos mecanismos de espalhamento.

2.1.2 - Ligas Concentradas

Ligas desordenadas — Uma liga desordenada pode ser considerada como uma estrutura periódica ordenada cujo o potencial é a média dos potenciais dos átomos que a compõe. Suponhamos uma liga de fração x de átomos A e $(1-x)$ de átomos B. Seja V_A o potencial associado aos átomos A e V_B o potencial associado aos átomos B, então o potencial da liga será:

$$V_{\text{liga}} = xV_A + (1-x)V_B \quad (2.1.2.1)$$

A baixa temperatura, por exemplo, o potencial que causa o espalhamento dos elétrons pelos átomos A, é a diferença entre o potencial V_A e o potencial médio da liga, que resulta:

$$\Delta V_A = V_A - V_{\text{liga}} = (1-x)(V_A - V_B) \quad (2.1.2.2)$$

Analogamente, espalhamentos causados pelos átomos B será:

$$\Delta V_B = V_B - V_{\text{liga}} = x(V_A - V_B) \quad (2.1.2.3)$$

Fazendo-se o cálculo da probabilidade para ambos os sítios através de (1.5.5) e (1.5.6), encontra-se:

$$P_A(k'k) = \frac{2\pi}{\hbar} (1-x^2) \left| \int \psi_{k'}^* (V_A - V_B) \psi_k \, d\tau \right|^2 D(E_F) \quad (2.1.2.4)$$

para o espalhamento devido aos átomos A, e:

$$P_B(k'k) = \frac{2\pi}{\hbar} x^2 \left| \int \psi_{k'}^* (V_A - V_B) \psi_k \, d\tau \right|^2 D(E_F) \quad (2.1.2.5)$$

para o espalhamento devido aos átomos B.

Para obter-se a probabilidade total deve-se somar todas as probabilidades devido aos espalhamentos dos átomos A e todos as probabilidades devido aos espalhamentos dos átomos B, ou seja:

$$\begin{aligned} P_{\text{total}} &= xP_A + (1-x)P_B \\ &= x(1-x) \left| \int \psi_{k'}^* (V_A - V_B) \psi_k \, d\tau \right|^2 D(E_F) \end{aligned} \quad (2.1.2.6)$$

onde se assumiu que as funções de onda na superfície de Fermi não mudam com a concentração. Se, também, a densidade de estados não muda com a concentração e o número de elétrons de condução não se altera, a resistividade residual ρ_0 será dada por:

$$\rho \propto x(1-x) \quad (2.1.2.7)$$

que é chamada de Regra de Nordheim. Várias séries de ligas obedecem esta regra, por exemplo, ligas desordenadas de Cu-Au. Porém, as simplificações feitas neste cálculo fazem com que o modelo não se aplique quando as componentes da liga possuem significantes diferenças entre suas estruturas eletrônicas tal que ocorram mudanças com a concentração no número efetivo e nas velocidades dos portadores de carga e nos estados em que são espalhados. Este é o caso, obviamente, de sistemas cujos componentes são de colunas diferentes na tabela periódica, tais como Cu-Ni, Cu-Mn, Pd-Ag, Pd-Rh, Fe-V, etc.

Transição de fase ordem-desordem em ligas metálicas

— Quando uma configuração ordenada é obtida na fabricação de ligas, os espalhamentos que produzem resistividade diminuem. Por exemplo, vimos que o sistema ordenado CuAu segue a lei de Nordheim; este sistema, porém, quando submetido a um tratamento térmico adequado apresenta formação de estrutura ordenada nas ligas de Cu_3Au e CuAu (caracterizada através de mínimos pronunciados na resistividade elétrica em função da concentração). Da mesma forma, com um tratamento térmico, tal como o resfriamento brusco a temperaturas bem abaixo do ponto de fusão da liga, pode-se formar ligas desordenadas. Um dos métodos simples de se analisar o grau de ordenamento de uma certa liga é através da medida da resistividade residual a temperaturas de hélio líquido.

Dentre as ligas desordenadas mais estudadas a liga de Ag-Pd, por exemplo, apresenta um comportamento de caráter muito diferente. Sua série é discutida em termos de um modelo proposto por Mott (1) cuja idéia básica reside no fato de que ao se adicionar átomos de Ag em Pd, os elétrons adicionais de Ag vão para a banda de condução, cujo efeito principal é de preencher os buracos-d. Naturalmente, eles também tendem a preencher a banda-s, mas como a densidade de estados-d é muito maior que a densidade de estados-s seu principal efeito é o de preencher a banda-d.

Assim a densidade de estados no nível de Fermi cai quando a concentração de Ag é aumentada até o preenchimento total da banda-d que ocorre em cerca de 60%atAg (observado através de medidas de calor específico eletrônico ou através de medidas de susceptibilidade magnética). Do lado rico em Pd os elétrons na banda-s serão espalhados tanto para estados na banda-s como

para estados na banda-d, mas do lado rico em Ag espalhamentos s-d não são possíveis. Com esta mudança na densidade de estados-d o comportamento da resistividade elétrica sofre efeitos importantes. Efeitos estes, não muito comuns, aparecem na resistividade residual e na resistividade produzidas por fonons. O cálculo feito analisando-se as estruturas de bandas em todo intervalo de concentração x da liga, mostra que a resistividade residual é dada por (1) :

$$\rho_0 = \frac{A}{n_s} x(1-x) + \frac{B}{n_s} x^2(1-x) \quad (2.1.2.8)$$

onde A e B são constantes associadas aos elementos de matriz do cálculo da probabilidade de espalhamentos nos processos de transição s-s e s-d e onde n_s é o número de elétrons-s. A figura 2.1.2.1 , mostra uma comparação dos valores experimentais com o cálculo teórico. No lado rico em Pd os valores experimentais mostram que ρ_0 varia com x^2 e não diretamente com x como ocorre nas séries do tipo Ag-Au. A forma do pico observado é devido aos espalhamentos s-d.

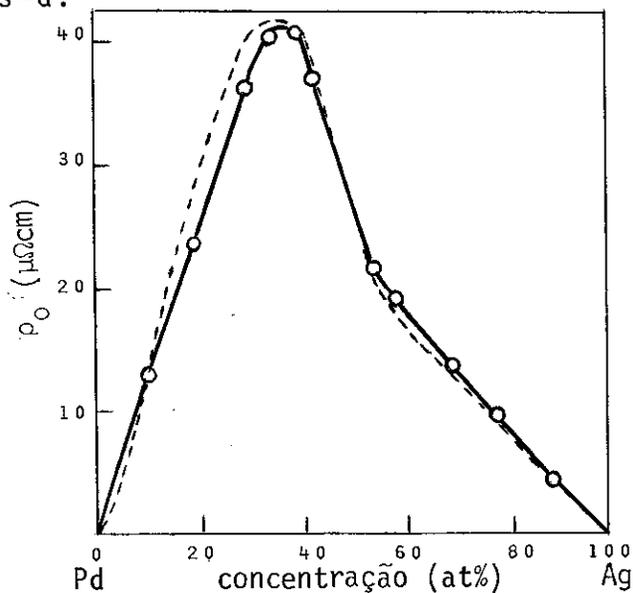


Fig. 2.1.2.1- Resistividade Residual em ligas de Ag-Pd.
(curva cheia com círculos - valores experimentais
curva tracejada - valores calculados)

No espalhamento devido a fonons assume-se que o espectro vibracional não muda significativamente através da série, pois as massas de Ag e Pd são muito semelhantes. Assumindo-se isto, o espalhamento depende diretamente da densidade de estados no nível de Fermi que como vimos muda em $x = 0,6$. Além disso, a resistividade é inversamente proporcional a n_s o que provoca o seu decréscimo, que é observado experimentalmente. Como a temperatura ambiente o gás de elétrons-d não está completamente degenerado deve-se levar em consideração kT , que não é desprezível comparado a E_F medido no topo da banda-d. Um fator de correção de $1-BT^2$ (também usado no cálculo da resistividade de certos metais de transição a estas temperaturas) deve ser empregado, onde B é dado por:

$$B = \frac{\pi^2 k^2}{6} \left[3 \left(\frac{1}{D(E)} \frac{dD(E)}{dE} \right)^2 - \frac{1}{D(E)} \frac{d^2 D(E)}{dE^2} \right]_{E=E_F} \quad (2.1.2.9)$$

Em 4 K a resistividade é ainda ρ_0 , mas a temperatura ambiente, T_{amb} , será $\rho_0(1-BT_{amb}^2)$, cujo efeito é reduzir a resistividade total observada a temperatura ambiente e faz aparecer um estranho pequeno máximo (centrado em $x=0,5$) na curva de $\Delta\rho$ versus x visto na figura 2.1.2.2.

Um estudo paralelo da densidade de estados no nível de nível de Fermi destas ligas feito com base num modelo de banda rígida e de dados experimentais do calor específico completam o cálculo e encontram o seguinte valor para B (1):

$$B = 4,4 \times 10^{-3} \left(\frac{d\gamma}{dx} \right)^2 \quad (2.1.2.10)$$

onde γ é o coeficiente do termo do calor específico eletrônico. Um valor de $BT^2 \cong 0,1$ é encontrado, a temperatura ambiente, para todas as ligas de $x=0$ a $x=0,6$ tal que B é aproximadamente ze

ro. Assim a correção a ser aplicada a resistividade elétrica a temperatura ambiente (acima de 60%at Ag) é $\rho_0 BT^2 \approx 0,1 \rho_0$, que tem um valor máximo em $x = 0,4$ de $4 \mu\Omega\text{cm}$ e faz aparecer um mínimo nesta concentração como mostra a figura (2.1.2.2).

A única discrepância séria deste cálculo para os dados experimentais observados é encontrado próximo do Pd puro. Esta discrepância é atribuída à condução elétrica produzida pelos buracos-d nestas concentrações. Este é um dos poucos fenômenos que pode fazer reduzir a resistividade de uma liga quando a temperatura cresce.

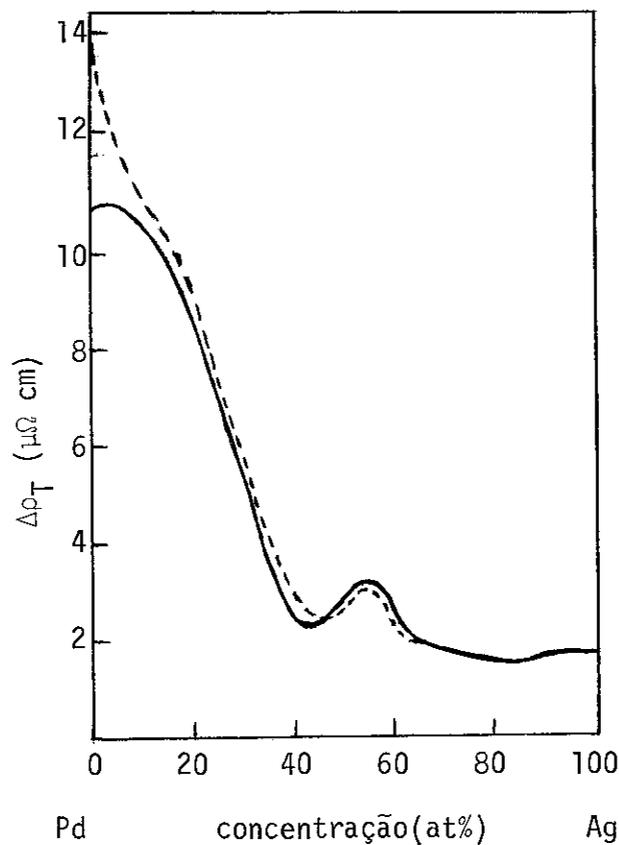


Fig.2.1.2.2 - Dependência da resistividade com a concentração a 273 K em ligas de Ag-Pd.

(linhas tracejadas representam os valores calculados enquanto que a linha cheia representa os valores experimentais)

2.2 - FASES DE LAVES.

Os principais fatores que controlam a formação das fases intermetálicas, segundo Wernick (4), são: o tamanho do átomo dos elementos, a valência relativa e a eletronegatividade relativa dos átomos. Os dois primeiros fatores parecem ser os mais importantes na discussão das fases intermediárias compactas. O tamanho dos átomos é discutido em termos da razão dos raios dos átomos componentes, enquanto que a valência relativa é discutida, geralmente, em termos da concentração dos elétrons na zona de Brillouin da matriz que muda a sua estrutura ou em termos da concentração dos elétrons de uma fase intermediária que corresponde a uma zona de Brillouin cheia ou aproximadamente cheia. As eletronegatividades relativas dos átomos servem para indicar qualitativamente se uma nova fase está para ser formada e a natureza da ligação na fase.

Segundo Robinson (5), as propriedades termodinâmicas dos compostos intermediários também contribuem para o entendimento de sua natureza. A energia livre de formação dá uma indicação da estabilidade e o calor de formação especifica o tipo de ligação, pois está intimamente relacionado a ela. A formação de um composto intermetálico se dá com o decréscimo em energia livre dos elementos constituintes. Em um sistema de vários componentes, um composto é estável com respeito às outras fases vizinhas que competem em sua formação, se sua energia livre é mais baixa do que uma mistura destas fases.

Os dados dos sistemas binários (5) mostram que a energia mínima de formação de um composto intermetálico não ocorre usualmente na composição estequiométrica. Além do mais, em compostos nos quais as ligações são essencialmente metálicas, a composição estequiométrica não é necessariamente a mais estável. As composições estequiométricas, nas quais um composto intermetálico parece basear-se, não são, necessariamente incluídas no intervalo de composição sob o qual o composto é dito estável. A posição relativa das curvas de energia livre do composto e das fases vizinhas, determina se a composição estequiométrica de um composto intermetálico é incluída, ou não, no intervalo estável de homogeneidade (demonstrado por Rushbrooke (6)). As condições para a estabilidade dos compostos intermetálicos em sistemas ternários são análogas às condições para os sistemas binários.

Na classificação das fases intermediaárias, o sistema em estudo, $Y (Fe_{1-x}Al_x)_2$, pertence as fases de Laves. As fases de Laves são compostos do tipo AB_2 . Neste composto $A = Y$ e $B = Fe$, sendo este último substituído gradualmente pelo elemento Al. Pelo fato de o elemento B ser constituído por dois tipo de átomos, o composto possui a denominação genérica de pseudo-binário .

Os compostos intermetálicos com estruturas características das fases de Laves se formarão quando três condições forem preenchidas:

1 - A diferença entre o tamanho atômico dos componentes for suficientemente grande para permitir um empacotamento

fechado de esferas do mesmo tamanho;

2 - A natureza eletroquímica dos compostos forem similares;

3 - A razão elétron-átomo estiver dentro de certos limites.

Se estas condições forem preenchidas, teremos tres tipos de estrutura para as fases de Laves:

C_{15} (cúbica) $MgCu_2$;

C_{14} (hexagonal) $MgNi_2$ e

C_{26} (hexagonal) $MgZn_2$.

O calor exotérmico de formação de um grande número de compostos de fases de Laves tende numericamente a valores menores que -5 Kcal/g-átomo, embora alguns tenham valores superiores a este (5),

No intervalo de concentração estudado, o sistema em estudo tem estrutura C_{15} $MgCu_2$, cujo esquema de sua célula unitária é representado na figura 2.2.1 e sua estrutura cristalina na figura 2.2.2 . Magnitudes pequenas do calor de formação são, em geral, indicativos da natureza metálica da ligação. King e Kleppa (7) concluíram que o calor exotérmico de formação decresce com os desvios positivos da razão ideal entre os raios atômicos, a razão esta que é de 1,225 para a formação da fase de Laves.

A estabilidade das fases de Laves que contêm um metal de transição é acrescida pela transferência de um elétron de outro metal a uma camada interna do metal de transição(8,7)

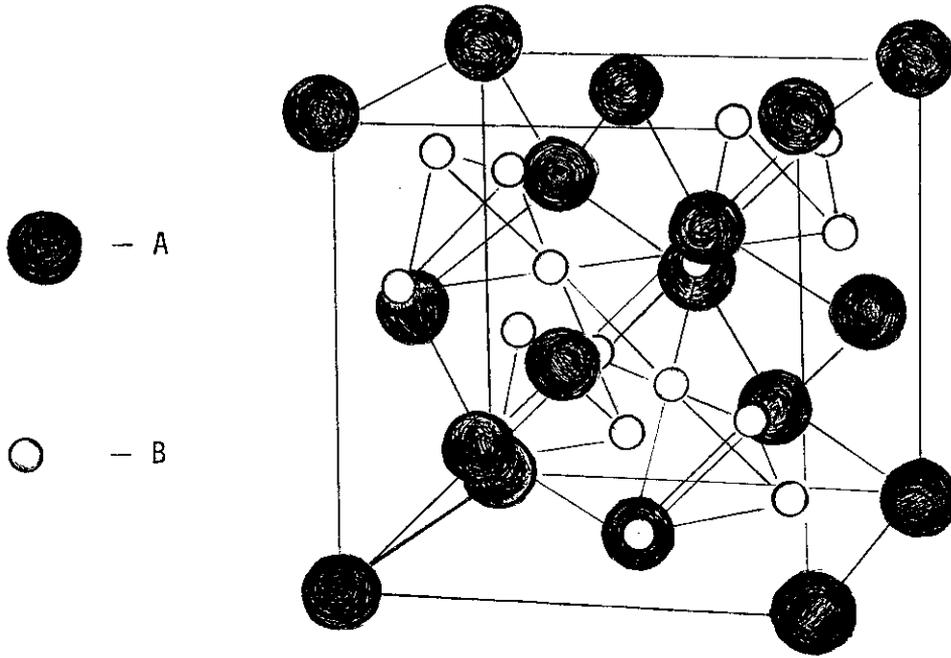


Fig. 2.2.1 - Estrutura da célula unitária das fases de Laves tipo MgCu₂
(estrutura cúbica - C₁₅)

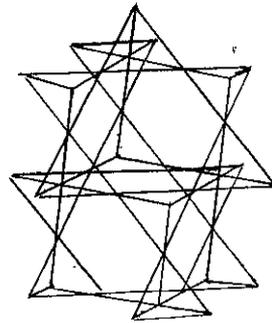


Fig.2.2.2 - Arranjo dos tetraedros formados pelos átomos B
na estrutura MgCu₂.

preenchida parcialmente. Esta transferência do elétron introduz uma contribuição iônica para a ligação e é acompanhada de um acréscimo no calor de formação (7). O efeito da energia da transferência do elétron é contrário ao da energia de tensão resultante da razão dos raios atômicos desfavoráveis e, assim, ajudam a formar as fases de Laves possíveis, nas quais os raios atômicos não são ideais. Não é surpreendente, então, que desvios grandes da razão de raio ideal sejam encontrados nas fases de Laves que contêm um elemento de transição.

No caso das fases de Laves, AB_2 , a estrutura pode ter periodicidade quasi perfeita e em certas razões estequiométricas a resistividade residual atinge valores muito baixos como os encontrados para metais puros. Pode-se também observar uma razão de 100 entre a resistividade medida a temperatura ambiente e a resistividade medida a temperatura de hélio líquido, o que é encontrado nas amostras comerciais de metais puros.

Fenômenos de supercondutividade foram observados nas fases de Laves do tipo $MgZn_2$ (C_{14}) e do tipo $MgCu_2$ (C_{15}) especialmente quando um dos componentes é um metal de transição. As temperaturas críticas deste fenômeno recaem todas abaixo de 10 K (9).

2.3 - O SISTEMA Y ($Fe_{1-x}Al_x$)₂

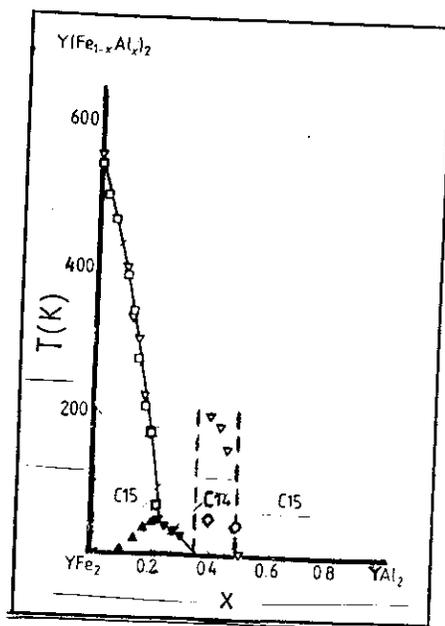
A série de compostos Y ($Fe_{1-x}Al_x$)₂ é um sistema que faz parte de um grupo mais amplo de sistemas do tipo R ($Fe_{1-x}Al_x$)₂ onde R é uma terra rara ou um metal de transição. Os sistemas que envolvem as terras raras, apresentam como problema principal, o fato de ter, possivelmente, três interações de troca di-

ferentes (4f-4f, 4f-3d, 3d-3d) e também transições de fase estrutural do tipo cúbico-hexagonal-cúbico (C_{15} - C_{14} - C_{15}). Pelo fato do ytrio não possuir momento magnético, o número de interações de troca diminui.

O estudo da série $Y (Fe_{1-x} Al_x)_2$ tomou como base trabalhos anteriores (10 a 16) que tinham como objetivo, dentre outros, analisar seu comportamento magnético à baixa temperatura. Nesses trabalhos observou-se do lado rico em ferro uma redução do momento magnético devido a substituição de átomos de ferro por átomos de alumínio. Observou-se também um decréscimo aproximadamente linear da temperatura de ordenamento magnético T_C como pode ser observado na figura 2.3.1 para esta faixa de concentração. A região de concentração de interesse, como descrito na introdução, limitou-se a faixa de $0,10 < x < 0,35$, pois esta apresentou um comportamento de vidro de spin (15). Este comportamento é caracterizado por uma temperatura T_F — temperatura de congelamento dos spins dos íons magnéticos — detetados, por exemplo, através de medidas de susceptibilidade magnéticas A.C. e D.C. (15) e de medidas de efeito Mössbauer (10).

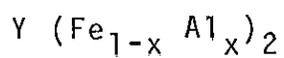
Do ponto de vista estrutural, encontra-se na literatura pesquisada o valor mais baixo de x para que ocorra a transição de C_{15} - C_{14} como sendo $x = 0,35$. Segue-se, logo após a esta concentração, um intervalo estreito de x , cujos compostos podem apresentar estrutura cúbica C_{15} ou hexagonal C_{14} , dependendo da estequiometria. Ressalte-se que a estequiometria é tão importante, no tocante à alteração estrutural, que os compostos:

$Y(Fe_{0,5}Al_{0,5})_2$ e $Y(Fe_{0,5}Al_{0,5})_{1,8}$ apresentam estruturas cúbica e hexagonal, respectivamente. O comportamento magnético desta série altera-se, sensivelmente, com o aumento de x . No seu diagrama de



- (∇) T_C (Hilscher - 1981)
- (\blacktriangledown) T_F (Hilscher - 1981)
- (\square) T_C (Besnus - 1978)
- (\diamond) T_C (Buschow - 1975)

Fig. 2.3.1 - Diagrama de fase do sistema



fases magnéticas o intervalo $0,0 < x < 0,1$ é caracterizado pela existência de duas fases — ferromagnética e paramagnética — delimitadas pela temperatura de ordem de longo alcance T_C ; para $0,1 < x < 0,22$, além de T_C , determinou-se também temperaturas de congelamento T_F delimitando uma região de vidro-de-spin; em $0,22 < x < 0,3$ não se observou ordem magnética de longo alcance, observou-se, porém, temperaturas de congelamento T_F delimitando a passagem de um estado de vidro-de-spin para uma fase paramagnética.

Até $x = 0,35$ os compostos são feitos fora da estequiometria para se obter a estrutura estável C_{15} das fases de Laves. Seguindo o aumento da concentração, esbarra-se com a fronteira $C_{15}-C_{14}$, que é muito sensível à estequiometria. Diferenças estequiométricas nessa fronteira acarretam mudanças apreciáveis nas propriedades magnéticas dos compostos. Hilscher (15) nas concentrações $x = 0,40$, $x = 0,43$ e $x = 0,45$ detetou ordem de longo alcance T_C . Grossinger (15) determinou T_C para a concentração $x = 0,35$, mas sua análise cristalográfica classificou a amostra como sendo cúbica quanto à sua estrutura. Em $0,35 < x < 0,45$, fica claramente visível uma mudança "drástica" do comportamento magnético, juntamente com a mudança estrutural. Obteve-se também um salto do momento magnético efetivo de $3,5 \mu_B/\text{Fe}$ (na faixa cúbica, $x = 0,35$) para $2,3 - 2,5 \mu_B/\text{Fe}$ (nas amostras na faixa hexagonal). Ao aproximar-se de $x = 0,50$ aparece a fronteira $C_{15}-C_{14}$. Em seguida, do lado rico em alumínio, o sistema volta a ter estrutura C_{15} e nenhuma ordem magnética de longo alcance foi detetada.

2.4 - VIDRO - DE - SPIN

Vidro-de-spin é uma classificação de um tipo de desordenamento magnético em ligas onde os spins das impurezas magnéticas (dentro de uma matriz não-magnética) ficam congelados abaixo de uma certa temperatura T_F . Ou seja, abaixo de T_F , as orientações dos momentos magnéticos das impurezas ficam fixas indefinidamente e não flutuam no tempo. Vidro-de-spin pode ser subdividido em duas classes: Vidro-de-spin Ideal e Mictomagnetismo.

Vidro-de-spin ideal ocorre somente em um intervalo limitado de concentrações das impurezas magnéticas. Neste intervalo a concentração deve estar entre o limite diluído e o limite de percolação; pois em concentrações abaixo do limite diluído tem-se predominância do efeito Kondo, que impede interações entre os ions magnéticos das impurezas, e, em concentrações acima do limite de percolação predominam interações de troca direta. Em suma, no estado de vidro-de-spin ideal tem-se apenas momentos magnéticos isolados. Estes momentos estão acoplados via interação RKKY.

Experiências de susceptibilidade magnética A.C. são as que melhor determinam a temperatura T_F , pois observa-se um pico bem determinado nesta temperatura. No intervalo de temperatura abaixo de T_F fenômenos de remanência, histerese e dependência temporal são observados nas medidas de susceptibilidade magnética D.C. Medidas de efeito Hall anômalo também determinam com certa clareza a temperatura T_F . As experiências de resistividade elétrica como também as de calor específico não conseguem sem ambigüidade determinar um comportamento singular que defina esta temperatura. Por este motivo, observações de medidas de magnetometria

fazem-se necessárias na complementação do estudo de vidro-de-spin.

Os primeiros trabalhos sobre este fenômeno foram feitos em ligas de AuFe e de CuMn. Trabalhos em outras ligas deram prosseguimento a este estudo e surgiu uma controvérsia quanto ao estado da matéria na região abaixo de T_F . Os resultados de algumas experiências como, por exemplo, as de Cannella e Mydosch (17) e a de Dahlberg (18) apontavam para um estado magnético fundamental da matéria; outras experiências como as de Guy (19) e as de Löhneysen (20) apontavam para algum tipo de estado metaestável. O principal motivo que levou a esta controvérsia e que ainda não foi completamente resolvido surgiu da observação da dependência com a frequência do máximo nas medidas de susceptibilidade magnética A.C. Isto é, se há uma fase bem definida abaixo de T_F , a singularidade na susceptibilidade A.C. não dependeria da frequência. Caso contrário, se acaso observasse esta dependência com a frequência, o fenômeno de vidro-de-spin passa a ser classificado como um tipo de estado metaestável. Uma tentativa de conciliar estas observações experimentais aparentemente conflitantes foi feita por Murani (21). Seu trabalho se atém às medidas realizadas por Löhneysen e por Dahlberg onde ele fez considerações sobre diferentes tempos de relaxação de impurezas magnéticas em matrizes não-magnéticas.

Quando a concentração de impurezas na matriz não-magnética aumenta começa a existir uma tendência à formação de pares, triplos e eventualmente aglomerados destas impurezas. Em ligas que apresentam estes aglomerados, uma outra denominação

foi proposta por Beck (22): Regime Mictomagnético ou, simplesmente, Mictomagnetismo. Estes aglomerados apresentam momentos magnéticos mais intensos e suas extensões dependem intrinsecamente da preparação das ligas e do tratamento térmico a que são submetidas. Pelo fato destes aglomerados serem influenciados pela preparação e pelo tratamento térmico das amostras, as observações das medidas experimentais podem diferir de um trabalho para outro dentro do mesmo sistema. Estudos detalhados desta influência, até o momento, ainda não foram bem elaborados, não permitindo um avanço maior no entendimento fenomenológico deste desordenamento magnético .

Mictomagnetismo como descrito, é então, similar ao vidro-de-spin ideal, exceto que predominam interações diretas entre os ions magnéticos no aglomerado. Os momentos dos aglomerados de impurezas são acoplados indiretamente via interação RKKY. Estes momentos congelam cooperativamente abaixo de uma certa temperatura característica T_F .

As primeiras teorias, como a de Edwards e Anderson (23), mantiveram-se com o objetivo de explicar os picos de susceptibilidade magnética A.C. A teoria destes dois autores, elaborada em modelos clássicos, previa este pico, mas a forma esperada não concordava com a observada experimentalmente. Além disso, os efeitos de dependência no tempo, remanência e histereses não conciliavam muito bem com esta teoria. Outras teorias surgiram na década de 70 (Tholence e Tournier - 1974 e 1977, Guy - 1977 e 1978), sendo estas inspiradas em efeitos similares que a parecem no magnetismo de rochas e discutidas em termos da teoria

de Néel do superparamagnetismo. Na segunda metade da década de 70, a aproximação de Edwards e Anderson foi retomada, mas, desta vez, combinada aos efeitos dos aglomerados magnéticos (Soukoulis e Levin, 1977 e 1978 e Levin 1979). Nesta teoria levava-se em consideração, tanto as interações dentro dos aglomerados como as interações entre eles. Ainda nesta época e em 1980, Toulouse introduziu um novo conceito chamado de frustração com a finalidade de explicar a formação de um vidro-de-spin. Este conceito baseia-se no conflito ou competição da maneira como os spins, dispostos aleatoriamente, irão ordenar-se.

Tentativas para o entendimento do fenômeno de vidro-de-spin crescem a cada dia, no entanto ainda não se atingiu uma teoria que unificasse os resultados encontrados nos diversos sistemas onde se observou este comportamento magnético.

2.5 - RESISTIVIDADE ELÉTRICA DE LIGAS VIDRO-DE-SPIN

A resistividade elétrica em ligas vidro-de-spin apresenta uma mudança gradual em seu comportamento nas diferentes regiões de concentração dos sistemas até hoje estudados. Por exemplo, a resistividade elétrica das ligas de AuFe e CuMn apresenta um comportamento Kondo no extremo diluído e interações do tipo RKKY em concentrações mais altas. Estas ligas apresentam um máximo arredondado em uma temperatura bem definida T_M . A figura 2.5.1 mostra a variação da resistividade de ligas diluídas para estes sistemas.

Ford e Mydosh (24) mostraram que a variação da resistividade elétrica à baixa temperatura provocada pela impure

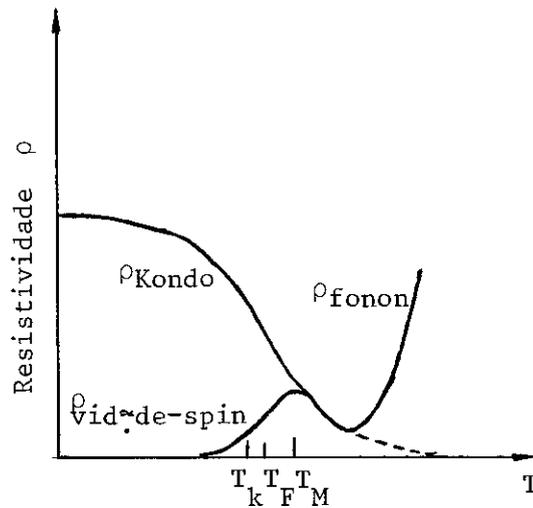


Fig. 2.5.1 - Variação da resistividade elétrica com a temperatura para ligas diluídas de vidro-de-spin canônicos.

za ($\Delta\rho = \rho_{\text{liga}} - \rho_{\text{metal puro}}$) para algumas ligas de AuFe obedece a seguinte relação:

$$\Delta\rho(T,x) = x\Delta\rho_0 + A(x) T^{3/2} \quad (2.5.1)$$

com o coeficiente $A(x)$ variando lentamente com a concentração. Comportamentos semelhantes foram observados para ligas de CuMn, AuMn, AgMn e AuCr. O termo em $T^{3/2}$ foi explicado por Rivier e Adkins (25) em termos do espalhamento de elétrons de condução por excitações elementares de grande comprimento de onda que têm caráter difusivo. Em temperaturas mais altas a resistividade apresenta um máximo alargado para as ligas de AuFe e mais agudo para as ligas mencionadas acima.

Nos compostos que apresentam o comportamento esboçado na figura 2.5.1 o estudo de $d(\Delta\rho)/dT$ apresenta um máximo bem definido, sendo que no sistema AuFe o máximo está bem relacionado a temperatura de congelamento T_F numa extensa faixa de

concentração.

O estudo da resistividade elétrica de ligas vidro-de-spin revela que nem todos os sistemas apresentam um máximo no seu comportamento com a temperatura. Um bom exemplo disto é o sistema PtMn que apresenta mínimo a baixa temperatura. No intervalo de 11 a 18 at% Mn, abaixo deste mínimo ($\sim \frac{1}{2} T_{\min}$) uma variação em $-T^{3/2}$ está associada ao comportamento de vidro-de-spin (26). A temperatura de congelamento T_F nas concentrações que apresentam comportamento de vidro-de-spin no sistema Pt-Mn não está associada a uma única região específica com relação ao mínimo, isto é, T_F ora está situado antes, ora depois ou mesmo no próprio mínimo (27). Outro exemplo de observações de mínimo na resistividade elétrica de vidro-de-spin foi encontrado em ligas de RhFe por Murani e Coles (28). Nestas ligas, ao contrário do sistema AuFe é um mínimo que está relacionado a T_F . Contudo não se observou a ocorrência de mínimos em todas as concentrações que ainda se encontram no regime vidro-de-spin.

Pelos poucos sistemas mencionados nesta seção já podemos verificar que o comportamento da resistividade para sistemas de vidro-de-spin é muito diversificado, ora apresenta máximos, ora mínimos na curva da resistividade versus temperatura. A diversificação não se restringe à forma desta curva, mas também ao comportamento da resistividade com relação à potência de T que apresenta caráter específico para cada sistema na região de temperatura de vidro-de-spin.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - INTRODUÇÃO

As medidas de resistividade elétrica nas ligas em estudo, $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$, foram feitas pelo método de quatro-pontos num intervalo de temperatura de 1,5 a 300 K. O cálculo da resistividade simplifica-se enormemente quando o material em estudo apresenta uma forma geométrica bem definida. Escolheu-se para este trabalho a forma cilíndrica. As amostras foram preparadas nas concentrações : $x = 0,0$; $x = 0,15$; $x = 0,18$; $x = 0,22$ e $x = 0,25$. A seguir serão descritos a fabricação e o controle de qualidade das amostras e o aparato experimental para a realização das medidas de resistividade elétrica, bem como a precisão dos dados obtidos.

3.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram fabricadas fora da estequiometria na proporção $Y(Fe_{1-x}Al_x)_{1,8}$ segundo Hilscher (15). Os elementos foram pesados em balança de precisão (Bosch-modelo S 2000). Tomou-se as devidas precauções para evitar uma possível contaminação dos metais puros Y e Fe que apresentam uma pureza nominal de 99,99 % e do alumínio de pureza nominal de 99,995%. Os instrumentos para serrar e lixar cada elemento foram cuidadosamente limpos (com agentes químicos) antes de cada utilização. Os elementos foram pesados de tal forma a somarem, em conjunto, cerca de 530 mg, antes de serem fundidos. Esta ordem de

grandeza é importante para fusão final das amostras em formato de fio (29).

As fusões se processaram em atmosfera inerte de um gás de argônio de pureza 99,999 %, num forno de arco voltaico esboçado na figura 3.2.1. O arco é constituído de um feixe de elétrons que é produzido com a aplicação de uma diferença de potencial entre a ponteira de tungstênio (o cátodo) e a base de cobre removível (o ânodo). Este tipo de feixe atinge temperaturas bem elevadas, que ultrapassam o ponto de fusão de vãrios elementos da tabela periódica, dependendo da tensão e da corrente aplicada no controlador da fonte D.C., permitindo, assim, a fabricação de um elevado número de ligas metálicas.

Acoplado à base de cobre removível, um sistema de refrigeração a água mantém uma grande diferença de temperatura entre esta base e a amostra fundente. Com esta diferença o material, submetido à fusão, levita evitando sua contaminação com os átomos de cobre da base. Este sistema de refrigeração se estende à parte superior do forno que compreende o cátodo e o controle manual de direção do feixe.

As amostras, primeiramente, foram fundidas em forma de botão sobre uma base maciça. Sob esta forma, a liga foi submetida a um mínimo de duas fusões para obter-se uma boa homogeneização. Logo após a primeira destas fusões, fez-se o controle da perda de material com a possível volatilização dos elementos, principalmente do ytrio. Tanto a perda de material (cerca de 1% do peso total), quanto a produção de fuligens mostraram-se desprezíveis em todas as concentrações fabricadas.

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

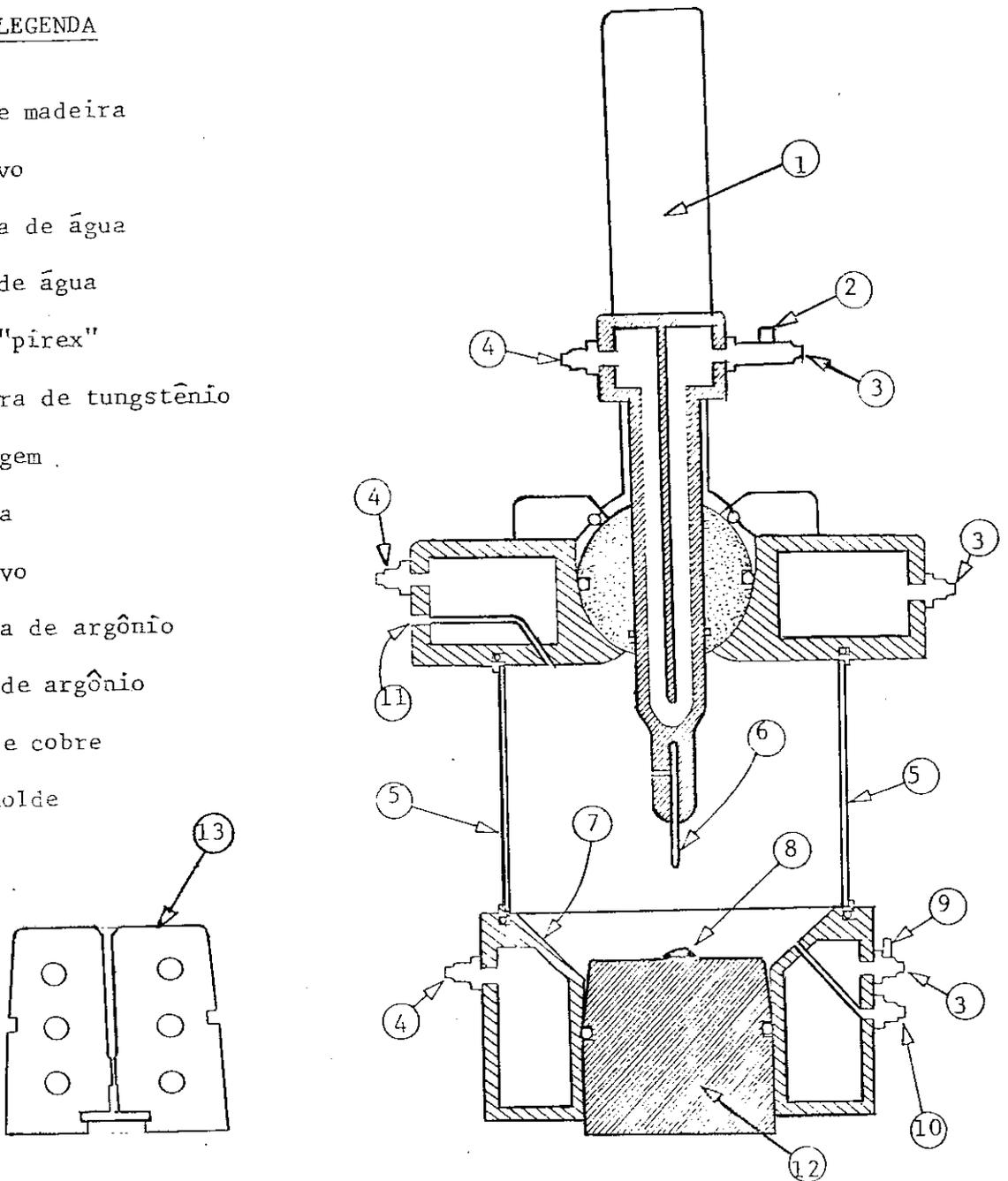


Fig. 3.2.1 - Forno de Arco

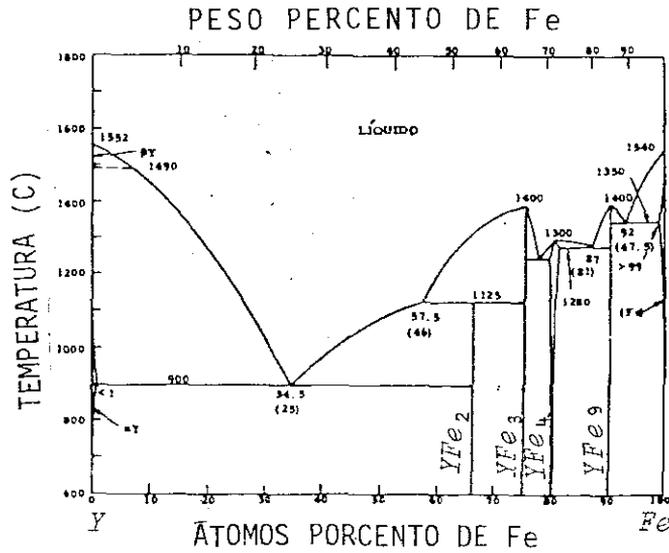
Em seguida, o botão é submetido a uma última fusão em uma base-molde do mesmo material que a anterior, figura 3.2.1., legenda nº13, de onde se obtém a forma cilíndrica desejada para a amostra. Esta base-molde, cortada em duas partes iguais, tem uma cavidade cilíndrica de 30 mm de altura e 1,6 mm de diâmetro no seu eixo de simetria, apresentando o mesmo formato exterior da base para a fabricação de botões. A fusão em formato de fio foi minuciosamente descrita por Takeuchi (29). Esta se faz, basicamente, através do aumento de pressão do gás de argônio no interior do forno, que pressiona a amostra sobre a extremidade da cavidade cilíndrica da base-molde no momento em que ela se encontra em estado fundente. No final da cavidade cilíndrica há um estrangulador capilar de diâmetro muito menor do que esta cavidade, cuja finalidade é a de evitar uma perda excessiva de material, caso se aplique uma pressão maior do que a necessária para a formação do fio.

Dentre os cuidados experimentais descritos para a fabricação das amostras, dois deles são de importância crucial: a pressão do gás no interior do forno e o controle de voltagem (e corrente) do arco. Nas ligas estudadas, $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$, manteve-se uma voltagem em torno de 47 V e a corrente de 80 a 100 A em média. Nesta variação de corrente, os valores mais baixos (por volta de 80 A) foram aplicados para a fabricação dos botões, enquanto que os mais altos (em torno de 100 A) foram usados na fabricação dos fios. O objetivo desta diferença é de se obter uma fusão mais rápida no momento da fabricação dos fios.

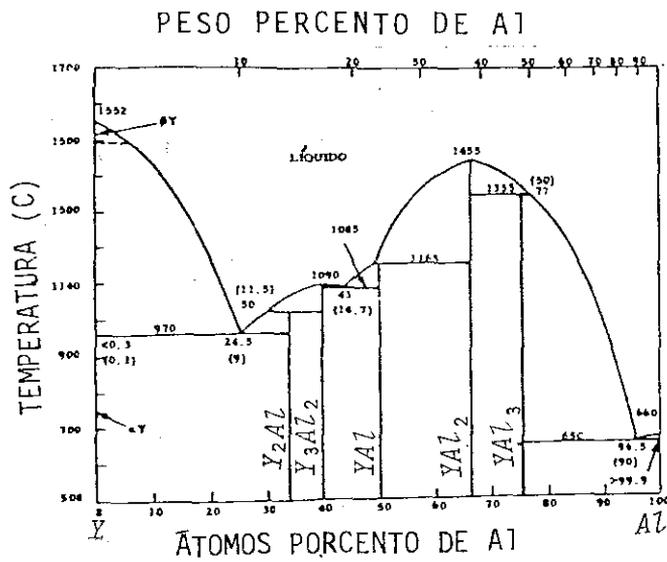
Esta sêrie de compostos intermetálicos apresentou dificuldades na fusão das ligas para concentrações crescentes de alumínio. A partir de uma certa concentração, uma segunda tentativa de fusão provoca o estilhaçamento do botão. Por exemplo, várias tentativas foram feitas para a fabricação da concentração $x = 0,28$, mas esta concentração não suportou mais do que uma primeira fusão. Cuidados especiais foram tomados na fabricação da concentração $x = 0,25$. A aproximação do arco teve de ser feita com certa lentidão para que, desse modo, o botão fundisse sem estilhaçar.

Os fios fabricados na base-molde apresentam na extremidade superior um pequeno botão da parte que ficou excedente sobre a base. As amostras são cortadas com uma serra diamantada ("Microslice"—Metal Research) que evita contaminação e defeitos do trabalho mecânico produzido na superfície por outros tipos de serra de metal. Os cortes são feitos perpendicularmente ao eixo do cilindro do qual são retirados, não somente o pedaço para a medida de resistividade elétrica, como também pedaços pequenos para as medidas de magnetometria e para as medidas de difratometria de raios-X.

Antes de qualquer uma destas medidas, todos os diversos pedaços da amostra são encapsulados em tubo de quartzo, onde se faz vácuo e, em seguida, são submetidos a um tratamento térmico, com duração de uma semana, o qual se processa em um forno tubular à temperatura de 800 °C como em (15). Esta temperatura está de acordo com os diagramas de fase dos binários extremos YFe_2 e YAl_2 mostrados nas figuras 3.2.2(a) e 3.2.2(b), respecti



(a)



(b)

Fig. 3.2.2 - Diagramas de fases (a) YFe e (b) YAl

vamente. As amostras imediatamente após saírem do forno, são imersas em nitrogênio líquido, sofrendo, desse modo, um resfriamento brusco, cujo finalidade é de evitar a formação de aglomerados ou precipitações, mantendo-as ordenadas. As ligas têm boa aparência e uniformidade em suas superfícies, não sofrem oxidações com extrema facilidade e apresentam relativa dureza quando comparadas a outras ligas do tipo $R(Fe_{1-x}Al_x)_2$, onde R é uma terra rara. Mesmo assim, são guardadas em algodão embebido em óleo vegetal (nujol).

3.3 - ANÁLISE DAS AMOSTRAS

O controle das amostras foi feito pela análise do espectro de pó através do método de difratometria de raios-X processados no I.E.N. (Fundão - C.N.E.N.) .

O esquema básico do aparato experimental deste método é representado na figura 3.3.1.

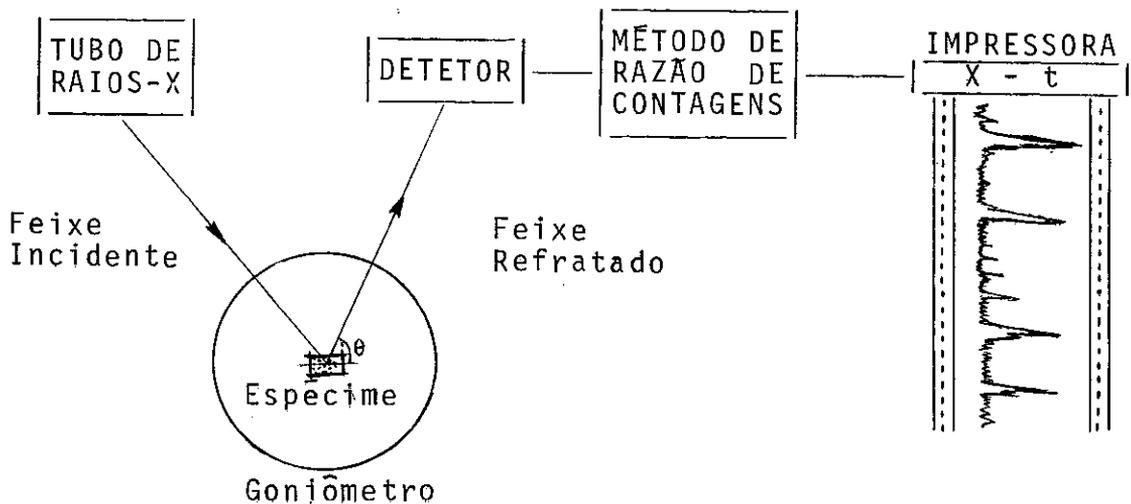


Fig. 3.3.1 - Esquema básico do método difratométrico de raios-X

O pó das amostras foi feito numa granulação tal que cada pequena partícula de pó funciona como um pequeno cristal orientado aleatoriamente em relação ao feixe de raio-X incidente. O espécime é colocado coincidente ao eixo de rotação do goniômetro que possui dispositivos mecânicos que o acoplam a um detetor de radiação. Esta engrenagem faz com que a cada giro de um ângulo θ da amostra (no goniômetro) corresponda a 2θ no detetor. Em seguida, o sinal passa por um método de razão de contagem e chega à impressora que traça o gráfico da intensidade deste feixe difratado em relação ao ângulo 2θ . Com estes espectros identificamos os espaçamentos interatômicos dos átomos constituintes e retiramos informações sobre a estrutura e cristalinidade do composto.

3.4 - APARATO PARA AS MEDIDAS DE RESISTIVIDADE

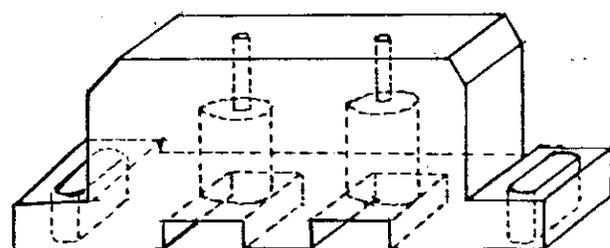
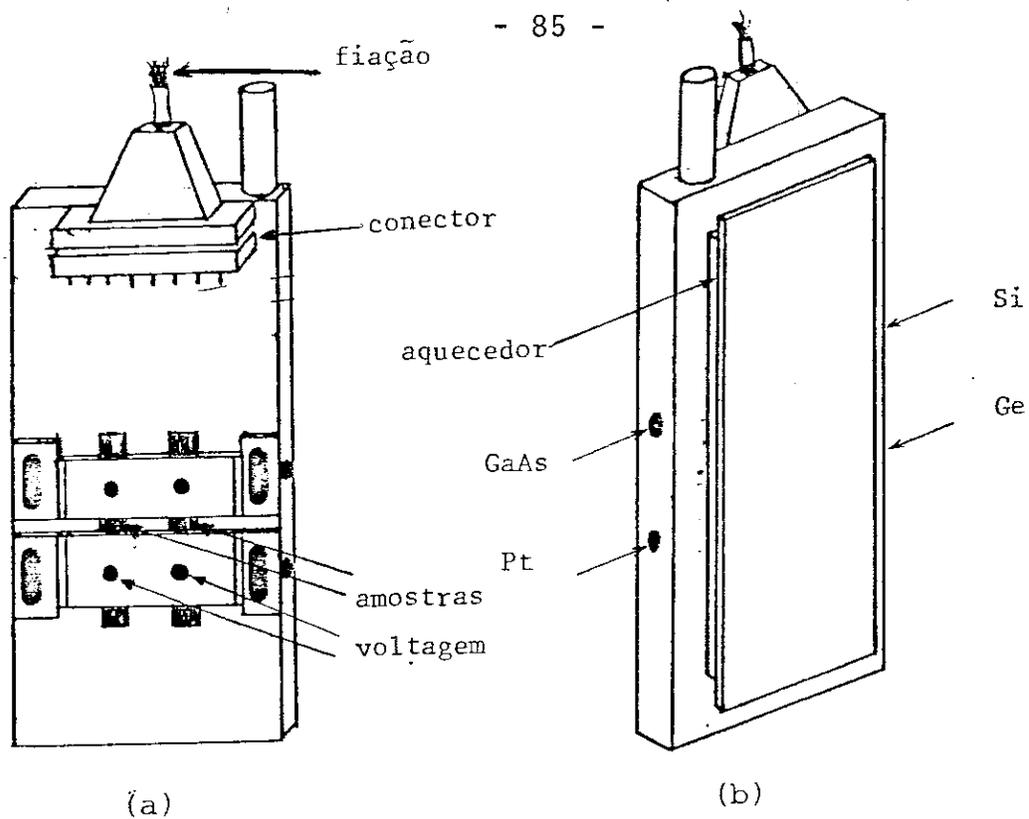
As amostras, no formato desejado e depois de passarem pelo tratamento térmico, estão prontas para as medidas de resistividade elétrica. Fez-se uso do método de quatro-pontos (D.C.) —dois contatos de corrente feitos nas bases das amostras cilíndricas e dois contatos de voltagem feitos perpendicularmente ao eixo do cilindro.

Para facilitar a descrição e a compreensão do aparato experimental pode-se dividir o equipamento em três blocos. Um, concernente a obtenção da resistividade (sistema eletrônico); outro, relativo ao resfriamento do sistema (criostato) e, por último, o sistema eletrônico da tomada dos dados (micro - processador). Acentue-se que esta divisão tem caráter puramente didático, pois estas partes estão interligadas para a ob-

tenção das medidas.

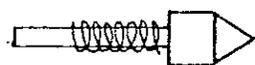
Primeiramente são feitos os contatos de corrente. Fi os finos de cobre são soldados nas bases do cilindro com uma solda de Índio apropriada para uso em baixa temperatura. Em se guida a amostra é colocada num porta-amostras de cobre mostrado na figura 3.4.1, com capacidade para duas amostras. Para que não haja contato elétrico das amostras com o porta-amostras, as superfícies de contato são isoladas fazendo-se uso de um material plástico ("Mylard"). Entre o "mylard" e a superfície do porta-amostras aplica-se uma camada uniforme de uma pasta metálica de cobre de fina granulação ("Cryocon"), que facilita o contato térmico das amostras com o porta-amostras e portanto com os sensores de temperatura adaptados no interior do porta-amostras, figura 3.4.1(b).

Com as amostras no porta-amostras pressiona-se os contatos de voltagem que têm forma acutilada. Estes contatos são feitos a uma certa distância das extremidades do cilindro (dos contatos de corrente) onde a corrente elétrica já se encontra em um regime dinâmico uniforme. Estes contatos estão adaptados em um suporte móvel de material isolante ("plexi-glass") aparafusados ao porta-amostras. Tanto os fios destes contatos como os dos contatos de corrente são soldados no conector mostrado na figura 3.4.1(a). Para este conector convergem também as ligações elétricas dos sensores de temperatura e do aquecedor, cujos detalhes são mostrados na figura 3.4.1(b). O aquecedor é constituído de um fio resistivo ("Evanhom" $-100\Omega/m$) muito estável a variação de temperatura. Este fio foi enrolado



suporte dos contatos de potencial

(c)



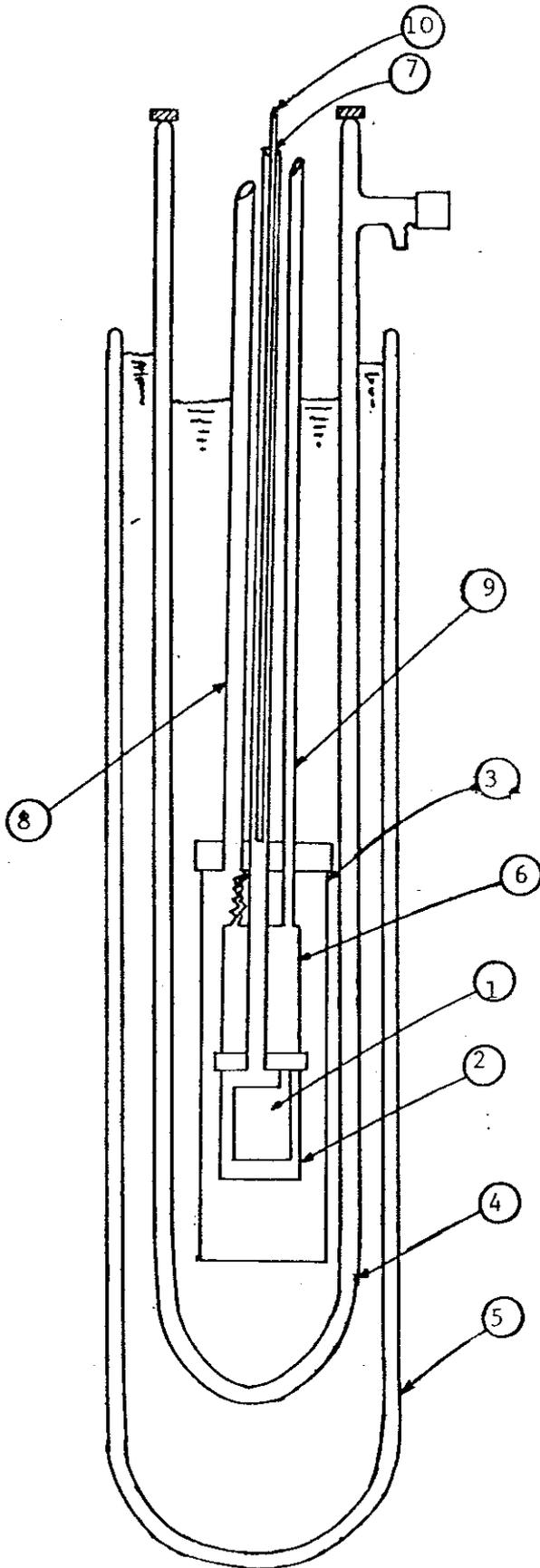
contato de potencial

(d)

Fig. 3.4.1 - Porta-amostra.

de forma a compensar efeitos de campos magnéticos induzidos. Os sensores de temperatura controlam a variação de temperatura e sua estabilização com a passagem de corrente pelo fio. Este controle é feito por um controlador de temperatura (CBPF) que à baixa temperatura mantém uma estabilidade dentro de 0,05% e à alta temperatura 0,1%. Para este controle utilizou-se sensores de GaAs e Si e para as leituras da temperatura nas medidas de resistividade usou-se sensores de Ge e Pt, dependendo da faixa de temperatura de melhor atuação destes sensores. Os circuitos para estas medidas são mostrados nas figuras 3.4.3 e 3.4.4. As correntes aplicadas nestes sensores são escolhidas de forma a dissiparem potências muito baixas (\sim mW), minimizando, com isto, os erros nas leituras das temperaturas.

Para obter-se a variação de temperatura desejada utiliza-se um criostato de gás de troca mostrado na figura 3.4.2. Adapta-se o porta-amostras à região mais interna do criostato onde termina o tubo encarregado de conduzir a fiação proveniente do conector do porta-amostras. Os outros tubos, que são vistos na figura 3.4.2, têm por finalidade evacuar a câmara externa, conduzir gás de hélio para as duas câmaras e transferir hélio líquido para câmara de hélio acima do porta-amostras. Após a adaptação do porta-amostras, aquelas duas câmaras são hermeticamente fechadas, uma após outra. Em seguida coloca-se os dois "dewars" de vidro que terão os refrigerantes. O "dewar" interno é reservado para hélio líquido (4,2 K) e o externo para nitrogênio líquido (77 K). O nitrogênio líquido tem por finalidade resfriar o sistema interno antes da transferência do hélio



LEGENDA

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

Fig. 3.4.2 - Criostato de medida de resistividade elétrica

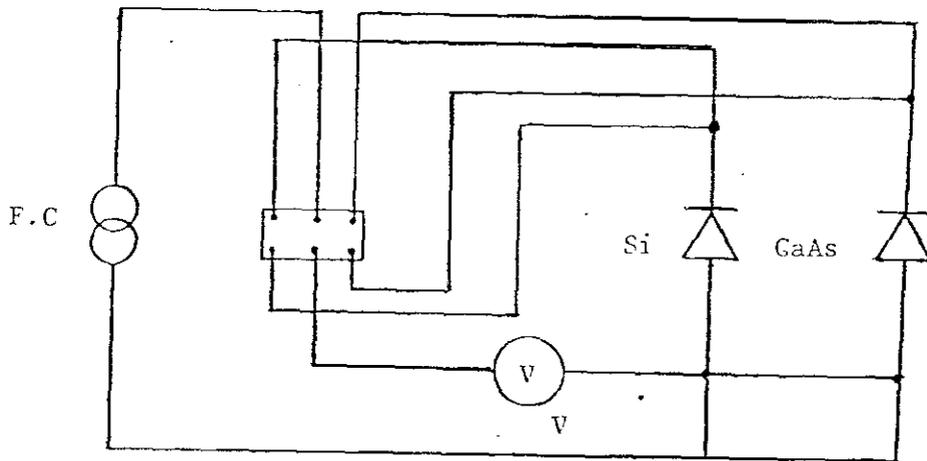


Fig. 3,4,3 - Esquema do circuito dos sensores (Si , GaAs)

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

V - Voltímetro Keithley modelo 160B

Si - Sensor de silício (Cryocal Inc.) diodo modelo DT-500P/GR-1, 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

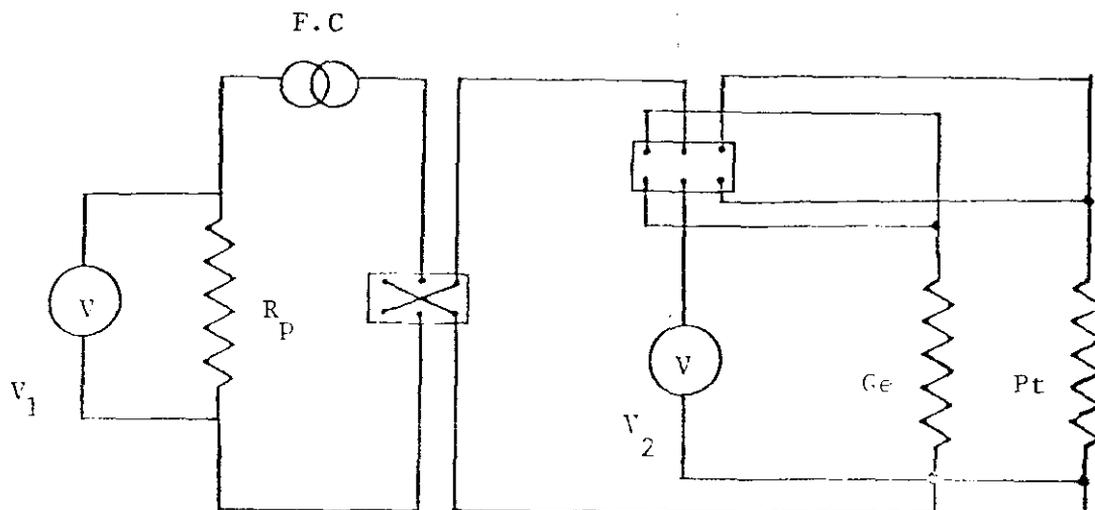


Fig. 3.4.4 - Esquema do circuito dos sensores (Ge , Pt)

F.C. - Fonte de corrente (CBPF)

V₁ - Voltímetro Keithley modelo 191

V₂ - Voltímetro Fluke modelo 8800A

R_p - Resistência padrão (Leeds & Northrup Company) - 1 KOhm

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.

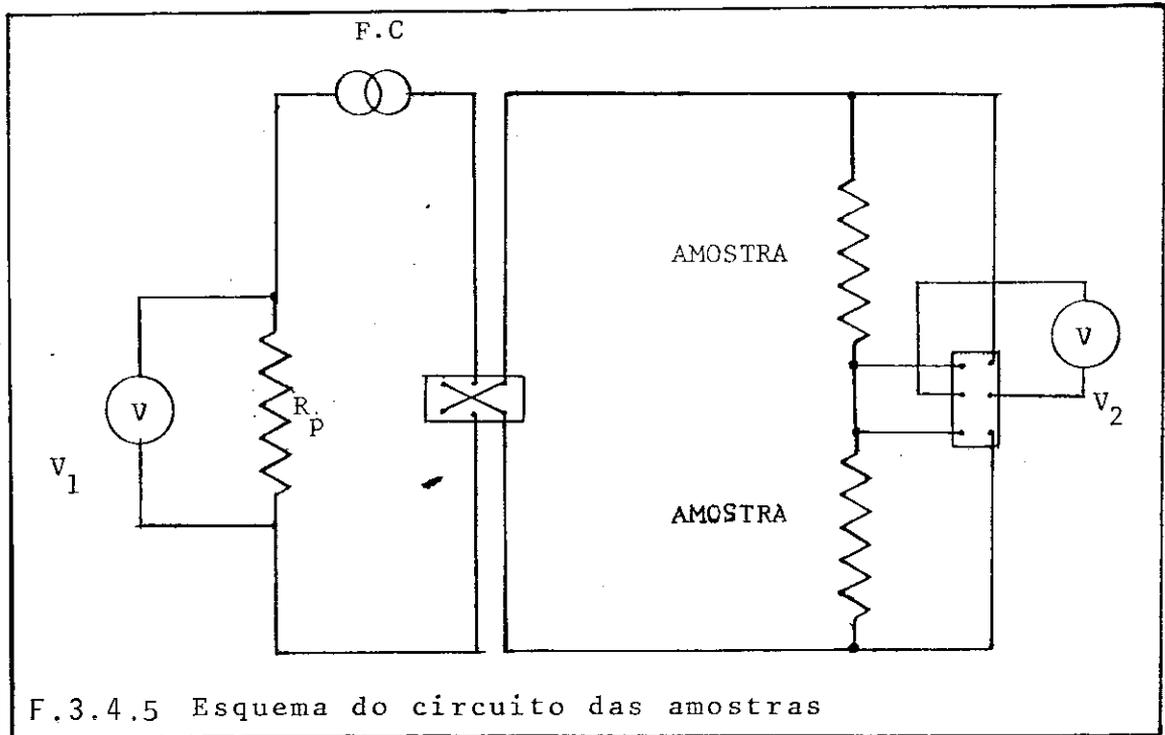
lio líquido e serve como blindador térmico para o "dewar" de hélio durante a realização das medidas.

O esquema do circuito para a realização das medidas da resistividade elétrica é mostrado na figura 3.4.5. Ressalte-se que a queda de potencial no caminho elétrico L das amostras é medida com um nanovoltímetro (Keithley - modelo 180) de grande precisão (resolução de 10^{-8} V) e que as correntes, tanto para as amostras, como para os sensores de temperatura são controlados através da queda de potencial em resistências padrões (Leeds & Northrup-Company) de 10 ohms e 1K ohms respectivamente.

As fontes de corrente e os voltmíetros utilizados em todos os circuitos, cujos esquemas foram apresentados, têm, juntamente com o controlador de temperatura, seus terminais ligados a um painel de controle central. Este painel possui chaves para a seleção das amostras e para a inversão da corrente aplicada nelas e nos sensores de temperatura. Fios blindados conectam o painel à fiação que chega da tubulação do criostato. Estes fios e o painel são aterrados, para eliminar ruídos, no terra central do laboratório.

A tensão da rede utilizada para a alimentação dos aparelhos é antes estabilizada por um estabilizador de voltagem (Tectrol - modelo 3000 TR) de distorção harmônica total menor que 3%.

As medidas feitas pelos voltmíetros, da diferença de potencial nas amostras e nos sensores de temperatura, são decodificadas por interfaces embutidas em cada um dos voltmíetros.



F.C. - Fonte de corrente Kepco Regulator Current

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

V_1 - Voltímetro Keithley modelo 171

V_2 - Nanovoltímetro Keithley modelo 180

Este sinal é conduzido à unidade central de processamento (CPU 8080 - "clock" 2MHz com 4 K de RAM e 12 K de ROM) ligada a um terminal de vídeo de 16 linhas por 32 colunas. A unidade central de processamento está acoplada a um registrador de dados (Teletipo) encarregado de imprimir os dados processados. As interfaces e a CPU foram montadas na Divisão de Eletrônica e Informática do CBPF .

C A P Í T U L O 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 - OBTENÇÃO E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1.1 - Difração de Raios-X

Os cristais são constituídos de arranjos ou famílias de planos de átomos que, quando submetidos a uma radiação de determinado comprimento de onda — apropriada aos elementos do material em estudo — permite observar fenômenos de difração. Estas difrações ocorrem dependendo do ângulo de incidência do feixe de raios-X.

Na análise difratométrica de raios-X, as estruturas isométricas de cristais ortogonais são determinadas através de duas expressões. Uma, diz respeito unicamente à estrutura geométrica e é descrita pela expressão:

$$1/d = 1/a \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.1.1.1)$$

onde d é a distância entre os planos, a o parâmetro de rede e h , k e l são números inteiros que indexam estes planos. Outra, é a conhecida lei de Bragg para a difração:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (4.1.1.2)$$

Onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda da radiação-X, θ o ângulo de incidência do feixe com o plano de átomos que o difratou e d_{hkl} o espaçamento interplanar.

Usou-se a radiação $K\alpha$ do cobre para a análise do espectro de raios-X das amostras em estudo. A razão das intensi-

dades das linhas dos feixes difratados e incidentes nos diversos ângulos foi identificada com as de outros compostos isoestruturais de estruturas cristalinas já conhecidas e tabeladas. Nos cartões dos diversos compostos de estrutura cúbica identificou-se os planos (h,k,l) correspondentes às famílias de planos, de acordo com estas intensidades. Com isto, se indexou os planos dos compostos em estudo. A cada indexação anotou-se os respectivos ângulos em que ocorreram as difrações. Os valores destes ângulos foram substituídos, juntamente com o valor de λ da radiação-X usada, na equação (4.1.1.2) de onde se obteve os valores de d_{hkl} . Com os valores das indexações (h,k,l) e de d_{hkl} tirou-se o valor de a (parâmetro de rede). Ao fazer este cálculo verifica-se que os diversos valores de d_{hkl} , encontrados em (4.1.1.2) e substituídos em (4.1.1.1), dão valores ligeiramente diferentes para a . Isto decorre das fontes de erros na determinação de d_{hkl} . Estes erros são de dois tipos: aleatórios de observação das medidas e provenientes dos erros sistemáticos. Estes últimos podem vir da geometria do aparato experimental, como também de fenômenos físicos como: absorção e reflexão do raio-X pelo espécime, divergência do feixe incidente, distribuição irregular na intensidade de radiação de fundo, etc.

Os aparelhos modernos de difratometria minimizam sensivelmente estes erros. Vários pesquisadores dedicaram-se a esta minimização. Seu tratamento teórico pode ser visto em (30). Os diversos estudos destas fontes de erro determinaram que estes erros sistemáticos se anulam para $\theta = 90^\circ$. Várias extrapolações para este ângulo foram tentadas na análise dos di-

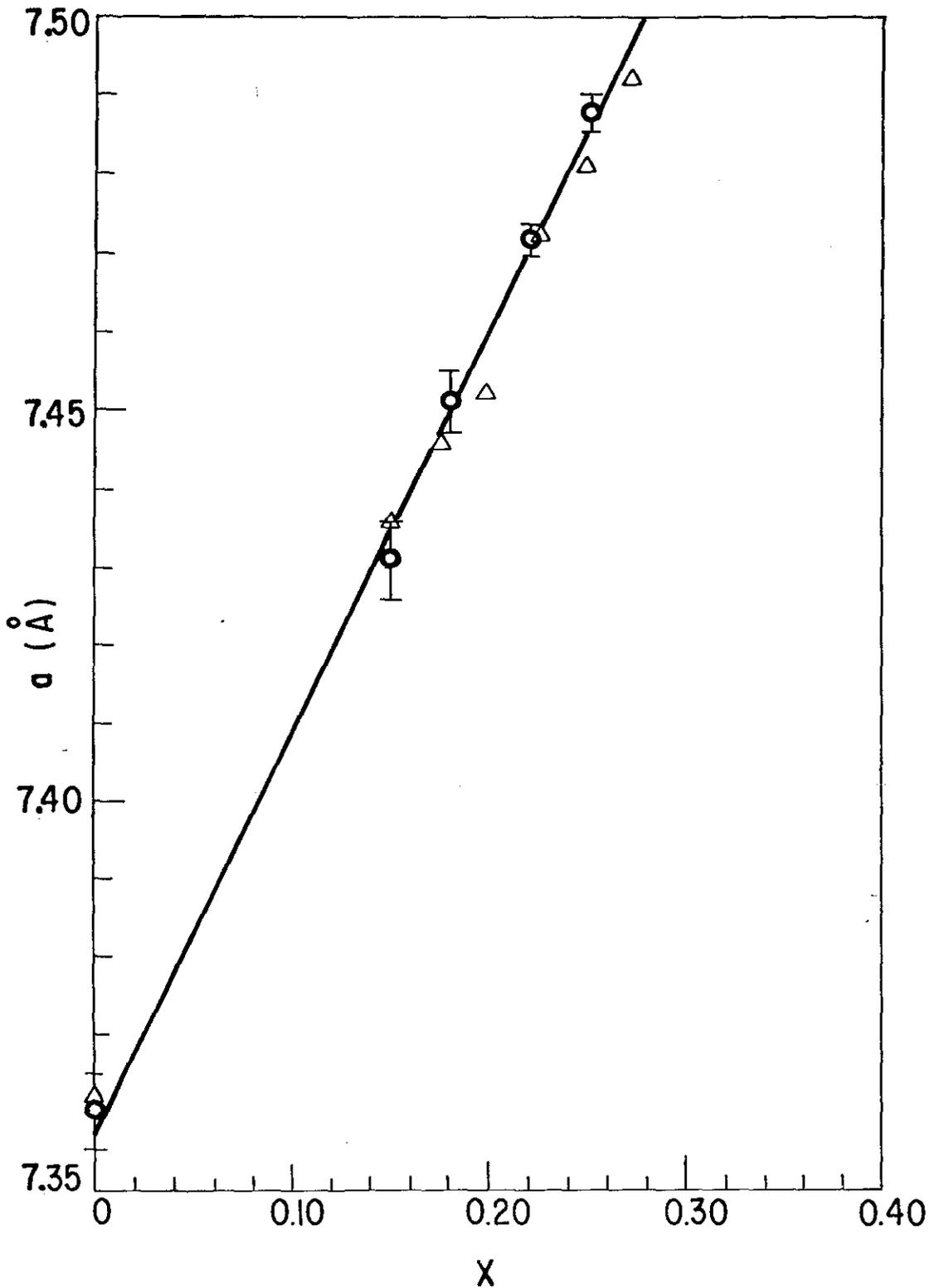


Fig. 4.1.1.1 - Parâmetro de rede a versus concentração x
 Δ - Besnus (11) ; \circ - Este trabalho.

versos tipos de erros físicos e geométricos. Os aparatos modernos deste método difratométrico praticamente eliminaram os erros geométricos, preponderando desta forma, os erros físicos. Dentre os erros físicos, dois deles têm maior contribuição: absorção do feixe de raios-X pelo espécime, acarretando, entre outros efeitos, a queda de intensidade do feixe e a divergência do feixe de raios-X ao sair do tubo (bem menor do que o causado pela absorção). Taylor, Sinclair, Nelson e Riley (30) obtiveram, independentemente, uma expressão correlacionada a estas duas fontes de erro:

$$f(\theta) = 1/2 \left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta} \right) \quad (4.1.1.3)$$

Esta expressão é uma média entre os erros causados pela absorção e pela divergência do feixe, e é recomendada sempre que a absorção for a principal fonte de erro.

Os cálculos numéricos das equações (4.1.1.1), (4.1.1.2) e (4.1.1.3) foram feitos através de um programa de computador (FORTRAN) que desenvolveu uma extrapolação usando o método de mínimos quadrados com o objetivo de encontrar o melhor parâmetro de rede das amostras estudadas. Sua variação com a concentração é mostrada na figura 4.1.1.1 juntamente com os valores encontrados por Besnus (11).

4.1.2 - Medidas de Resistividade Elétrica

O aparato experimental para as medidas de resistividade elétrica foi calibrado com amostras padrões de Pd e Co como descrito em (29).

No método de quatro-pontos D.C. aplicou-se uma cor-

rente de 50 mA para as amostras $x = 0,0$, $x = 0,15$ e $x = 0,18$ e de 15 mA para as amostras $x = 0,22$ e $x = 0,25$. Estes valores são suficientes para sentir variações na resistência com resolução em décimos de micro-ohms. As medidas foram tomadas em temperaturas que variaram de 1,5 K até à temperatura ambiente, em intervalos que vão desde dois graus à frações de grau, dependendo do interesse do estudo nos diversos intervalos desta faixa de temperatura.

O uso do criostato de gás de troca (figura 3.4.3) facilita a variação rápida da temperatura. O uso do gás de hélio nas duas câmaras (interna e externa) facilita a condução térmica dos líquidos refrigerantes contidos nos "dewars". Por isso, na primeira operação para o resfriamento do sistema, as duas câmaras são mantidas a uma pequena pressão de gás de hélio abaixo da pressão atmosférica (≈ 400 T). Atingida a temperatura do líquido refrigerante, a câmara externa é evacuada ($\approx 10^{-5}$ T) com a finalidade de isolar a câmara interna que contém o porta-amostras do contato térmico com o líquido refrigerante. A partir daí, o aumento da temperatura é feito através do controlador de temperatura com o aumento gradativo da corrente no aquecedor situado no porta-amostras. Durante a operação tem-se o controle da corrente aplicada no aquecedor através de um amperímetro analógico situado no painel de controle. As medidas de resistividade elétrica são realizadas somente após a estabilização da temperatura.

As medidas abaixo de 4,2 K são feitas através da diminuição da pressão de vapor do hélio líquido em sua superfície. A câmara de hélio é preenchida através de uma válvula de

agulha e em seguida evacuada com uma bomba de vácuo vedada para hélio. O limite mais baixo em temperatura para o hélio (He^4) está em torno de 0,73K (31). No criostato em uso chega-se a obter até 1,3 K.

Em cada temperatura foram tomadas oito medidas da diferença de potencial nas amostras, com inversões consecutivas do sentido da corrente, com objetivo de eliminar potenciais parasitas. Cada uma dessas oito medidas foi programada para tomar a média de oito dados da flutuação em torno do valor mais estável. A unidade central de processamento fez a média dos oito medidas. Com esta média dividida pela corrente aplicada, encontrou-se o valor da resistência R. Com o valor da resistência R, encontra-se o valor da resistividade que é dado por:

$$\rho = \frac{\pi r^2 R}{L} \quad (4.1.2.1)$$

onde $(\pi r^2)/L$ é o fator geométrico relativo à amostra cilíndrica, πr^2 é a área da seção reta, sendo r o raio do cilindro e L a distância entre os dois contatos de voltagem.

A medida de r é feita tomando a média de medidas do diâmetro da amostra, usando um paquímetro e dividindo-a por dois. A medida de L é feita em um microscópio com lente de escala. Os erros destas duas medidas são estimados a um teto de 2%. Outra fonte de erro na medida de ρ é devido à resolução do equipamento eletrônico. O erro na leitura do potencial está em torno de 1%. O erro na medida da temperatura varia no intervalo total das medidas. Ele é cerca de 1% à baixa temperatura e 0,05% à temperatura ambiente.

A variação da resistividade elétrica em toda faixa de temperatura estudada é mostrada nas figuras 4.1.2.1 a 4.1.2.5 para as concentrações fabricadas. Todas estas medidas foram realizadas, tanto no sentido crescente de temperatura (a partir de 1,5 K), quanto no sentido decrescente de temperatura (abaixo de 300 K). Não foram observados fenômenos de histerese térmica em quaisquer das concentrações. Nota-se que a variação total da resistividade elétrica de 1.5 K a 300 K diminui gradualmente à medida que se substitui átomos de ferro por átomos de alumínio até a concentração $x = 0,22$. Esta variação está por volta de $60 \mu\Omega\text{cm}$ para $x = 0,0$, $17 \mu\Omega\text{cm}$ para $x = 0,15$, $10 \mu\Omega\text{cm}$ para $x = 0,18$ e $4 \mu\Omega\text{cm}$ para $x = 0,22$. A amostra $x = 0,25$, embora possua esta variação na mesma ordem de grandeza que as três últimas concentrações descritas, sua variação é de aproximadamente $8 \mu\Omega\text{cm}$, portanto cerca de duas vezes maior que a variação da amostra $x = 0,22$.

O comportamento da resistividade elétrica muda, sensivelmente, com o aumento da temperatura a partir de 1,5 K. No composto YFe_2 (como esperado) o valor da resistividade elétrica sempre aumenta com o aumento da temperatura, como pode ser visto na figura 4.1.2.1. As concentrações $x = 0,15$ e $x = 0,18$ apresentam comportamentos semelhantes ao encontrado no YFe_2 , exceto à baixa temperatura, onde ambas apresentam um mínimo na resistividade. Este mínimo está em 26,5 K para a amostra $x = 0,15$ e em 30,5 K para a amostra $x = 0,18$ (Figuras 4.1.2.2 e 4.1.2.3 respectivamente).

Nas amostras $x = 0,22$ e $x = 0,25$, ao invés de aumen-

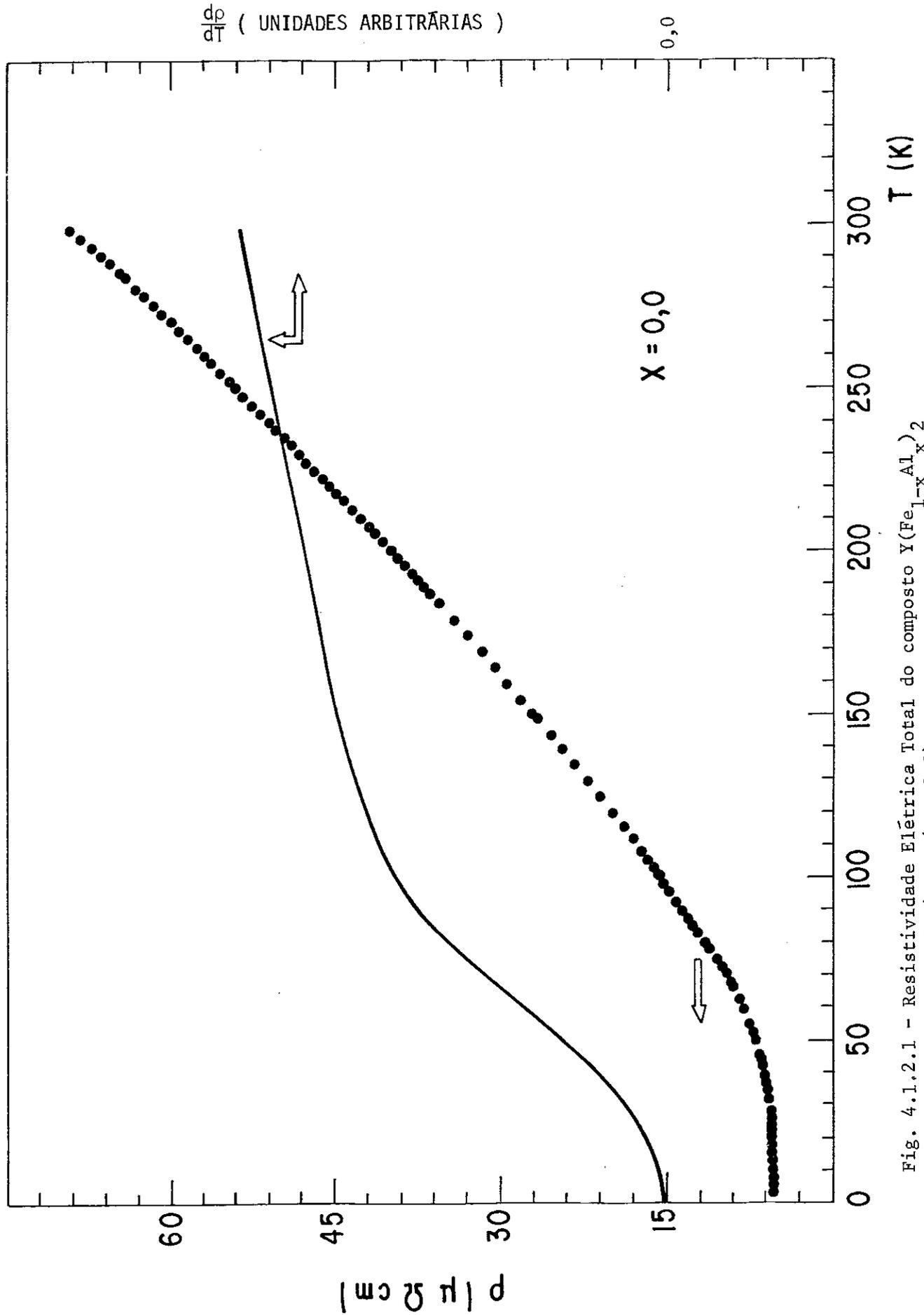


Fig. 4.1.2.1 - Resistividade Elétrica Total do composto $Y(\text{Fe}_{1-x}\text{Al})_2$ e sua derivada ($x = 0,0$).

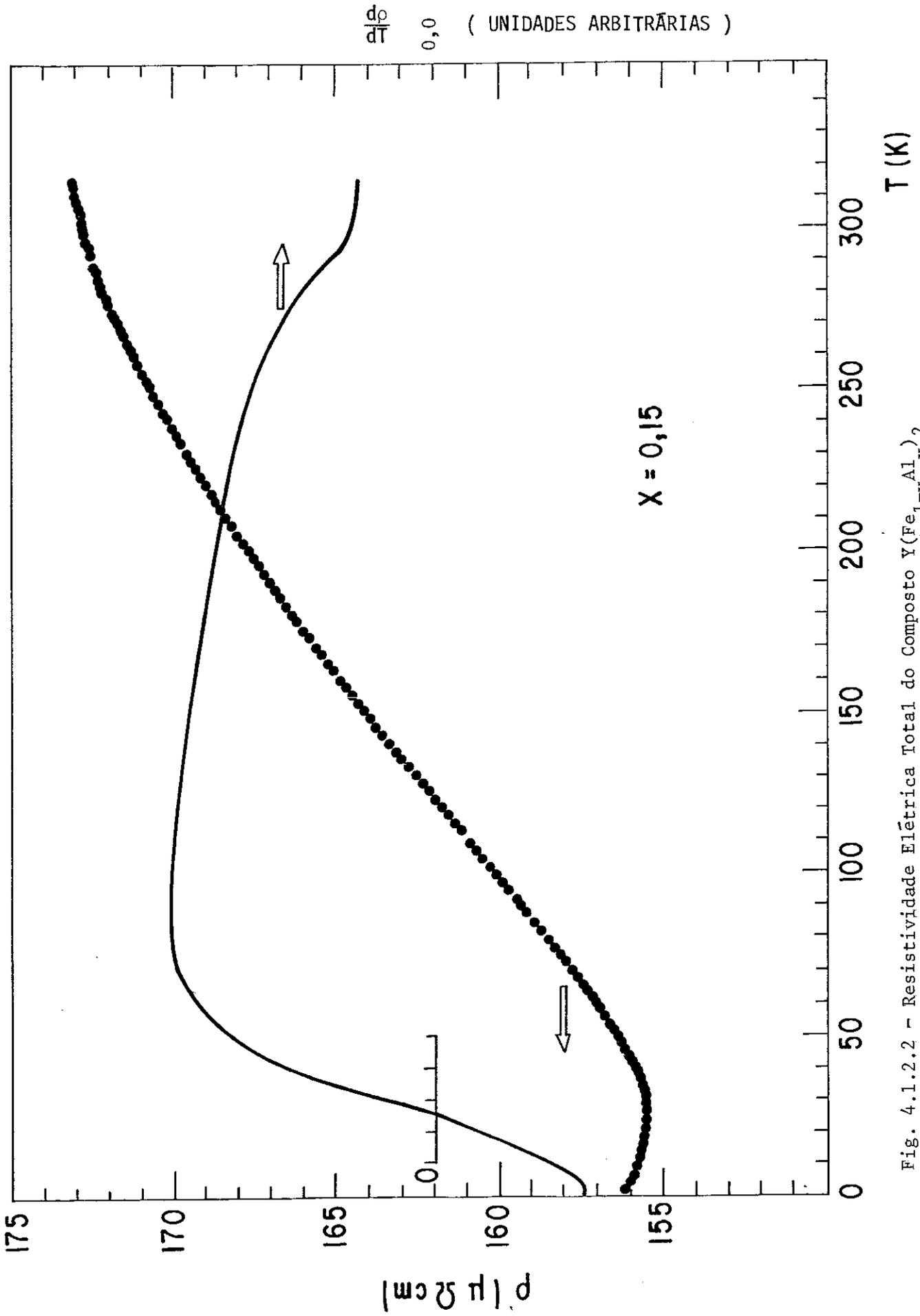


Fig. 4.1.2.2 - Resistividade Elétrica Total do Composto $Y(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e sua derivada ($x = 0,15$)

$\frac{dp}{dT}$ 0,0 (UNIDADES ARBITRÁRIAS)

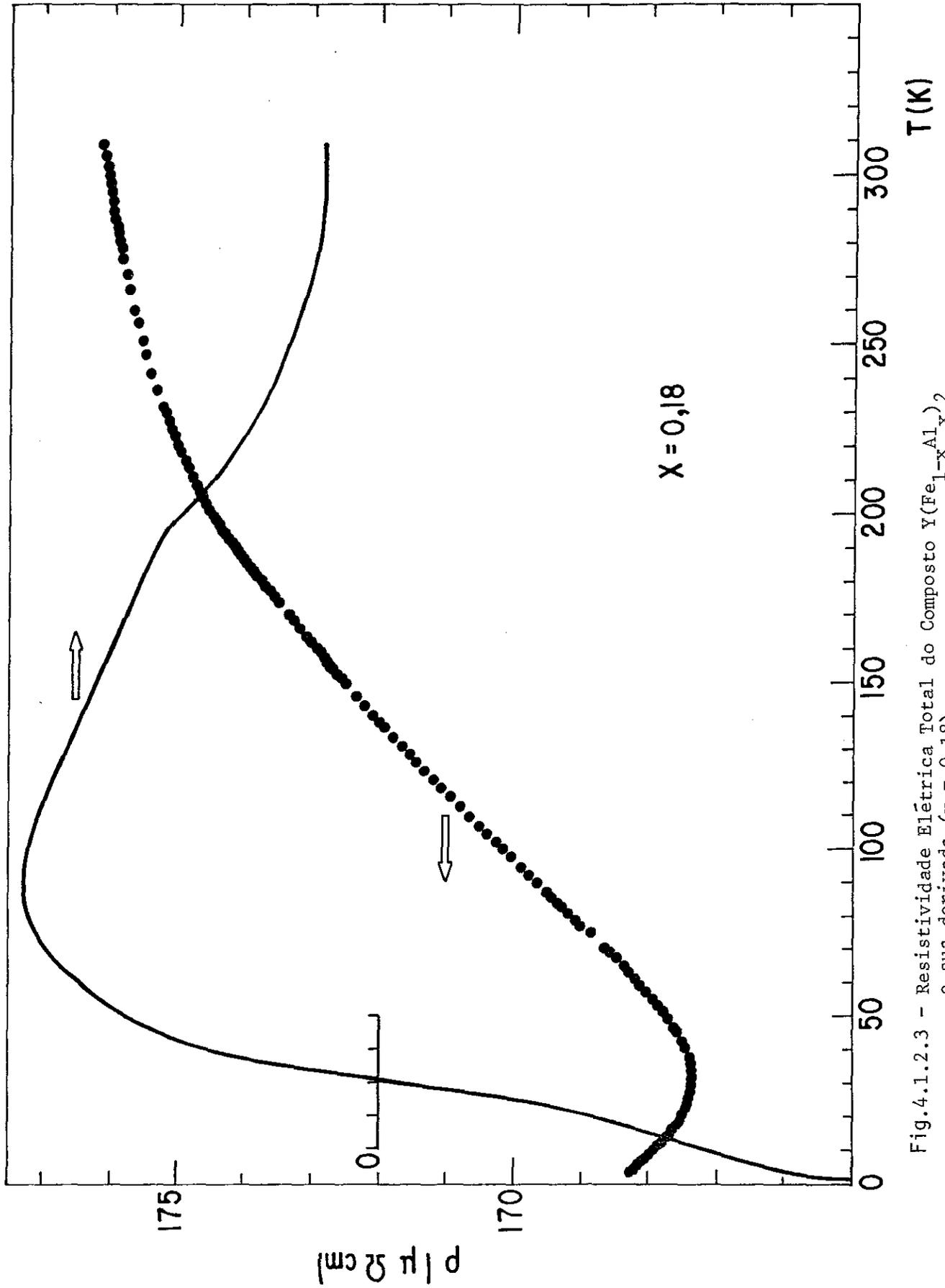


Fig.4.1.2.3 - Resistividade Elétrica Total do Composto $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e sua derivada ($x = 0,18$).

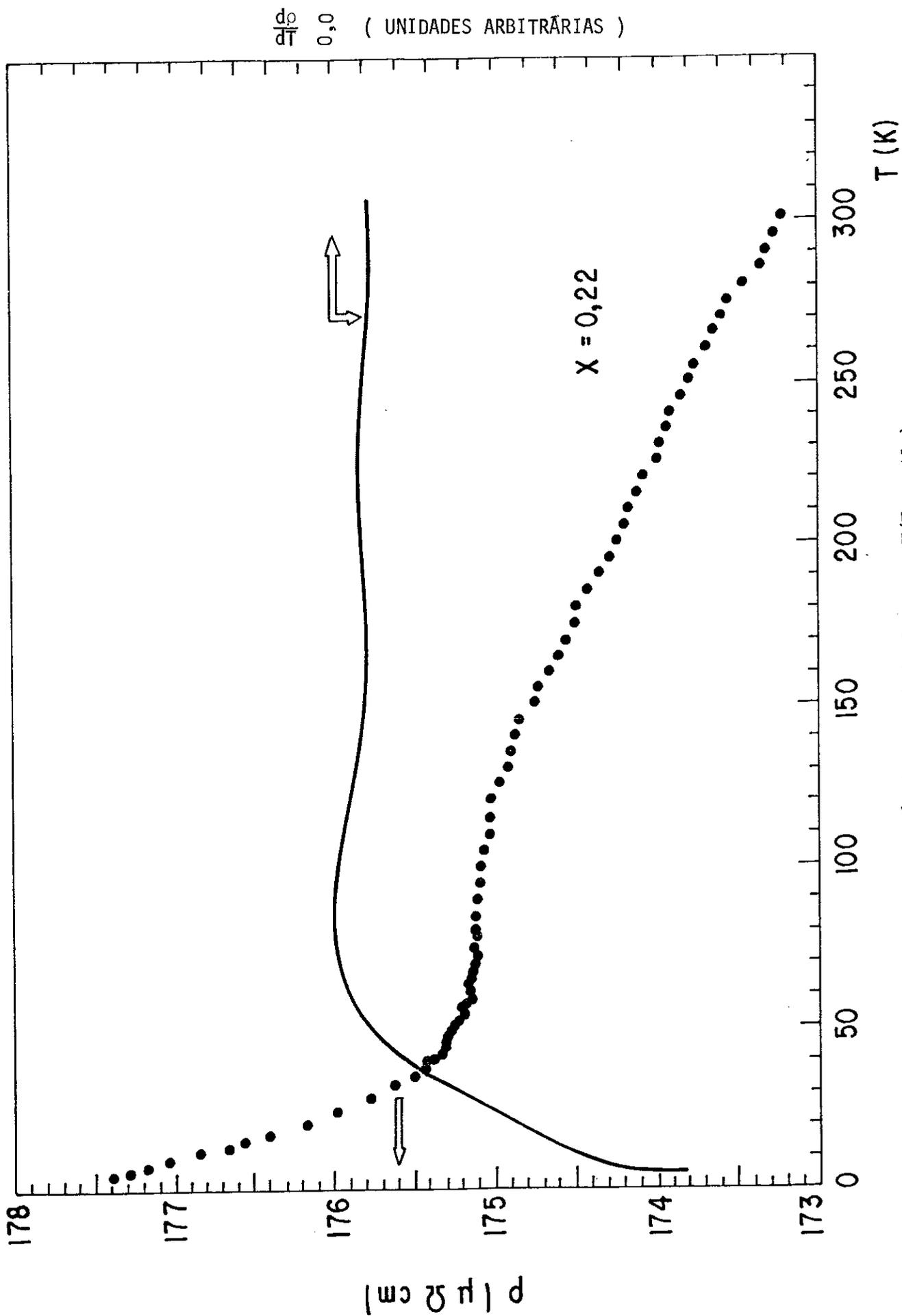


Fig. - 4.1.2.4 Resistividade Elétrica Total do Composto $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e sua derivada ($x = 0,22$).

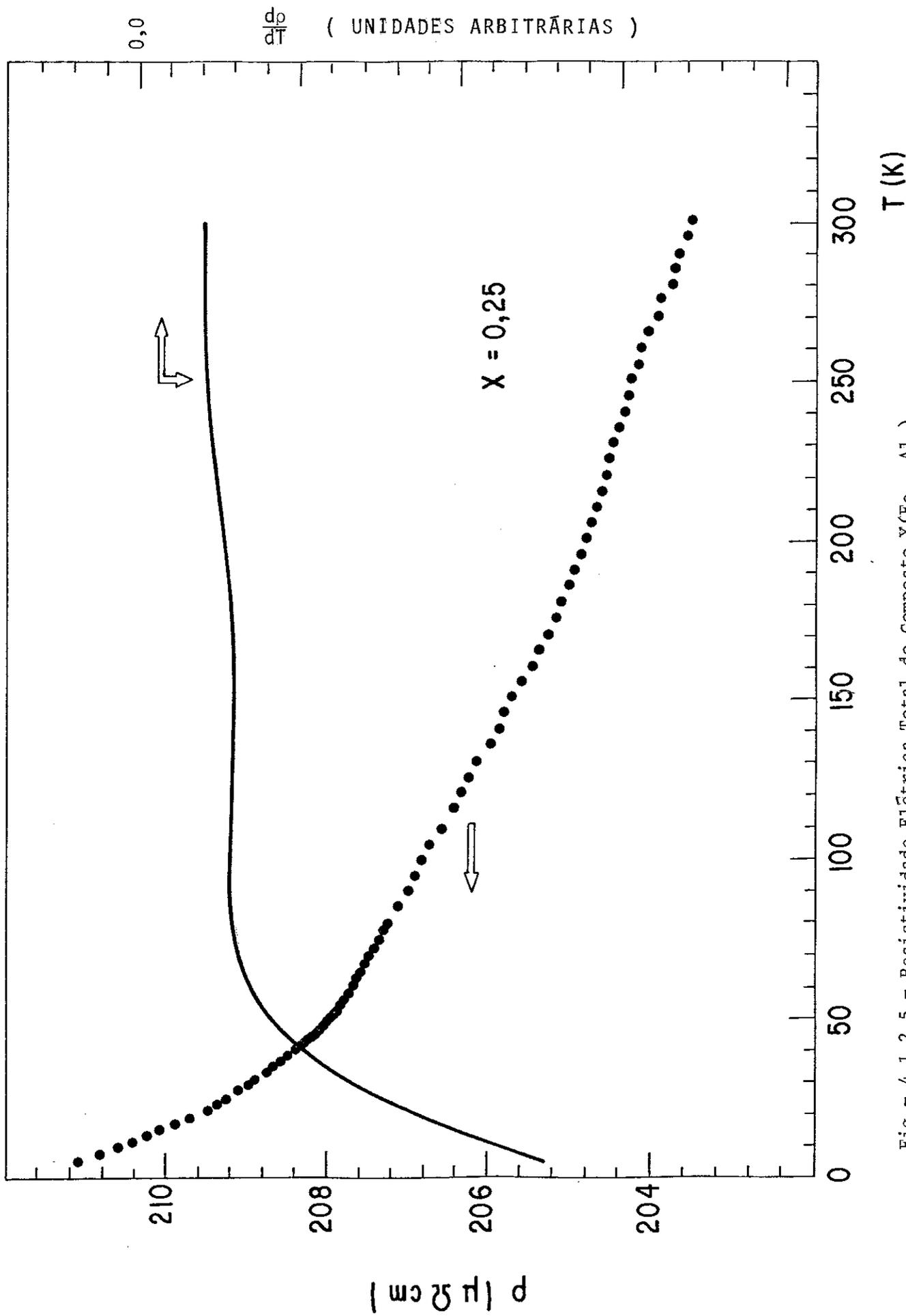


Fig - 4.1.2.5 - Resistividade Elétrica Total do Composto $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ e sua derivada ($x = 0,25$)

tar a resistividade elétrica com a temperatura, observa-se um decréscimo gradativo a partir de uma dada temperatura. Tanto na amostra $x = 0,22$, como na amostra $x = 0,25$, este decréscimo é mais acentuado até cerca de 40 a 50 K. A amostra $x = 0,25$ continua a decrescer o valor da resistividade a partir desta região de temperatura. Para a amostra $x = 0,22$ ocorre um comportamento semelhante, sendo que esta apresenta um comportamento quase constante no intervalo de 60 a 100 K. Os detalhes das medidas de resistividade elétrica destas duas amostras podem ser vistos nas figuras 4.1.2.4 e 4.1.2.5.

Em todas as figuras mencionadas nesta seção também foi traçada a curva da derivada em cada uma das concentrações. Para $x = 0,15$ e $x = 0,18$ a derivada passa por um máximo abaulado e decai lentamente até se tornar quase constante a temperaturas mais altas, o que não acontece para maiores valores de x .

4.1.3 - Medidas de Magnetometria

Embora os parâmetros de rede das amostras estivessem em bom acordo com os da literatura, foi considerado de importância básica remedir as propriedades magnéticas dos compostos $Y (Fe_{1-x} Al_x)_2$ nas mesmas amostras onde foram medidas as propriedades elétricas. Assim procedendo tem-se, além de um controle a mais de qualidade das amostras, uma melhor comparação com os resultados encontrados por Hilscher (15) e precisão na determinação das temperaturas T_F de congelamento.

Estas medidas foram feitas no Laboratório de Magnetometria do CBPF em colaboração com A.Y. Takeuchi em um magnetômetro de amostra vibrante.

As concentrações $x = 0,22$ e $x = 0,25$ apresentaram picos nas medidas de susceptibilidade magnética D.C. nas temperaturas de 48 K e 41 K respectivamente. As medidas de magnetização foram feitas resfriando-se as amostras à temperatura de 4,2 K (hélio líquido) com e sem campo magnético aplicado. Ambos resultados apresentaram comportamento característico de vidro-de spin (como esperado) para esta técnica — o resfriamento sem campo externo aplicado caracteriza o pico, enquanto que o resfriamento com o campo aplicado mostra a remanência. Estas duas curvas podem ser vistas nas figuras 4.1.3.1. e 4.1.3.2

Esta mesma técnica aplicada às concentrações $x = 0,15$ e $x = 0,18$ não caracteriza sem ambigüidade as temperaturas de congelamento T_F de cada uma das amostras, pois ambas são muito sensíveis ao valor do campo magnético externo aplicado, dificultando a determinação precisa de T_F . Medidas em temperaturas mais elevadas foram feitas nestas amostras, com a finalidade de determinar a temperatura de ordem de longo alcance T_C . Encontrou-se os seguintes resultados : para $x = 0,15$, $T_C = 291$ K e para $x = 0,18$, $T_C = 215$ K. Estas medidas podem ser vistas na figura 4.1.3.3.

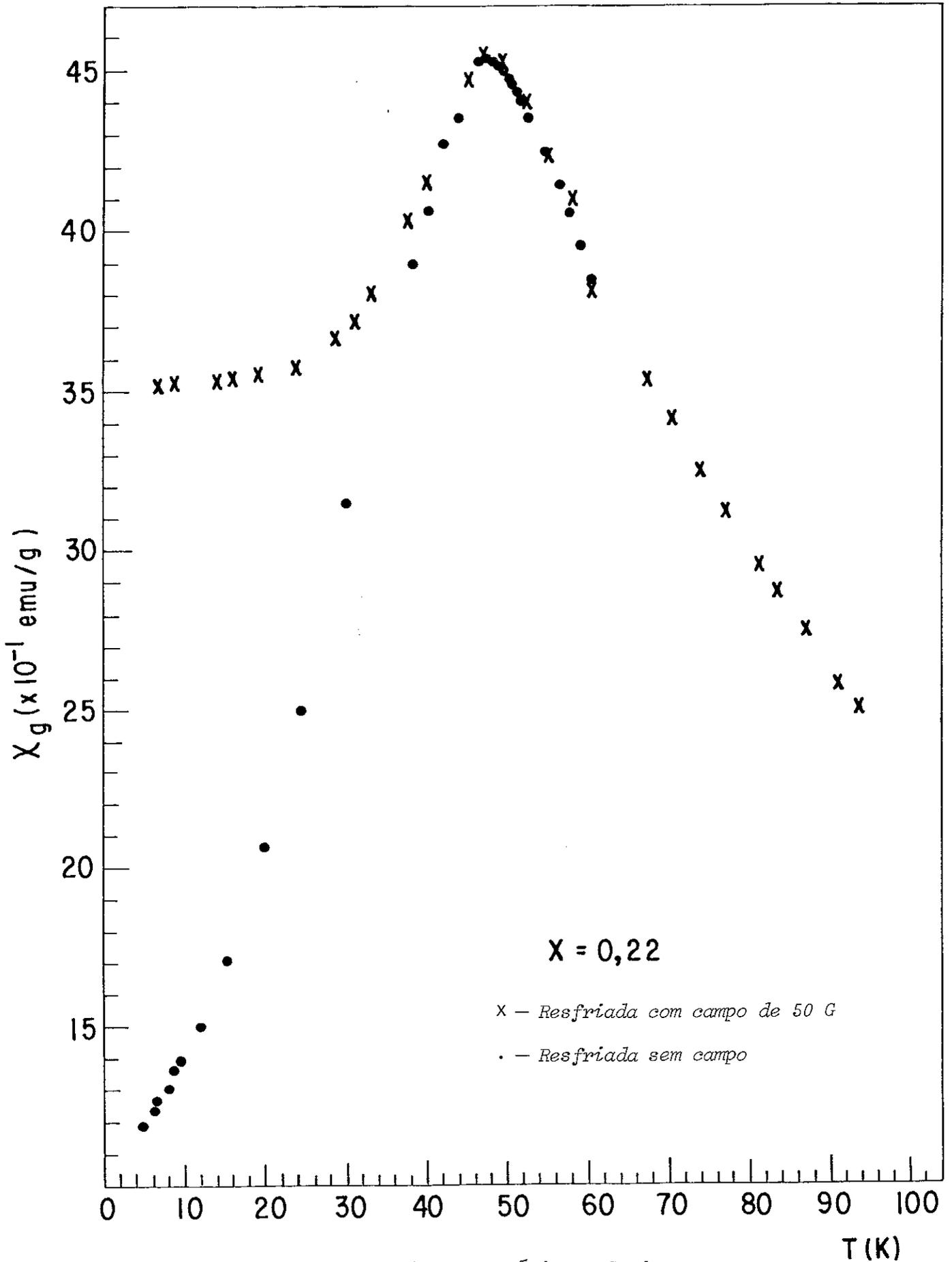


Fig. 4.1.3.1 - Susceptibilidade Magnética D.C. do composto $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ em função da temperatura ($x = 0,22$)

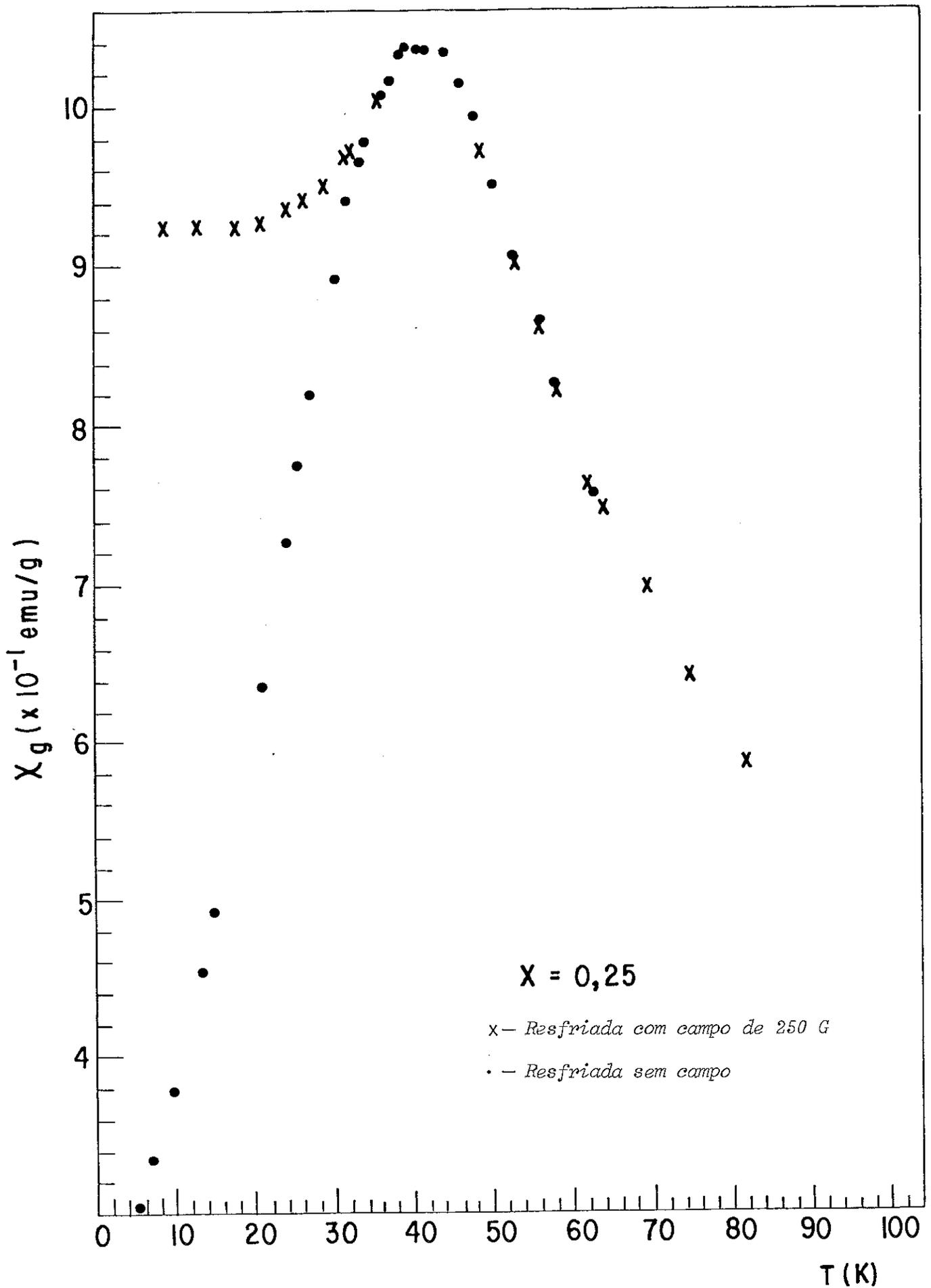


Fig. 4.1.3.2 - Susceptibilidade Magnética D.C. do composto $Y(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ em função da temperatura ($x = 0,25$)

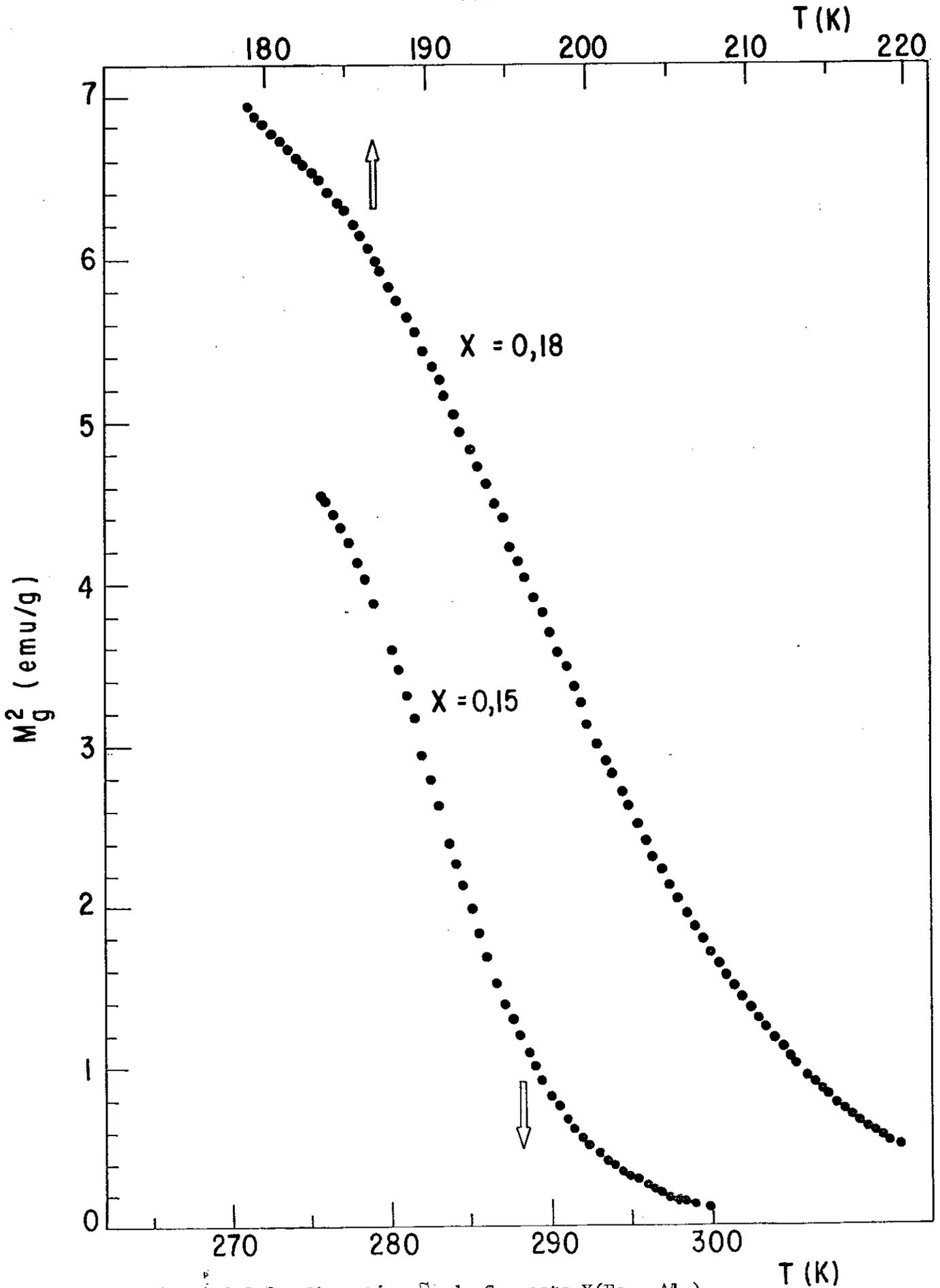


Fig. 4.1.3.3 - Magnetização do Composto $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ para $x = 0,15$ e para $x = 0,18$.

4.2 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.2.1 - Análise de Raios-X

Os resultados confirmaram a estrutura C_{15} para todas as concentrações estudadas. A título de comparação, o gráfico 4.1.1.1 do parâmetro de rede a versus a concentração x , mostra em escala bem ampliada, a proximidade destes valores com os encontrados por Besnus (11). Vê-se neste gráfico as barras associadas ao desvio padrão da extrapolação encontrada pela equação (4.1.1.3).

Duas amostras de cada uma das concentrações $x = 0,22$ e $x = 0,25$ foram fabricadas. Os valores para o parâmetro de rede não ultrapassaram uma diferença de 0.005% e 0,05%, respectivamente, mesmo nos ângulos de difração mais baixos, os quais produzem os maiores desvios na extrapolação para a procura do melhor parâmetro de rede.

O acréscimo dos valores do parâmetro de rede com o aumento da concentração, vistos na figura 4.1.1.1, segue o encontrado pelos valores de Besnus (11) que está em concordância com a lei de Vegard do comportamento linear dos parâmetros de rede entre os extremos da série, YFe_2 e YAl_2 .

4.2.2 – Resistividade em Função da Temperatura

Observamos primeiramente nas curvas de ρ versus T que existe um grande aumento da resistividade residual ρ_0 quando se substitui uma pequena quantidade de ferro por alumínio, figura 4.2.2.1. Em geral, a resistividade residual é causada por impurezas e defeitos na rede, sendo que em sistemas desordenados como $Y (Fe_{1-x} Al_x)_2$ os espalhamentos também são provocados pela desordem advinda da substituição de Fe por Al. Neste caso os elétrons de condução são espalhados pelo potencial devido aos átomos de alumínio V_{sd} que é muito forte, dando uma grande contribuição para a resistividade residual ρ_0 . Em geral há uma correlação entre desordem estrutural e desordem magnética. Outro fator a ser levado em consideração é a existência, à baixa temperatura, de uma fase vidro-de-spin com espalhamentos devido aos aglomerados, tipo defeito magnético estático, causando um aumento adicional a ρ_0 . Esta contribuição, mesmo a zero grau absoluto, foi sugerida por Mydosh (32) em sistemas formados de metal nobre com metal de transição-3d. Em nosso sistema o aparecimento do estado vidro-de-spin dificulta a obtenção do valor nominal da resistividade magnética, pois, obviamente, a obtenção usual feita para ferromagnéticos puros, que seguem a lei de Matthiessen, não seria adequada.

O efeito da desordem provocada pelo alumínio, se reflete também na variação total da resistividade ideal ρ_i ($\rho_i = \rho_{medido} - \rho_0$). Resultados semelhantes foram encontrados em sistemas $R (Fe_{1-x} Al_x)_2$ (33), onde R é uma terra rara.

O composto YFe_2 é um ferromagnético normal com temperatura de Curie 540 K (11). Sua resistividade elétrica foi me

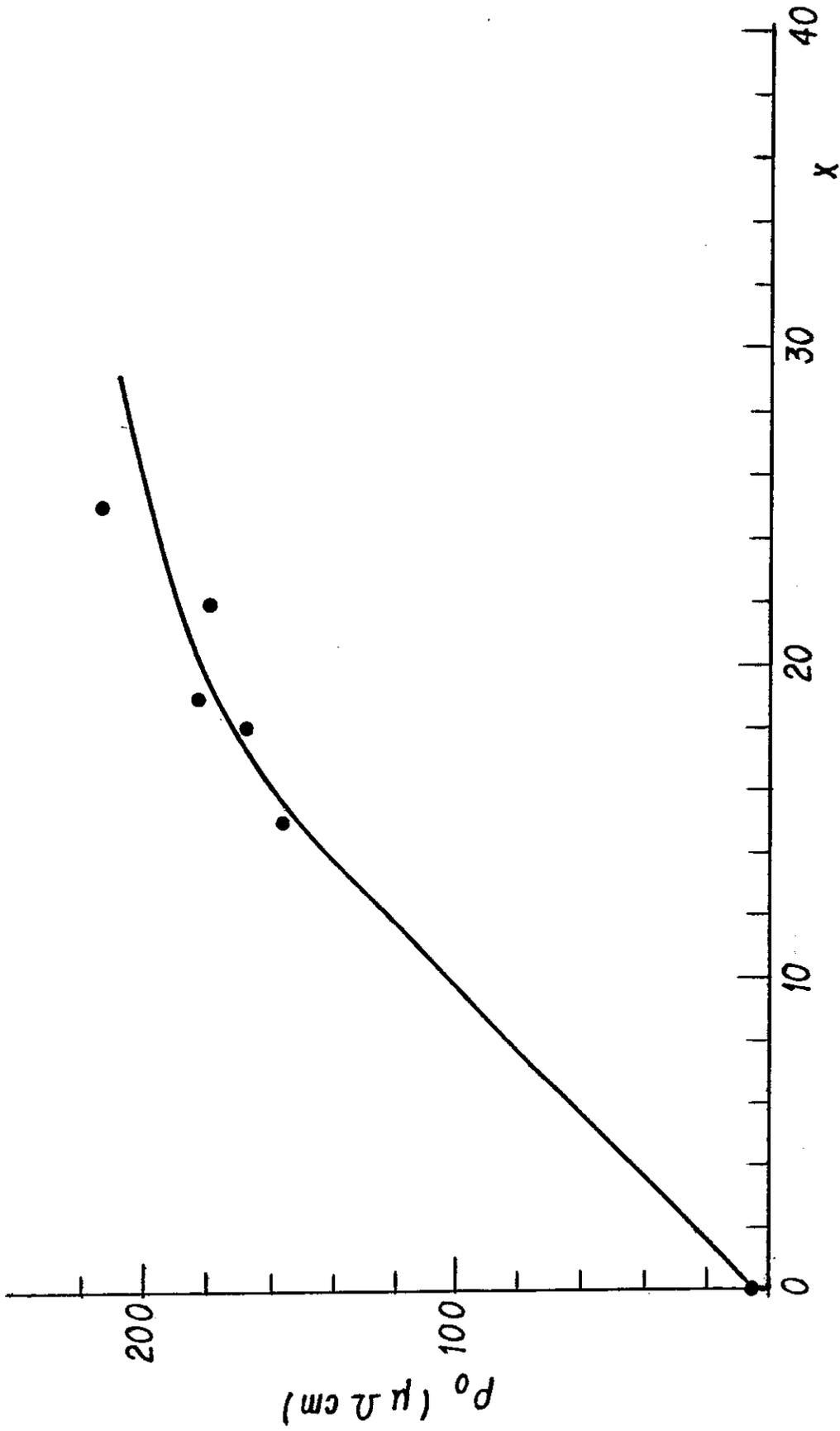


Fig. 4.2.2.1 - Resistividade residual ρ_0 versus concentração x do composto $Y(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

didada por Ikeda (34) de 4,2 a 1000 K. Embora, neste artigo, tenha sido discutido o comportamento de ρ versus T à baixa temperatura, não foi explicitado o valor do coeficiente A do termo AT^2 da resistividade à baixa temperatura. Como é sabido, este termo representa em metais o espalhamento devido a colisões elétron-elétron e em metais ferromagnéticos este é devido, principalmente aos magnons. Como mostra a figura 4.2.2.2 foi evidenciado uma região de temperatura onde o termo AT^2 domina com um valor relativamente alto de $A = 2 \times 10^{-4} \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ quando comparado a outros compostos binários ferromagnéticos. Esta região se estende até aproximadamente 19 K.

Como podemos observar nas figuras 4.1.2.2 a 4.1.2.5, o comportamento da resistividade nas concentrações que apresentam um estado vidro-de-spin à baixa temperatura é bastante distinto do mostrado no composto YFe_2 . Estas concentrações como descrito na introdução, foram escolhidas a partir do diagrama de fase magnético apresentado por Hilscher (15) mostrado na figura 2.3.1. Para analisarmos o comportamento da resistividade em função da temperatura é conveniente, inicialmente, fazermos uma análise separada das regiões: (a) - onde o sistema passa de um estado vidro-de-spin para uma fase ferromagnética antes de chegar à fase paramagnética e (b) - onde o sistema passa diretamente à fase paramagnética.

Região (a) — Como apresentado na seção 4.1 as duas amostras fabricadas nesta região ($x = 0,15$ e $x = 0,18$) exibem mínimos na resistividade elétrica à baixa temperatura. O de crescimento de ρ com o aumento de T (até 26,5 K para $x = 0,15$ e até 30,5 K para $x = 0,18$) está relacionado ao congelamento dos

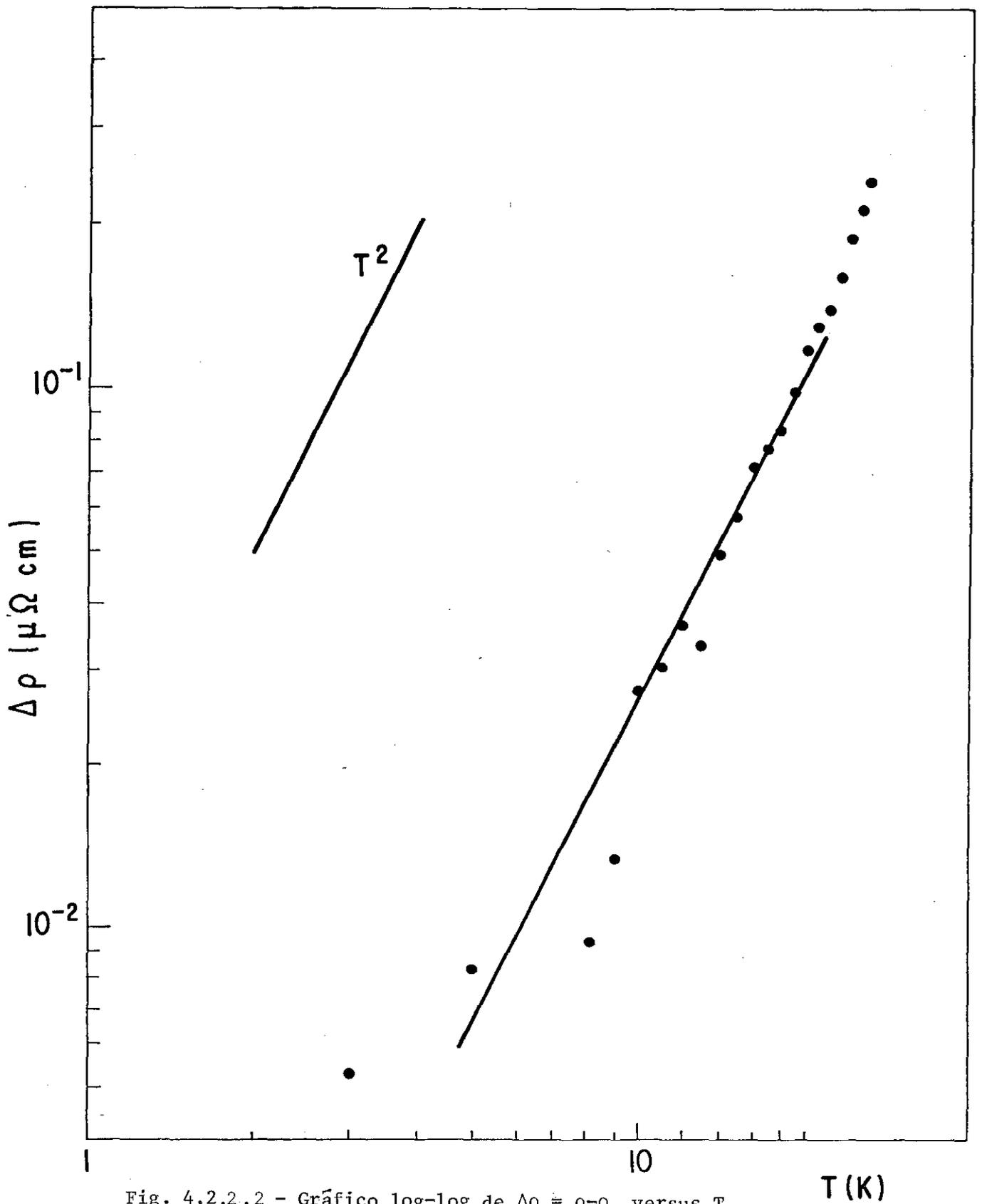


Fig. 4.2.2.2 - Gráfico log-log de $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ versus T do composto YFe_2 à baixas temperaturas.

momentos magnéticos dos spins dos ions. Tendo em vista que medidas de magnetização em função da temperatura nestas amostras dependem fortemente do campo magnético aplicado, foram feitas medidas da variação da indução magnética (AC) com a temperatura, que determinaram a temperatura crítica de congelamento T_F , onde T_F foi medido do ponto de inflexão de χ versus T . Este valor está em torno de 23 K para a concentração $x = 0,15$ e portanto, antes do mínimo em ρ . Porém as mesmas medidas feitas na concentração $x = 0,18$ determinaram um valor em torno de 44 K que encontra-se após o mínimo. Na figura 4.2.2.3 mostramos uma parte do diagrama de fases magnético com resultados da literatura e deste trabalho. Podemos observar que há um bom acordo entre ambos.

Medidas de espalhamentos de neutrons feitas por Murani (35) em ligas vidro-de-spin mostram uma forte tendência de que exista uma série de temperaturas de congelamento T_F em uma mesma liga. A existência desta série de temperaturas T_F está relacionada a aglomerados magnéticos de dimensões diferentes que são congelados em diferentes temperaturas. Neste sentido, a passagem do sistema do estado vidro-de-spin para fase ferromagnética pode ser por percolação, onde aglomerados magnéticos "infinitos" coexistem com pequenos aglomerados magnéticos, fazendo com que exista uma gama de temperaturas críticas que influencia o comportamento da resistividade. Isto porque, o livre caminho médio associado aos elétrons de condução é pelo menos da ordem dos aglomerados e, assim, a resistividade será sensível a ordem dentro dos aglomerados.

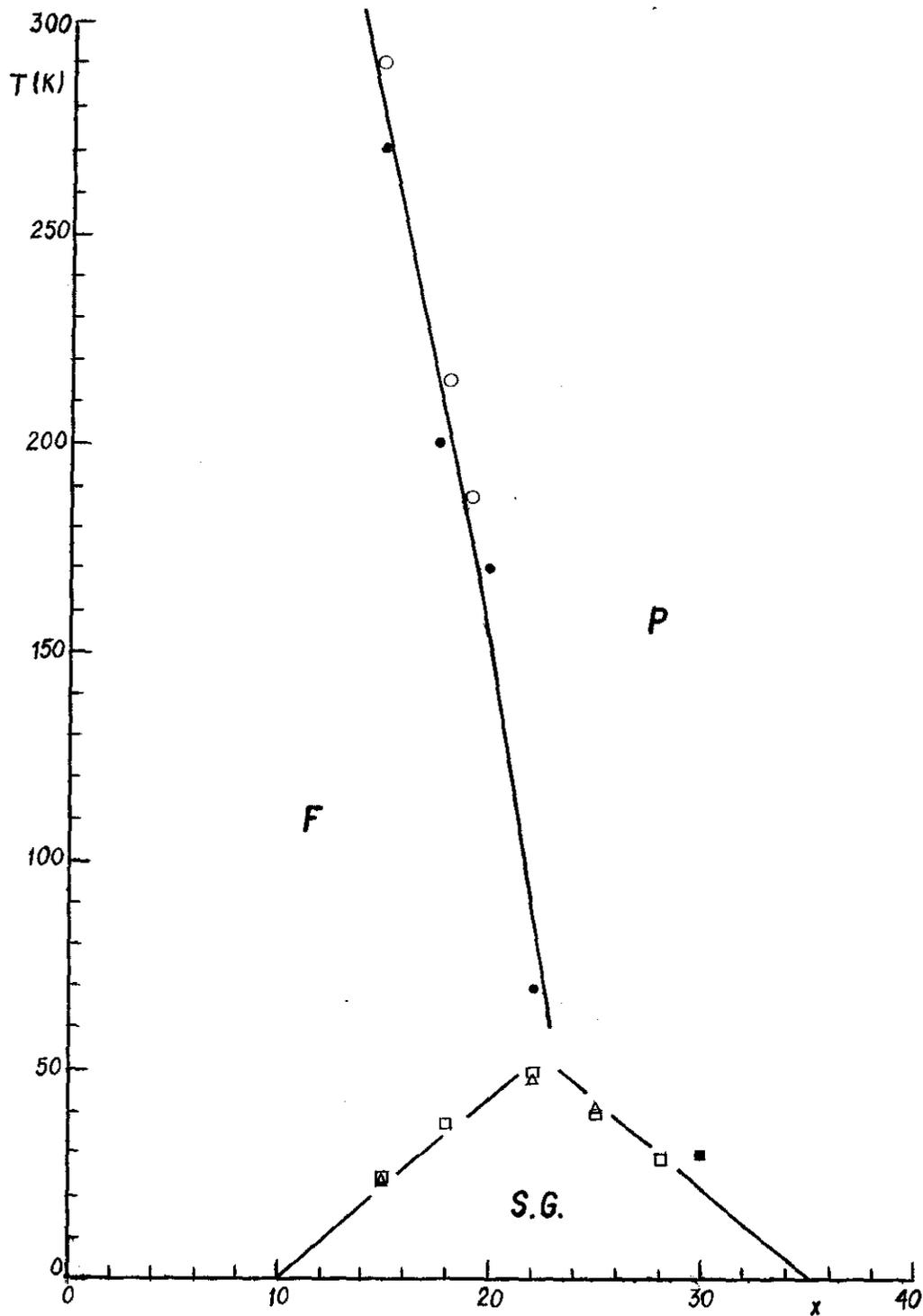


Fig.4.2.2.3 - Diagrama de fase do sistema $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$ para $0,10 < x < 0,35$
 ○ - T_C , este trabalho. ● - T_C , Besnus. △ - T_F , este trabalho
 □ - T_F , Hilscher. ■ - T_F , Steiner.

Prosseguindo a análise de ρ com relação ao aumento de temperatura, espalhamentos devido às vibrações térmicas vão se somando aos produzidos pelos ions magnéticos até que o sistema atinge um estado de desordem magnética total a partir da temperatura de Curie T_C . Esta temperatura, como é sabido, é determinada através do máximo na curva de $d\rho/dT$ versus T . Porém, em nosso sistema, após a transição vidro-de-spin-ferromagnético, a inclinação de ρ é alterada e observamos máximos abaulados na curva de $d\rho/dT$, em torno de 80 K para $x = 0,15$ e de 88 K para $x = 0,18$, que possivelmente mascaram os máximos que determinam o valor de T_C para ambas concentrações. As curvas de $d\rho/dT$ mostram apenas pequenas alterações nas temperaturas de Curie determinadas nas medidas de magnetização D.C., como mostra a figura 4.1.3.3.

As temperaturas de T_{min} correspondentes aos valores de mínimo em ρ nesta região foram obtidas do ponto onde a curva de $d\rho/dT$ versus T se anula. Os valores obtidos indicam que o máximo na resistividade se desloca para valores mais elevados em T quanto maior for a concentração de alumínio no composto, como pode ser visto na figura 4.2.2.4. Nestas amostras que apresentam mínimo, não foi possível determinar comportamento em $T^{3/2}$ ou T na região onde o sistema encontra-se em estado vidro-de-spin. O ajuste destas potências de T é usual na análise do comportamento da resistividade em ligas vidro-de-spin.

Muitos são os mecanismos de espalhamento que provocam o aparecimento de mínimos em ρ versus T a baixas temperaturas em um sistema vidro-de-spin. Por exemplo:

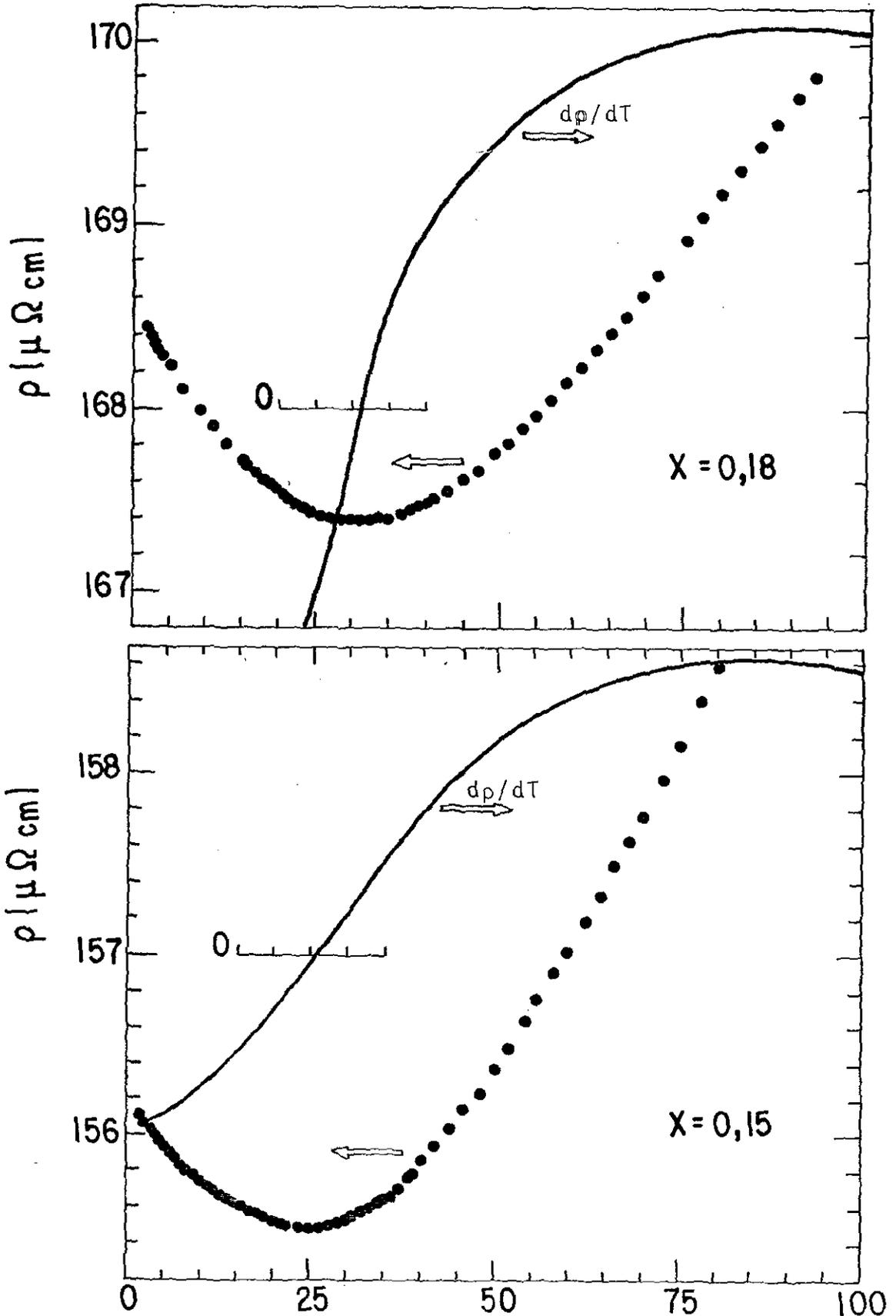


Fig. 4.2.2.4 - Resistividade Elétrica Total do Composto $Y(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ para $x=0,15$ e $x=0,18$ de 1,5 a 100K — Derivada.

a) Espalhamento elástico dependente do spin ($-T^2$) superposto a espalhamento inelástico de spin-flip (T^2 e T^4) (36);

b) Interação RKKY seguida de variação logarítmica positiva, tipo liga de Coles (27);

c) $\frac{|V|}{\Gamma} > 1$, ou seja, quando a razão entre o potencial eletrostático devido a diferença de cargas entre o metal da matriz e da impureza e a largura de banda Γ da matriz seja maior que um (25);

d) Passagem gradual de uma fase magnética mista de vidro-de-spin e ferromagnetismo a uma fase ferromagnética pura (37).

Dependendo do elemento magnético, da matriz e da concentração, haverá o predomínio de um ou mais destes mecanismos. Talvez o mecanismo d seja o mais adequado para descrever os nossos resultados obtidos para o sistema $Y (Fe_{1-x} Al_x)_2$ na região (a).

Região (b) — Duas amostras foram fabricadas nesta região ($x = 0,22$ e $x = 0,25$). Das observações do comportamento da resistividade, à baixa temperatura, retiramos um ponto em comum com o comportamento das amostras na região (a), que é o decréscimo de ρ com o aumento de T devido ao congelamento dos spins magnéticos. Na seção 4.1 foram dados os valores das temperaturas de congelamento T_F para ambas as amostras. Do conhecimento prévio de que após esta temperatura as ligas passam para fase paramagnética, poderíamos ser induzidos a acreditar, antes da realização das medidas, que os espalhamentos devido a fonons provocariam o aumento da resistividade

quando a temperatura crescesse. Ao contrário, nas curvas de ρ versus T , para ambas as amostras, não observamos este aumento de ρ , mas sim um decréscimo como bem mostram as figuras 4.1.2.4 e 4.1.2.5. Como sabemos poucos são os fenômenos que podem fazer reduzir a resistividade de uma liga quando a temperatura aumenta. Sob certas condições, para fenômenos deste tipo, em ligas que têm como um dos elementos um metal de transição e o outro um elemento não-magnético, pode-se pensar numa aplicação do modelo de Mott visto na seção 2.1. O fato da resistividade residual ρ_0 crescer com o aumento de x (em nosso sistema vemos que este acréscimo chega a aproximadamente $178 \mu\Omega\text{cm}$ em $x = 0,22$ e $212 \mu\Omega\text{cm}$ em $x = 0,25$), juntamente com o fato da resistividade decrescer na região de temperatura onde o espalhamento devido a fonons é mais efetivo, nos leva a inquirir se este comportamento estaria associado ao modelo proposto por Mott cujas conseqüências experimentais são idênticas.

A idéia básica do modelo de Mott aplicado ao nosso sistema é que ao substituírmos os átomos de Fe por Al, diminuindo o número de átomos de Fe na liga, os elétrons adicionais por átomo de Al irão ocupar a banda de condução, sendo que seu principal efeito é o de preencher os buracos-d. Através desta imagem, conclui-se que a densidade no nível de Fermi deve diminuir a medida que o Al é adicionado até que os buracos-d fiquem completamente preenchidos. Continuando-se este processo, pode-se afirmar que a corrente elétrica seria devido somente a banda-s. Dos dados obtidos da literatura pesquisada observamos que a extrapolação do decréscimo da temperatura de Curie e do momento magnético médio vai a zero na concentração $x = 0,25$ (Besnus(11)).

Grössinger (38) interpretou esta variação da magnetização como sendo devido ao preenchimento da banda-3d do Fe e Buschow (12) também chegou à mesma conclusão para explicar o decréscimo de suas medidas do momento magnético médio.

Estas conclusões são importantes na análise da aplicação do modelo de Mott, pois a mudança na densidade de estados-d provoca efeitos bem característicos na resistividade elétrica.

Analisando nossos dados experimentais observamos mais uma vez, que estes, para amostras nesta região, parecem concorrer para uma explicação em termos do modelo de Mott. O modelo de Mott ao analisar o espalhamento devido a fonons assume que o gás de elétrons-d não está completamente degenerado e que a energia kT nesta região de temperatura não pode ser considerada desprezível comparada a energia de Fermi medida no topo da banda-d. Sob estas circunstâncias, faz-se uso do fator de correção $(1-BT^2)$ onde B é dado pela equação 2.1.2.9. Esta correção caracteriza o decréscimo na resistividade elétrica na faixa de temperatura onde o espalhamento é devido, principalmente, a fonons.

Em nosso sistema na concentração $x = 0,25$ observa-se um decréscimo constante de ρ evidenciando uma dependência dos espalhamentos devido a fonons com a densidade de estados-d do ferro. Porém, uma afirmação mais incisiva e complementar desta interpretação só seria possível com o estudo da densidade de estados no nível de Fermi da liga e de dados experimentais da dependência da temperatura característica de Debye com a concentração.

A amostra $x = 0,22$ na faixa de temperatura de aproximadamente 60 a 100 K, embora se observe uma suave tendência do decréscimo de ρ , sentimos um comportamento quase constante nesta faixa de temperatura. Atribuímos este comportamento a uma leve saturação dos efeitos de espalhamentos remanescentes do estado ferromagnético (para $x < 0,22$), antes do sistema passar a sofrer os espalhamentos que causam o decréscimo mais acentuado de ρ . Esta concentração, como pode ser observado no diagrama de fase proposto por Hilscher (figura 2.3.1) encon-tra-se nas proximidades do ponto extremo de concentração a partir do qual não mais se observa interações de longo alcance até o final da região cúbica C_{15} . Besnus (11), diferentemente de Hilscher, chegou a medir uma temperatura de Curie de 70 K para esta concentração. Como é sabido, estas diferenças no comportamento magnético são muito sensíveis a variação de tratamento térmico a que as ligas são submetidas. Nossas medidas de magnetização, como as de Hilscher, não detetaram para $x = 0,22$ ordem magnética de longo alcance.

Com relação ao decréscimo de ρ com aumento de T , caberia, neste ponto, mencionarmos um outro modelo dedicado a explicação do coeficiente negativo da resistividade. Este modelo foi proposto por Markowitz (39) que atribui este comportamento como sendo proveniente de uma mistura de mecanismos de espalhamento causado pelo potencial com espalhamento devido a fonons. Markowitz e Harris (40) mostraram que tais coeficientes negativos são conseqüências da alta energia dos elétrons quando o nível de Fermi localiza-se numa região de baixa densidade de estados e mencionam que existe uma correlação entre

a alta resistividade (caso de nosso sistema que é de $\sim 200 \mu\Omega\text{cm}$) e o conceito de Mott. Mostramos aqui uma breve apresentação do modelo de Markowitz. Markowitz propõe que para explicar o coeficiente de temperatura negativo, a regra de Matthiessen (equação 2.1.1.1) deve ser modificada utilizando-se o fator de Debye-Waller, dado por $\exp(-2W(T))$; isto é, a equação 2.1.1.1 deve ser escrita na forma:

$$\rho(T) = (\rho_0 + \rho_i(T)) \exp(-2W(T)) \quad (4.2.2.1)$$

onde ρ_i é a resistividade ideal e $W(T)$ é dado por:

$$W(T) = \left(\frac{3 \hbar^2 k^2}{2mk_B \Theta_D} \right) \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \left(\frac{1}{e^z - 1} + \frac{1}{2} \right) z \, dz \quad (4.2.2.2)$$

O fator de Debye-Waller é proposto com a finalidade de incluir no cálculo da resistividade os vários processos de espalhamento de fonons de ordem superiores. Markowitz mostra também, em sua análise, que o fator de Debye-Waller somente é significativo em sistemas onde a resistividade residual é muito maior comparada a resistividade ideal. Este modelo foi adaptado por Whittle (41) para explicar o comportamento do coeficiente negativo de temperatura observado nas medidas de ρ do sistema $\text{Co}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)$ no intervalo de composição onde se mediu altos valores de resistividade elétrica (200-300 $\mu\Omega\text{cm}$).

Para verificarmos a adaptação deste modelo ao nosso sistema precisaríamos de medidas de calor específico, como também da análise da magnitude da energia de Fermi.

Muitos mecanismos que explicam o coeficiente negativo da resistividade de ligas desordenadas, que têm valores al-

tos de resistividade, são válidos quando o livre caminho médio dos elétrons de condução é no mínimo um pouco maior que os espaçamentos atômicos. Mott (42) concluiu que a condutividade elétrica destas ligas será tão pequena quanto a condutividade metálica mínima; isto é, quando o livre caminho médio do elétron for tão pequeno quanto o espaçamento atômico. Ohkawa (43) com a finalidade de explicar este comportamento anômalo nos metais (onde se observa altos valores em ρ) utiliza-se do modelo de fase aleatório, proposto por Mott, Hindley e Friedman (43), no limite do menor livre caminho médio. Ohkawa propõe que o mecanismo que provoca o coeficiente negativo da resistividade é devido à supressão do espalhamento usual devido a fonons. Isto é, no espalhamento usual devido a fonons ocorre espalhamentos coerentes provenientes de ions que estão distribuídos numa vasta região no metal; no entanto, nas ligas onde se observa altos valores da resistividade e decréscimo de ρ com o aumento de T , se o livre caminho médio do elétron é do tamanho do espaçamento da rede, tal espalhamento coerente dificilmente ocorre. A nova imagem que passamos a ter é a seguinte. A rede vibra e o par de átomos vizinhos mais próximos ora se aproximam, ora se afastam. Como resultado a corrente efetiva entre os átomos cresce com o aumento das amplitudes de vibração da rede, daí o aumento na condutividade.

No início desta seção, para sermos práticos e facilitar a análise de nosso estudo, resolvemos dividir a região de vidro-de-spin nas regiões (a) e (b). Para finalizarmos, ressaltamos, que esta divisão, do ponto de vista da resistividade elétrica, é puramente didática, pois poderia dar a entender que os

dois comportamentos distintos observados estariam obrigatoriamente associados às correspondentes transições de fase das regiões (a) e (b). Ao contrário, medidas recentes (44) realizadas na concentração $x = 0,19$ (que pelo diagrama de fase magnético proposto por Hilscher a classificariamos na região (a)) demonstram que o comportamento da resistividade elétrica é semelhante aos das ligas da região (b) e no entanto, medidas magnéticas feitas nesta liga evidenciam ordem de longo alcance característico das ligas na região (a). Nota-se também que a partir de T_C a resistividade decresce mais fortemente com a temperatura como em $x = 0,22$ e $x = 0,25$.

CONCLUSÃO

O estudo do comportamento da resistividade elétrica ρ dos compostos $Y (Fe_{1-x} Al_x)_2$ na região de concentração onde aparece um estado de vidro-de-spin, evidenciou comportamentos bem distintos que podem ser resumidos da seguinte maneira. Nas concentrações de maior percentagem de ferro as medidas apresentaram, como resultado mais relevante, a presença de mínimo na curva de ρ versus T . A temperatura de congelamento T_F pode se encontrar tanto antes, como após este mínimo. Nas concentrações com menor percentagem de ferro não mais observamos a formação de mínimos, permanecendo o comportamento de decréscimo da resistividade com relação ao aumento de temperatura quando o sistema encontra-se no estado vidro-de-spin. Na região de temperatura posterior à temperatura de congelamento T_F outro resultado interessante foi encontrado: o decréscimo de ρ para T crescente até a temperatura ambiente. Nestas concentrações fazemos sugestões de um tratamento teórico em termos do modelo de Mott para a resistividade advinda do espalhamento devido a fonons. O emprego deste modelo se baseia nas evidências experimentais existentes. São elas:

1 - preenchimento da banda-d do ferro para concentrações crescentes de Al.

2 - aumento da resistividade residual com o aumento da concentração.

3 - o decréscimo na resistividade com o aumento da

temperatura.

Por outro lado, além das três características citadas acima, os valores altos da magnitude da resistividade total sugerem também uma explicação em termos do modelo de Markowitz.

A análise de $d\rho/dT$ evidencia um máximo alargado para todas as concentrações, com excessão da concentração com $x = 0,25$. Estes máximos dificultam sensivelmente a determinação da temperatura de Curie através das medidas de resistividade elétrica que, usualmente, são observadas através do máximo em $d\rho/dT$.

A obtenção da resistividade magnética ficou seriamente prejudicada com o aparecimento dos mínimos na resistividade devido ao estado vidro-de-spin. Esta fase de congelamento impossibilitou a obtenção usual de ρ_{mag} que é feita baseada na subtração dos espalhamentos independentes da temperatura e dos espalhamentos devido às vibrações térmicas.

Finalmente, a conclusão mais geral que podemos tirar deste trabalho, é que dentre os vários estudos de resistividade em ligas vidro-de-spin, este sistema não somente se enquadra nos que apresentam mínimo na curva de ρ versus T para certas concentrações, como também está enquadrado no grupo minoritário de ligas que apresentam o decréscimo de ρ com o aumento de T . Recentes medidas feitas na concentração $x = 0,19$ parece indicar que estes dois comportamentos de ρ não estão obrigatoriamente relacionados às transições vidro-de-spin-ferromagnetismo-paramagnetismo ou às transições vidro-de-spin-paramagnetismo. Este fato sugere mais uma vez que o coeficiente

de temperatura negativo, a altas temperaturas, está relacionado principalmente ao predomínio das propriedades elétricas sobre as propriedades magnéticas.

Como prosseguimento deste trabalho vamos estudar com mais detalhe o comportamento da resistividade entre $x = 0,18$ e $x = 0,22$ e entre $x = 0,10$ e $x = 0,15$. Sugerimos também um trabalho dedicado ao estudo do calor específico com a obtenção das correspondentes temperaturas características de Debye Θ_D juntamente com a determinação teórica da densidade de estados no nível de Fermi, para que se possa efetivar, ou não, a aplicação do modelo de Mott ou do modelo de Markowitz na análise teórica da queda da resistividade com o aumento de temperatura.

REFERÊNCIAS

- 1 - J.S.Dugdale - " The Electrical Properties of Metals and Alloys" - Edward Arnold (1977).
- 2 - George Terence Meaden - "Electrical Resistance of Metals" - Heiwood Books (1965).
- 3 - Leonard I. Schiff - "Quantum Mechanics" - Mc Graw-Hill Book Company (1968).
- 4 - J.H.Wernick - "Topologically close packed structures"-em J.H.Westbrook - Intermetallic Compounds - Ed. John Wiley and Sons Inc, N.Y. (1967) Cap.12
- 5 - Peter M. Robinson - "Thermodynamic Properties" - em J.H. Westbrook - Intermetallic Compounds - Ed. John Wiley and Sons Inc, N.Y. (1967) Cap.3 .
- 6 - G.S. Rushbrooke - "Note on the Composition of Alloys with Composition Near Al_2Cu - Proc. Phys.Soc. (London) 52 (1940) 701
- 7 - R.C. King e O.J.Kleppa - Acta. Met. 12 (1964) 87
- 8 - J.H.Wernick, S.E.Haszko e D.Dorsi - J. Phys. Chem.Solids 23 (1962) 567
- 9 - B.W.Roberts - "Superconductive Properties" - em J.H.Westbrook - Intermetallic Compounds - Ed. John Wiley and Sons Inc, N.Y.(1967) Cap.29
- 10 - W.Steiner, R.Haferl e R Grossinger - "Mossbauer and Magnetic Investigations of $Y(Fe_xAl_{1-x})_2$ " - Journal de Physique 1 41 (1980) C1- 193

- 11 - M.J.Besnus, P.Bauer e J.M.Génin - "Magnetic and ^{57}Fe Mossbauer Study of $\text{Y}(\text{Fe}_{1-c}\text{Al}_c)_2$ Alloys : Local Environment effects" - J.Phys.F:Metal Phys. 8 (1978) 191-204
- 12 - K.H.J.Buschow - "Crystal Structure and Magnetic Properties of $\text{Y}(\text{Fe}_{2x}\text{Al}_{2-2x})$ Compounds" J.of the Less-Common Metals 40 (1975)361-363.
- 13 - E.Burzo, R.Baicán e P.Armas - "On the Magnetic Behaviour of $\text{Y}(\text{Fe}_c\text{Al}_{1-c})_2$ Alloys" - J.Phys. F:Metal Phys. 9 3(1979) L47-L50.
- 14 - M.J.Besnus J.M.Bouton R.Clad e A.Herr - "Local Model for Magnetism in $\text{Y}(\text{Fe}_{1-c}\text{Al}_c)_2$ alloys" - Physica 86-88B(1977) 85-86.
- 15 - G.Hilscher,R.Grossinger,V.Sechovsky e P.Nozar - "The Extent of Localization of the Fe Moment in $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ e $\text{Zr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ — A Comparison of the magnetic properties" J.Phys. F:Metal Phys. 12 (1982) 1209-26.
- 16 - G.Hilscher -"Onset of Magnetism in Concentrated Ternary Alloys II Laves Phase Compounds $\text{A}(\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x)$ (A = Y,Zr,U ; B = Mn,Co and Al) - J. Magn. and Magn. Mat. 27(1981)1-31
- 17 - V.Cannella e J.A.Mydosh - "Magnetic Ordering in Gold-Iron Alloys" - Phys. Rev. B 6 (1972)4220-37.
- 18 - E.D.Dahlberg,M .Hardiman - "High-Frequency ac,susceptibility and ESR of a Spin-glass" - Phts.Rev.Lett.42(1979) 401-04.
- 19 - C.N.Guy - "Gold-iron Spin Glasses in Low D.C. Fields: 1. Susceptibility and Thermoremanence." - J. Phys. F7 (1967) 1505-19.

- 20 - H.V.Lohneysen, J.L.Tholence e R.Tournier - "Frequency Dependence of the Susceptibility Maximum in a Spin Glass" - J.Physique C 6 (1978) 922-24.
- 21 - A.P.Murani - "Influence of the Spectral Distribution of Relaxation Times in Spin Glasses on the Frequency Dependence of the Freezing Temperature" - Solid State Commun. 33 (1980) 433-36.
- 22 - P.A.Beck - "Properties of Mictomagnets"-Prog.Mat.Sci.23 (1978) 1-49.
- 23 - S.F.Edwards e P.W.Anderson-"Theory of Spin Glasses"- J. Phys.F:Metals Phys. 5 (1975) 965-74.
- 24 J.A.Mydosh, P.J.Ford, M.P.Kawatra, T.E.Whall - "Electrical of AuFe alloys in the Spin-glass, Mictomagtism and Ferromagnetism Regimes" - Phys.Rev.B 10 (1974) 2845-56.
- 25 - N.Rivier e K.Adkins - "Resistivity of Spin Glasses"- J. Phys.F:Metals Phys. 5 (1975) 1745-55.
- 26 - B.U.B.Sarkissan e R.H.Taylor - "Electrical Resistivity of Pt-Mn Alloys - J.Phys.F:Metals 4 (1974) L24-28.
- 27 - J.Kastner, E.F.Wassermann K.Matho e J.L.Tholence - "Low-Temperature Resistivity of Dilute Pt-Mn Alloys"- J. Phys.F:Metals Phys. 8 (1978) 103
- 28 - A.P.Murani e B.R.Coles - "Interactions Between Anomalous Local Moments - Magnetic Ordering in Rhodium-iron Alloys" J.Phys. C:Metals Phys.Supp1.2 (1970) S159-68.
- 29 - A.Y.Takeuchi - "Resistividade Elétrica dos Compostos Intermetálicos $Ce(Fe_{1-x}Al_x)_2$ "-Tese de Mestrado CBPF(1982).
- 30 - L.V.Azároff e M.J.Buerger - "The Powder Method in X-ray Crystallography"- Mc Graw Hill Book Company Inc (1958).

- 31 - A.C.Rose-Innes - "Low Temperature Techniques — The Use of Liquid Helium in the Laboratory" — Gen.Ed.Sir Graham Sutton (1964).
- 32 - J.A.Mydosh - "Spin Glasses and Magnetic Amorphous Magnetism and Spin Waves" - sec. 8 131-137.
- 33 - E.Gratz, R.Grossinger, H.Oesterreicher e F.T.Parker - "Resistivity and Magnetization in Disordered Crystalline Compound Series $R (Al_x M_{1-x})_2$ ($R =$ Rare Earth; $M =$ Cu, Co, Fe)" - Phys. Rev. B 23 (1981) 2542-47.
- 34 - Kôki Ikeda e Takurô Nakamichi - "Electrical Resistivity of Laves Phase Compounds Containing Transition Elements" I. Fe_2A ($A =$ Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, e Ta) - J.Phys. Soc. of Japan 39 (1975) 963-968.
- 35 - A.P. Murani - "Neutron Scatering Studies of Spin-glass Alloys" - J.Appl.Phys. 49 (1978) 1604-09.
- 36 - F. Goedsche, A.Richter e G.Vojta - "Dynamical Susceptibility and Electrical Resistivity of Disordered Spin Systems" - Phys.Stat.Sol. (b) 115 (1983) 2D9-18.
- 37 - S.Senoussi e Y.Oner - "Manifestation of a Transition From a Frustrated State to a Ferromagnetic State in NiMn Alloys: Resistivity Minima" - Phys.Rev.(B)28 1(1983)455-8.
- 38 - R. Grossinger, W.Steiner e K.Krec - "Magnetic Investigations of Pseudobinary $SE(Fe,Al)_2$ ($SE =$ Y;Gd,Dy,Ho) - J. Magn.Magn.Mater. 2(1976) 196-202.
- 39 - D.Markowitz - "Calculation of Electrical Resistivity of Highly Resistive Metallic Alloys" - Phys.Rev.B 15 8 (1977) 3617-19.

- 40 - R.Harris, M.Shalmom e M.Zuckermann - "Negative Temperature Coefficient of Electrical Resistivity in Disordered Alloys".- Phys.Rev. B 18 10 (1978) 5906-11.
- 41 - G.L.Whittle, P.E.Clark e R.Cywinski - "Contributions to the Electrical Resistivity in Highly Resistive Co(Ga,Fe) Alloys" - J.Phys.F: Metal Phys. 10(1980) 1775-86.
- 42 - N.F.Mott e E.A.Davis - "Electronic Processes in Non-crystalline Materials" - Claredon Press Oxford (1971)p.26.
- 43 - Fusayoshi J.Ohkawa - "Random Phase Model of Highly Resistive Metals: Negative Temperature Coefficients" - J. Phys.Soc.of Japan 44 4 (1978) 1112-5.
- 44 - S.F.da Cunha, G.P de Souza e A.Y.Takeuchi - "Resistividade Elétrica dos Compostos γ $(Fe_{1-x} Al_x)_2$ na região de vidro-de-spin" - a ser publicado.
- 45 - D.F.Franceschini - "Comportamento Magnético dos Compostos Pseudo-Binários $Ce (Fe_{1-x} Al_x)_2$ - $(x \leq 0,20)$ " - Tese de Mestrado CBPF (1984).

Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



Sonia Franco da Cunha - Presidente



Hercílio Rodolfo Rechenberg



Ximenes Alexandrino da Silva

Rio de Janeiro, 05 de junho de 1985