

50.000

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA
EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA
EM LIGAS DE HEUSLER DO TIPO $Ni_2Mn(Sn_{1-x}In_x)^*$

Gilberto Luiz Ferreira Fraga

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. Delmar E. Brandão e co-orientação do Dr. Julio V. Kunzler, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em complementação aos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

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

Porto Alegre
1984

T 42.15.

À minha esposa e
aos meus pais.

AGRADEÇO

A todos os que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado.

Particularmente sou grato as seguintes pessoas:

- aos Profs. Delmar E. Brandão e Julio V. Kunzler, pela orientação des de a iniciação científica até o término deste trabalho;
- aos Profs. Patsy J. Viccaro e Irene S. Aveline, pelas proveitosas discussões e por aceitarem fazer parte da banca examinadora;
- aos membros do Grupo de Resistividade: Wido H. Schreiner, Fernando Ogiba, Mário Baibich, Paulo Pureur, Jacob Schaf e João Schmidt, pelas muitas sugestões e participação em tarefas de laboratório;
- à minha esposa, Maria Cecilia M. Fraga, pelo paciente trabalho de revisão dos manuscritos;
- ao pessoal das oficinas: Joel, Eri, Nilo, Bello e Iraí;
- ao Beto e Lourenço dos setores de Vácuo e Criogenia;
- ao Mauro e Arthur do setor de eletrônica;
- à Zuleika e seu pessoal pela ajuda na bibliografia;
- ao Otelo pelos raios-X das amostras;
- ao Sr. Cleto Tartarelli pelos desenhos;
- à Maria Cecilia do Amaral pelo cuidadoso trabalho de datilografia;
- ao Valdomiro pela reprodução.

A todos os colegas e amigos do IF-UFRGS meus agradecimentos.

RESUMO

A resistividade elétrica em função da temperatura e da concentração foi medida entre 4,2 e 300 K, nas ligas de Heusler pseudoternárias $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x)$, com $x = 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,85; 0,90; 0,95; 0,98$ e $1,00$. Na região de temperaturas mais baixas ($7 \leq T \leq 20$ K) todas as ligas obedecem a lei $\rho \propto T^n$. As ligas com $0 \leq x \leq 0,15$ mostraram dois comportamentos diferentes com a temperatura: de 7 a 12 K o valor de n obtido foi aproximadamente 5, em concordância com o processo elétron-fonon de Bloch-Grüneisen; entre 13 e 20 K o valor de n observado foi aproximadamente 3,4, devido provavelmente a presença de mecanismo de espalhamento magnético. Este último mecanismo provavelmente prevalece nas ligas com $0,85 \leq x \leq 1,00$ que apresentaram um valor para n de aproximadamente 2,4 na faixa de temperaturas entre 7 e 20 K. Na região de temperaturas mais altas ($150 \leq T \leq 300$ K) todas as ligas obedecem a função $\rho = AT + BT^2$; o termo linear é atribuído principalmente ao espalhamento elétron-fonon e o quadrático ao mecanismo de espalhamento magnético. Para as ligas ternárias Ni_2MnSn e Ni_2MnIn o termo magnético experimental BT^2 é bem ajustado pelo modelo de desordem de spins de Kasuya.

ABSTRACT

The electric resistivity as a function of temperature and concentration was measured in the range $4.2 \leq T \leq 300$ K, for the pseudo-ternary Heusler alloys $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x)$, with $x = 0; 0.02; 0.05; 0.10; 0.15; 0.85; 0.90; 0.95; 0.98$ and 1.00 . In the lower temperature region ($7 \leq T \leq 20$ K) all the alloys followed an aT^n -law. The $0 \leq x \leq 0.15$ alloys have shown two different temperature behavior: from 7 to 12 K the obtained n-value was about 5, in accordance with a Bloch-Grüneisen electron-phonon process; between 12 and 20 K the observed n-value was about 3.4, probability due to the presence of magnetic scattering mechanism. This last mechanism probably prevailed in the $0.85 \leq x \leq 1.00$ alloys with presented an n-value of about 2.4 in the temperature range of 7 to 20 K. In the higher temperature region ($150 \leq T \leq 300$ K) all the alloys followed an $AT + BT^2$ function; the linear term is mostly ascribed to electron-phonon scattering process and the quadratic one to magnetic scattering mechanism. For the ternary alloys Ni_2MnSn and Ni_2MnIn the experimental magnetic term BT^2 is well fitted by the Kasuya's magnetic spin-disorder model.

Í N D I C E

INTRODUÇÃO	1
I - AS LIGAS DE HEUSLER	3
I.1 - Histórico	3
I.2 - Caracterização da Estrutura Heusler	6
I.2.1 - Análise por Difração de Raios-X	6
I.2.2 - Estudo da Estrutura Cristalina e Magnética por Difração de Neutrons	13
I.3 - As Ligas Ni_2MnSn e Ni_2MnIn	19
I.3.1 - Generalidades	19
I.3.2 - Trabalhos Relativos as Ligas Ni_2MnSn e Pseudoternárias em Torno desta Configu ração Estequiométrica	22
I.3.3 - Trabalhos Relativos a Liga Ni_2MnIn	26
II - PROPRIEDADES DE TRANSPORTE NA APROXIMAÇÃO DE TEMPO DE RELAXAÇÃO	29
II.1 - Introdução	29
II.2 - A Aproximação de Tempo de Relaxação	29
II.3 - Fenômenos Termoelétricos	35
II.3.1 - Condutividade Elétrica	39
II.3.2 - Condutividade Térmica	41
II.3.3 - Outros Fenômenos Termoelétricos	42
III - A RESISTIVIDADE ELÉTRICA	47
III.1 - A Equação de Boltzmann e o Método Variacional	47
III.2 - Processos de Espalhamento Eletrônico	56
III.2.1 - Elétron-Impureza	57

III.2.2 - Elétron-Fonon	59
III.2.3 - Elétron-Elétron	64
III.2.4 - Elétron-Desordem de Spin	66
III.2.5 - Elétron-Magnon	69
III.3 - Desvios da Regra de Matthiessen e Suas Causas	71
IV - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	74
IV.1 - Introdução	74
IV.2 - Obtenção das Amostras	75
IV.3 - Análise Metalográfica	76
IV.4 - Análise por Difração de Raio-X	78
IV.5 - Medidas de Magnetização e Temperaturas Críticas	82
IV.6 - Medidas de Resistividade Elétrica	86
IV.6.1 - Introdução	86
IV.6.2 - Sistema de Medidas	88
IV.6.3 - A Resistividade Residual	92
IV.6.4 - A Resistividade Ideal em Baixas Temperaturas	95
IV.6.5 - A Resistividade Ideal em Temperaturas Intermediárias	100
IV.6.6 - Desvios da Regra de Matthiessen	111
V - CONCLUSÕES	115
APÊNDICE A - FIGURAS E TABELAS	118
APÊNDICE B - FATORES DE ERROS	134
APÊNDICE C - VALORES DE RESISTIVIDADE	142
APÊNDICE D - A EXPANSÃO DE SOMMERFELD	144
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147

LISTA DE FIGURAS

- Figura I.1 - A estrutura Heusler $L2_1$.
- Figura III.1 - Resistividade elétrica de ligas Cu-Al.
- Figura III.2 - Processo normal.
- Figura III.3 - Processo "Umklapp".
- Figura III.4 - A resistividade elétrica no Ni: ρ_S - desordem de spin; ρ_F - fonons e ρ_T - total (experimental) [51].
- Figura III.5 - Formas mais comuns observadas para $\Delta(T,c)$ [47].
- Figura IV.1 - Difrátogramas de raios-X.
- Figura IV.2 - Obtenção do parâmetro de rede da liga Ni_2MnSn pelo método de Nelson e Riley.
- Figura IV.3 - Curva de magnetização de saturação $\sigma(T) \times T$, para a amostra de Ni_2MnSn .
- Figura IV.4 - Curva de magnetização de saturação $\sigma(T) \times T$, para a amostra de Ni_2MnIn .
- Figura IV.5 - Esquema do sistema de medida da resistividade.
- Figura IV.6 - Resistividade total em função da temperatura para a liga Ni_2MnIn .
- Figura IV.7 - Resistividade residual em função da concentração para as ligas $Ni_2Mn(Sn_{1-x}In_x)$.
- Figura IV.8 - Resistividade residual em função da concentração para as ligas $Ni_2Mn(In_{1-x}Sn_x)$.
- Figura IV.9 - A resistividade ideal, $\rho_i(T)$, da liga Ni_2MnSn .
- Figura IV.10 - Resistividade ideal, $\rho_i(T)$, entre 4,2 e 20 K da liga Ni_2MnIn .
- Figura IV.11 - Gráfico da função $\rho_i(T)/T$ versus T para a liga Ni_2MnSn , para $120 \leq T \leq 300$ K.
- Figura IV.12 - Gráfico da função $\rho_i(T)/T$ versus T para a liga Ni_2MnIn , para $120 \leq T \leq 300$ K.

- Figura IV.13 - Coeficientes A em função da concentração de In em $Ni_2Mn(Sn_{1-x}In_x)$, para $170 \leq T \leq 300$ K.
- Figura IV.14 - Coeficientes B em função da concentração de In em $Ni_2Mn(Sn_{1-x}In_x)$, para $170 \leq T \leq 300$ K.
- Figura IV.15 - Coeficientes A em função da concentração de Sn em $Ni_2Mn(In_{1-x}Sn_x)$, para $170 \leq T \leq 300$ K.
- Figura IV.16 - Coeficientes B em função da concentração de Sn em $Ni_2Mn(In_{1-x}Sn_x)$, para $170 \leq T \leq 300$ K.
- Figura IV.17 - Curvas das contribuições ρ_L (—) e ρ_m (----), obtidas a partir do polinômio $\rho_i(T) = AT + BT^2$, da resistividade ideal (—●—●—) para Ni_2MnSn .
- Figura IV.18 - Curvas das contribuições ρ_L (—) e ρ_m (----), obtida a partir do polinômio $\rho_i(T) = AT + BT^2$, da resistividade ideal (—●—●—), para Ni_2MnIn .
- Figura IV.19 - Curvas teóricas (Kasuya) (—) e experimental (●) da resistividade magnética em função da temperatura, normalizadas em 250 K, para a liga Ni_2MnSn .
- Figura IV.20 - Curvas teóricas (Kasuya) (—) e experimental (●) da resistividade magnética em função da temperatura, normalizadas em 240 K, para a liga Ni_2MnIn .
- Figura IV.21 - D.R.M. para as ligas $Ni_2Mn(Sn_{0,98}In_{0,02})$ (○), $Ni_2Mn(Sn_{0,95}In_{0,05})$ (●), $Ni_2Mn(Sn_{0,90}In_{0,20})$ (▲) e $Ni_2Mn(Sn_{0,85}In_{0,15})$ (△).
- Figura IV.22 - D.R.M. para as ligas $Ni_2Mn(In_{0,98}Sn_{0,02})$ (●), $Ni_2Mn(In_{0,95}Sn_{0,05})$ (○), $Ni_2Mn(In_{0,90}Sn_{0,10})$ (▲) e $Ni_2Mn(In_{0,85}Sn_{0,15})$ (△).
- Figura A.1 - Obtenção de σ_{oo} pela lei $T^{3/2}$, para Ni_2MnSn .
- Figura A.2 - Obtenção de σ_{oo} pela lei $T^{3/2}$, para Ni_2MnIn .
- Figura A.3 - Resistividade ideal de $Ni_2Mn(Sn_{0,98}In_{0,02})$, para $7 \leq T \leq 20$ K.
- Figura A.4 - Resistividade ideal de $Ni_2Mn(Sn_{0,95}In_{0,05})$, para $7 \leq T \leq 20$ K.

- Figura A.5 - Resistividade ideal de $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0,90}\text{In}_{0,10})$, para $7 \leq T \leq 20$ K.
- Figura A.6 - Resistividade ideal de $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0,85}\text{In}_{0,15})$, para $7 \leq T \leq 20$ K.
- Figura A.7 - Resistividade ideal de $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$, para $7 \leq T \leq 20$ K.
- Figura A.8 - Valores de $\rho_i(T)/T$ para $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0,98}\text{In}_{0,02})$, para $120 \leq T \leq 300$ K.
- Figura A.9 - Valores de $\rho_i(T)/T$ para $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0,95}\text{In}_{0,05})$, para $120 \leq T \leq 300$ K.
- Figura A.10 - Valores de $\rho_i(T)/T$ para $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0,90}\text{In}_{0,10})$, para $120 \leq T \leq 300$ K.
- Figura A.11 - Valores de $\rho_i(T)/T$ para $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0,85}\text{In}_{0,15})$, para $120 \leq T \leq 300$ K.
- Figura A.12 - Valores de $\rho_i(T)/T$ para $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{0,98}\text{Sn}_{0,02})$, para $120 \leq T \leq 300$ K.
- Figura A.13 - Valores de $\rho_i(T)/T$ para $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$, para $120 \leq T \leq 300$ K.
- Figura A.14 - Valores de $\rho_i(T)/T$ para $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$, para $120 \leq T \leq 300$ K.
- Figura A.15 - Valores de $\rho_i(T)/T$ para $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$, para $120 \leq T \leq 300$ K.

LISTA DE TABELAS

- Tabela I.1 - Elementos químicos que compõe ligas de Heusler conhecidas.
- Tabela II.1 - Doze parâmetros de transporte para materiais com rede cúbica.
- Tabela IV.1 - Pureza dos elementos químicos utilizados.
- Tabela IV.2 - Dados de raio-X da liga Ni_2MnSn .
- Tabela IV.3 - Parâmetros de rede.
- Tabela IV.4 - Temperaturas de Curie das ligas $Ni_2Mn (Sn_{1-x}In_x)$.
- Tabela IV.5 - Temperaturas de Curie das ligas $Ni_2Mn (In_{1-x}Sn_x)$.
- Tabela IV.6 - Resultado do ajuste da função $\rho_i(T) = aT^n$ aos pontos experimentais para as ligas $Ni_2Mn (Sn_{1-x}In_x)$ entre 8 e 12 K.
- Tabela IV.7 - Resultado do ajuste da função $\rho_i(T) = aT^n$ aos pontos experimentais para as ligas $Ni_2Mn (Sn_{1-x}In_x)$ entre 12 e 20 K.
- Tabela IV.8 - Resultado do ajuste da função $\rho_i(T) = aT^n$ aos pontos experimentais para as ligas Ni_2MnSn e $Ni_2Mn (In_{0,90}Sn_{0,10})$ entre 4,2 e 20 K.
- Tabela IV.9 - Valores dos coeficientes A e B para o ajuste do polinômio $\rho_i(T) = AT + BT^2$ aos pontos experimentais para as ligas $Ni_2Mn (Sn_{1-x}In_x)$, entre 170 e 300 K.
- Tabela IV.10 - Valores dos coeficientes A e B para o ajuste do polinômio $\rho_i(T) = AT + BT^2$ aos pontos experimentais para as ligas $Ni_2Mn (In_{1-x}Sn_x)$, entre 170 e 300 K.
- Tabela A.1 - Valores de resistividades residuais.
- Tabela C.1 - Valores para as resistividades ideais (em $\mu\Omega.cm$) na série $Ni_2Mn (Sn_{1-x}In_x)$ para $4,2 \leq T \leq 300$ K.

INTRODUÇÃO

As ligas de Heusler são compostos ternários, intermetálicos de composição estequiométrica X_2YZ e estrutura cristalina cúbica $L2_1$.

Muitos trabalhos envolvendo a análise das propriedades magnéticas e cristalográficas foram realizados, porém muito pouco foi feito no sentido de estudar as propriedades de transporte eletrônico nestas ligas.

Neste trabalho foram estudadas as ligas de Heusler pseudoternárias $Ni_2Mn(Sn_{1-x}In_x)$ com x variando entre 0 e 1. O objetivo principal do presente trabalho é obter informações a respeito dos mecanismos de espalhamento eletrônico que ocorrem nestas ligas, utilizando-se a técnica de medida da resistividade entre 4,2 e 300 K. A comparação dos dados obtidos com os modelos teóricos existentes possibilitou a determinação de alguns processos de espalhamento eletrônico, bem como a faixa de temperatura em que atuam.

No primeiro capítulo é apresentado de maneira resumida e em ordem cronológica um breve histórico dos principais trabalhos publicados sobre ligas de Heusler. Ainda neste capítulo são descritas as técnicas de análises por difração de raio-X e difração de neutrons.

No capítulo II é feita uma revisão da teoria de transporte na aproximação de tempo de relaxação.

Considerações e resultados de cálculos relativos aos processos mais comuns de espalhamento eletrônico são apresenta-

dos no capítulo III.

No capítulo IV é descrito o procedimento experimental e apresentados os resultados obtidos. A discussão destes resultados é feita no capítulo V.

I - AS LIGAS DE HEUSLER

I.1 - Histórico

Em 1903, Heusler descobriu que era possível confeccionar ligas ferromagnéticas, a partir de elementos não ferromagnéticos. As primeiras ligas ferromagnéticas obtidas por Heusler eram feitas com Cu-Mn e um terceiro elemento que poderia ser alumínio, arsênico, antimônio, bismuto, boro ou estanho.

O estudo das propriedades magnéticas destas ligas teve início ainda em 1903, com Starck e Haupt, que mediram as intensidades da magnetização de várias ligas de Heusler contendo alumínio e estanho e encontraram um máximo na magnetização na composição aproximada Cu_2MnAl e $\text{Cu}_6\text{Mn}_3\text{Sn}$. O sistema Cu-Mn-Al foi novamente investigado por Ross e Gray^{*}, em 1910, e um segundo máximo na intensidade magnética foi descoberto próximo da composição Cu_2MnSn . Observaram, também, que as propriedades magnéticas destas ligas eram bastante afetadas por tratamento térmico.

A partir de então, houve um grande interesse na determinação da estrutura cristalina destas ligas, que passaram a ser investigadas por difração de raio-X.

Young^{**}, em 1923, utilizando radiação de Molibdênio, concluiu que a liga Cu_2MnAl cristalizava no sistema cúbico, mais precisamente como uma mistura de estruturas f.c.c. e b.c.c.. Um

* Citados no artigo de Peter J. Webster, ref. [3].

** Citado no artigo de A.J. Bradley e J.W. Rodgers, ref. [1].

resultado semelhante obteve Leiv Harang* em 1927, utilizando radiação de cobre.

Em 1928, Elis Persson* utilizando radiação de cromo mostrou que a estrutura da liga ferromagnética correspondendo à fórmula Cu_2MnAl era cúbica de corpo centrado, com os átomos de alumínio formando uma super-rede cúbica de face centrada.

Potter [2], em 1929, estudando monocristais de Cu_2MnAl , observou que os átomos de alumínio formavam uma estrutura cúbica de face centrada, que apareciam misturadas com uma estrutura cúbica de corpo centrado. Potter, embora não tenha conseguido determinar as posições dos átomos de manganês, acreditava que estes átomos eram responsáveis pelas propriedades magnéticas da liga, e ocupavam posições especiais, semelhantes às dos átomos de alumínio.

Dando continuidade às suas pesquisas anteriores, Persson em 1929, chegou às mesmas conclusões de Potter. Variando a quantidade de cobre e manganês nas ligas de $(\text{CuMn})_3\text{Al}$, observou que o caráter ferromagnético aparece quando a percentagem de átomos de manganês excede 19 átomos%. Fazendo uma análise por difração de raio-X, em duas séries de amostras tratadas termicamente de maneira diferente, Persson observou que as amostras tratadas termicamente a 50°C abaixo da temperatura de fusão e posteriormente resfriada rapidamente, apresentavam quatro tipos de estruturas diferentes: fcc, bcc e estruturas γ correspondendo as fases α , β e γ do sistema Cu-Al, e uma quarta fase possuindo uma estrutura como a do βMn . Persson concluiu que somente a fase cúbica

* Citado no artigo de A.J.Bradley e J.W.Rodgers, ref. [1].

bica de corpo centrado era ferromagnética, observando que o ferromagnetismo das ligas aumenta com o aumento da fase. As amostras tratadas termicamente a 210°C apresentavam duas ou mais fases, sendo que a fase aparecia decomposta. Isto é, se a quantidade de Mn é inferior à necessária para a formação da liga Cu_2MnAl , caracterizam-se as estruturas Cu_3Al e Cu_2MnAl . Se a quantidade de Mn é superior a quantidade necessária para a formação de Cu_2MnAl tem-se βMn e Cu_2MnAl . Um máximo no ferromagnetismo corresponde ao aumento de Cu_2MnAl na mistura de fases. Destas evidências, Persson concluiu que a propriedade ferromagnética é dependente da estrutura cristalina e da distribuição dos átomos de manganês.

O trabalho mais importante para a identificação definitiva da estrutura Heusler foi, sem dúvida, o de Bradley e Rodgers [1] em 1933. O objetivo do trabalho era determinar as posições dos átomos de manganês e relacionar a estrutura da liga de Cu_2MnAl com suas propriedades magnéticas. Para isto foram preparadas 8 amostras com a composição próxima da estequiometria Cu_2MnAl . Parte das amostras foram tratadas a 500°C durante seis horas seguido de resfriamento lento, até a temperatura ambiente. A análise de raio-X foi feita com radiação de ferro, verificando-se que, como um todo, as ligas apresentavam uma fase de estequiometria Cu_9Al_4 e uma outra fase. Uma segunda porção de pó foi tratada a 800°C e resfriada rapidamente em água fria. A estrutura obtida foi cúbica de corpo centrada, com uma super-rede do tipo Heusler como a descrita por Persson e Potter. A amostra relacionada para uma investigação detalhada foi $\text{Cu}_{2,2}\text{Mn}_{0,65}\text{Al}_{1,15}$, pois apresentava uma quase completa mudança de estrutura em fun

ção do tratamento térmico. Esta amostra tratada a 500°C e resfriada lentamente até a temperatura ambiente corresponde à estrutura do Cu-Al (Cu_9Al_4), com leves traços de outra estrutura; neste estado a liga é não-magnética. O mesmo pó tratado a 800°C e resfriado rapidamente apresentou uma estrutura cúbica de corpo centrado com uma superestrutura cúbica de fase centrada e a liga mostrou-se fortemente ferromagnética. Concluíram, portanto, que as propriedades magnéticas dependem da estrutura cristalina. Analisando por difração de raio-X a amostra resfriada rapidamente, chegaram a conclusão que os 16 átomos que formam a célula unitária correspondem a 4 estruturas cúbicas de fase centrada interpenetrantes.

Como o fator de espalhamento atômico do Cu e Mn são muito próximos, foram utilizados raio-X de diferentes comprimentos de onda para determinar as posições dos átomos de Mn na célula unitária. Com este trabalho ficou caracterizado, definitivamente, a estrutura Heusler (figura I.1).

I.2 - Caracterização da Estrutura Heusler

I.2.1 - Análise por Difração de Raios-X

a) Introdução

A difração de raios-X é uma das técnicas utilizadas na identificação da estrutura cristalina e do ordenamento químico de materiais sólidos. A técnica consiste basicamente em incidir

sobre uma amostra um feixe paralelo de raio-X, monocromático, de comprimento de onda λ .

Se o comprimento de onda da radiação incidente for da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos dos planos cristalinos e, se o ângulo de incidência for tal que satisfaça a lei de Bragg, teremos uma interferência construtiva entre os diferentes raios difratados.

A lei de Bragg pode ser escrita da seguinte maneira:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (\text{I.1})$$

onde

n = inteiro

λ = comprimento de onda

d_{hkl} = distância entre os planos do cristal

θ = ângulo de incidência.

A interferência construtiva, para determinados valores de θ , dará origem a um difratograma característico da estrutura cristalina de cada amostra analisada. Indiretamente, pode-se obter o tipo de estrutura, o ordenamento químico e o parâmetro de rede.

A configuração final de um difratograma de raios-X, característico de um determinado material, depende basicamente da sua estrutura cristalina e dos elementos químicos que formam esta estrutura.

A seguir, são feitas algumas considerações a respeito

dos fenômenos envolvidos no processo de espalhamento de raios-X.

b) Espalhamento por um Elétron (I_e)

Um elétron sob a influência de uma radiação eletromagnética desenvolve um movimento oscilatório em torno de uma posição de equilíbrio, dando origem a um espalhamento coerente da radiação incidente.

A intensidade da radiação espalhada em um ponto P, distante r do elétron espalhado, e formando um ângulo 2θ com a radiação incidente, é dada pela equação de Thomson:

$$I_e = I_o \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (I.2)$$

onde I_o é a intensidade do feixe incidente, c a velocidade da luz, m a massa do elétron e e a sua carga. O fator $\frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta)$ é chamado fator de polarização, e está presente na equação simplesmente porque o feixe não é polarizado.

c) Espalhamento por um Átomo (f)

São os elétrons que contribuem, basicamente, para o espalhamento de raio-X por um átomo, uma vez que a massa do núcleo é muito maior que a massa do elétron, e de acordo com (I.2) a contribuição do núcleo na intensidade total da radiação espalhada é desprezível.

Dentro de uma visão clássica, pode-se dizer que a intensidade total da radiação espalhada pelo átomo é função das posições relativas de seus elétrons. De acordo com estas posições teremos interferências dos raios-difratados.

Definimos uma quantidade f para descrever a eficiência do espalhamento por um átomo. Esta quantidade denomina-se fator de espalhamento atômico, e é definido como:

$$f = \frac{\text{amplitude da onda espalhada por um átomo}}{\text{amplitude da onda espalhada por um elétron}} \quad (1.3)$$

O fator de espalhamento atômico depende do ângulo de espalhamento θ e do comprimento de onda do feixe incidente λ .

d) Espalhamento por uma Célula Unitária

A intensidade do feixe difratado está relacionada com as posições relativas dos átomos que compõe a célula unitária. Para calcular esta intensidade definimos uma variável F , denominada fator de estrutura, como sendo a razão entre as seguintes amplitudes:

$$|F| = \frac{\text{amplitude da onda espalhada pelos átomos da célula unitária}}{\text{amplitude da onda espalhada por um elétron}} \quad (1.4)$$

considerando que os planos do cristal produzem diferenças de fase nos raios difratados, podemos escrever o fator de estrutura como sendo:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i (h u_n + k v_n + l w_n)} \quad (I.5)$$

onde a soma é sobre todos os átomos da célula unitária; h , k e l são os índices de Miller dos planos cristalinos; u , v e w são as posições dos átomos dentro da célula unitária.

A amplitude do feixe espalhado por todos os átomos de uma célula unitária é dada por $|F|^2$.

e) Fator de Multiplicidade (P)

Ao calcularmos as intensidades das linhas de um difratograma de raios-X, devemos levar em conta que, para uma dada linha, a intensidade do feixe difratado depende do número de diferentes planos que fornecem o mesmo espaçamento. Deve-se, portanto, incluir na expressão da intensidade do feixe difratado (I.2), um termo (P) denominado fator de multiplicidade, que responderá por este aumento nas intensidades das linhas do difratograma.

f) Fator de Lorentz

Em um cristal de tamanho infinito a lei de Bragg é satisfeita somente para valores precisos de θ . Para um cristal real, no entanto, pequenas variações no ângulo de incidência em torno do ângulo de Bragg, acarretam interferências não nulas no feixe difratado, como consequência tem-se um alargamento nas linhas do difratograma.

O fator geométrico que acarreta o alargamento das linhas do difratograma é denominado fator de Lorentz. É comum escrever o fator de Lorentz combinado com o fator de polarização. Assim sendo, tem-se que:

$$\text{fator de Lorentz - polarização} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (I.6)$$

onde o termo no numerador é o fator de polarização. Este fator deve estar presente sempre que o feixe não for polarizado.

A intensidade total do feixe difratado (eq. I.2) pode ser reescrita como:

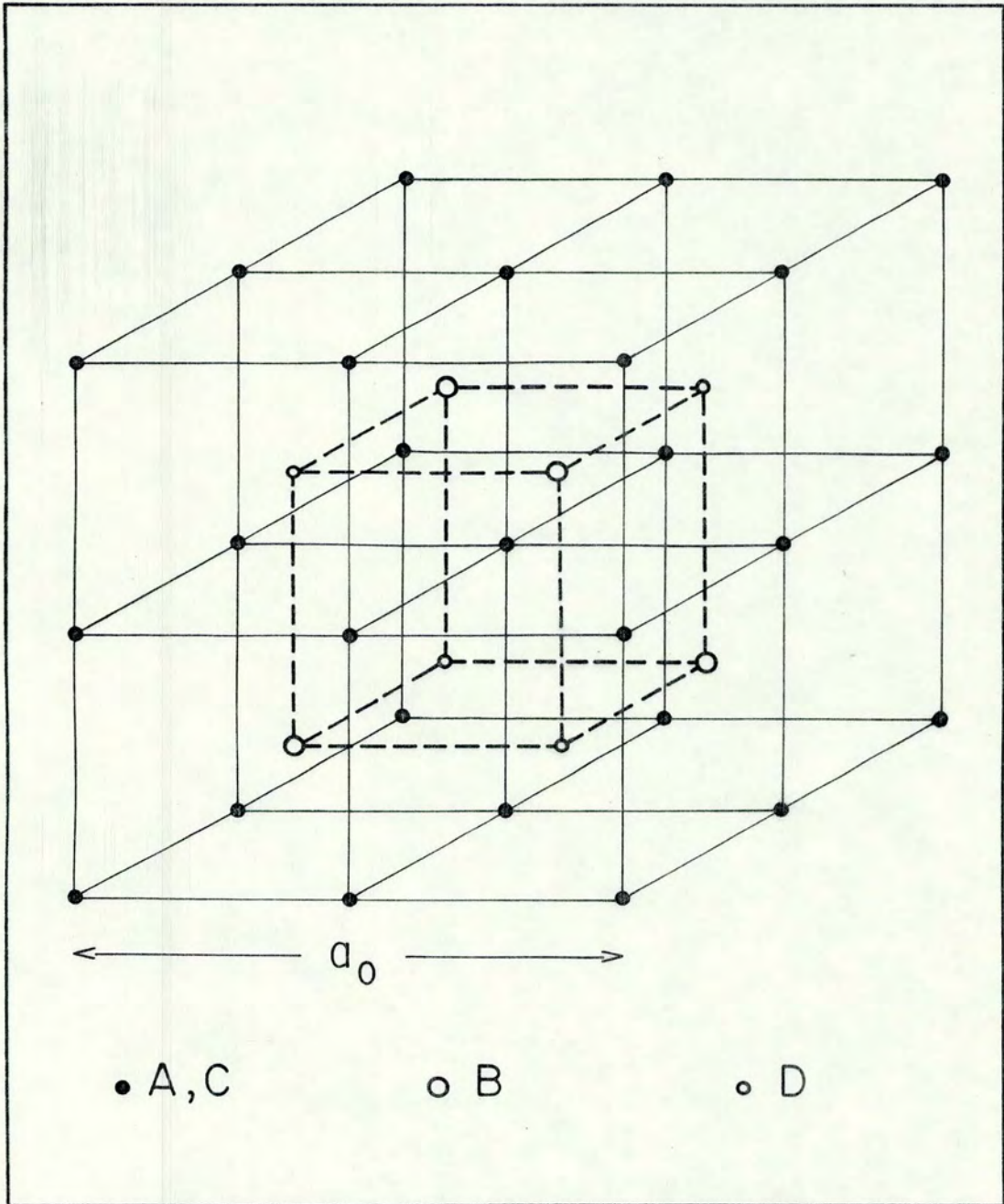
$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} |F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2w} \quad (I.7)$$

onde o termo exponencial é o fator de Debye-Waller.

g) Difração de Raios-X em Ligas de Heusler

A estrutura Heusler, conhecida na notação cristalográfica como sendo $O_h^5 - F_{m5m}$ ou fase $L2_1$ (Fig. I.1), pode ser descrita em termos de quatro interpenetrantes redes f.c.c.. As coordenadas dos átomos que constituem a célula unitária são:

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

FIGURA I.1 - A estrutura Heusler L₂₁.

Em um sistema cúbico, a separação dos planos com índices de Miller $(h\ k\ l)$ é dada por:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (I.8)$$

onde a_0 é o parâmetro de rede. Haverá interferência construtiva dos raios difratados para determinados valores de θ , tais que:

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}{2 a_0} \quad (I.9)$$

Para a estrutura Heusler de acordo com a equação (I.5), o fator de estrutura será não nulo somente quando os índices de Miller dos planos espalhados forem todos pares ou todos ímpares. Logo, tem-se que:

$$F(hkl) = 4 \left| \left[(f_A - f_C)^2 + (f_B - f_D)^2 \right]^{1/2} \right|; \quad h, k, l \text{ todos ímpares}$$

$$F(hkl) = 4 \left| f_A - f_B + f_C - f_D \right|; \quad h, k, l \text{ todos pares e } \frac{h+k+l}{2} = 2n+1$$

$$F(hkl) = 4 \left| f_A + f_B + f_C + f_D \right|; \quad h, k, l \text{ todos pares e } \frac{h+k+l}{2} = 2n$$

(I.10)

onde n é inteiro e f_A, f_B, f_C e f_D são os fatores de espalhamento atômico dos átomos nos sítios A, B, C e D, respectivamente.

I.2.2 - Estudo da Estrutura Cristalina e Magnética por Difração de Neutrons

Após o advento dos reatores nucleares, os neutrons têm

micos têm auxiliado na investigação de muitas propriedades da matéria condensada.

O comprimento de onda dos neutrons térmicos é da ordem de grandeza das distâncias interatômicas nos sólidos. Logo, os efeitos de interferências ocorrem proporcionando informações a respeito da estrutura cristalina do sólido; levando em conta que os neutrons possuem spin $1/2$ e momentum magnético $1,9 \mu_N$, quando espalhados podem levar informações das propriedades magnéticas do sistema em estudo. Basicamente podemos separar a interação do neutron com a matéria em dois tipos: interação neutron-núcleo e interação neutron-momentum magnético do íon.

a) Interação com a Rede

Definimos inicialmente uma seção de choque de espalhamento, como sendo a razão entre o número de neutrons espalhados e incidentes. Assumindo a forma de onda plana para o neutron incidente, e uma onda esfericamente simétrica para os neutrons espalhados, chega-se facilmente a seguinte expressão para a seção de choque de espalhamento:

$$\sigma = \frac{4\pi r^2 v |(b/r) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}|^2}{v |e^{i\vec{k}\cdot\vec{z}}|^2} = 4\pi b^2 \quad (I.11)$$

onde \vec{k} é o vetor de onda do neutron, v a sua velocidade e \vec{r} é a distância do ponto de medida até a origem, na qual o núcleo é considerado fixo. Em contraste com o espalhamento de raio-X o

fator de espalhamento b não cresce lentamente com o número atômico, mas comporta-se erraticamente, assumindo valores positivos e negativos. Consequentemente, elementos adjacentes na tabela periódica podem ser distinguidos utilizando-se neutrons. Este é o caso, por exemplo, das ligas de Heusler onde o manganês, o elemento mais comum, possui fator de espalhamento negativo enquanto que a maioria dos demais componentes apresentam valores positivos. Logo, o manganês que é difícil de distinguir dos demais elementos de transição, utilizando-se raio-X, torna-se particularmente fácil localizá-lo utilizando-se neutrons.

Considerando espalhamentos elásticos onde o núcleo comporta-se como tendo massa infinita, podemos definir um fator de estrutura como sendo:

$$F_{N_{hkl}}^2 = \left| \sum_n b_n e^{2\pi i(h u_n + k v_n + l w_n)} \right|^2 e^{-2w} \quad (I.12)$$

onde $F_{N_{hkl}}$ é a amplitude do feixe de neutrons difratados assumindo um feixe incidente de amplitude unitária e u, v e w são as posições dos átomos na célula unitária. O termo exponencial é o fator de Debye-Waller, que leva em conta o efeito térmico de vibração da rede; h, k, l são os índices de Miller.

b) Interação com a Rede Magnética

Os metais de transição, tais como Fe, Co, Ni, possuem as camadas eletrônicas d incompletas. Os elétrons não pareados destas camadas dão origem a um momento magnético atômico locali-

zado. A interação destes com o momento magnético do neutron produz um espalhamento que é adicional e muitas vezes comparável ao espalhamento neutron-núcleos.

O momento magnético atômico pode originar-se tanto do momentum angular orbital quanto de spin, mas em muitos casos o momentum angular orbital é atenuado. Consideraremos para o que segue apenas a contribuição de spin.

Halpern e Johnson [10] mostraram que para íons paramagnéticos orientados aleatoriamente, há uma seção de choque diferencial:

$$\frac{d\sigma_p}{d\Omega} = \frac{2}{3} S(S+1) \left(\frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right)^2 N f^2 \quad (I.13)$$

onde S é o spin dos átomos espalhadores; γ é o momento magnético do neutron; f a amplitude do fator de forma magnético e N o número de átomos.

A seção de choque total de espalhamento será:

$$\sigma_p = \frac{8\pi}{3} S(S+1) \left(\frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right)^2 N \overline{f^2} \quad (I.14)$$

onde $\overline{f^2}$ é o valor médio de f^2 , integrado sobre todas as direções. O espalhamento paramagnético é incoerente e apenas se soma, como ruído de fundo, ao espectro de difração.

Nos materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos, os momentos magnéticos dos íons individuais estão orientados de maneira definida, em contraste com a orientação aleatória dos paramagnetos.

No caso do espalhamento por íons com momentos magnéticos orientados, a seção de choque diferencial será dada por:

$$\frac{d\sigma_M}{d\Omega} = q^2 S^2 \left(\frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right) f^2 \quad (\text{I.15})$$

onde \vec{q} é o vetor de interação magnética definido como sendo:

$$\vec{q} = \vec{\epsilon}(\vec{\epsilon} \cdot \vec{k}) - \vec{k} \quad (\text{I.16})$$

onde \vec{k} é um vetor na direção do momento magnético do átomo, e $\vec{\epsilon}$ é um vetor unitário perpendicular ao plano de reflexão.

A existência de uma orientação definida para os momentos magnéticos, causa um espalhamento coerente nos neutrons.

Em um átomo, a amplitude de espalhamento magnético P , é definido como:

$$P = \left(\frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right) S f \quad (\text{I.17})$$

onde e e m são a carga eletrônica e a massa respectivamente. As demais grandezas são as definidas na equação (I.13). Este é o equivalente magnético ao fator de espalhamento b .

Da mesma forma como o espalhamento nuclear, podemos definir um fator de estrutura magnética como:

$$F_M^2 = \left| \sum_n P e^{2\pi i(h u_n + k v_n + l w_n)} \right|^2 e^{-2w} \quad (\text{I.18})$$

onde u , v e w são as posições dos átomos ferromagnéticos.

A intensidade da reflexão total será proporcional a soma das reflexões magnéticas e nucleares, e será dada por:

$$F_{\text{TOTAL}}^2 = F_N^2 + q^2 F_M^2 \quad (\text{I.19})$$

onde \vec{q} é vetor de interação magnética, e $q^2 = \text{sen}^2 \alpha$ onde α é o ângulo entre o vetor magnetização e o vetor espalhamento.

Em materiais ferromagnéticos, a célula unitária magnética é geralmente duas vezes a célula unitária química e, conseqüentemente, as linhas de difração nucleares e magnéticas não são normalmente superpostas, não havendo portanto, dificuldade de distinguir os dois tipos de reflexão.

Em materiais ferromagnéticos, onde as linhas estão superpostas, as contribuições magnéticas e nucleares podem ser separadas fazendo-se variar q^2 através da aplicação de um campo magnético suficientemente intenso, para saturar a amostra em duas direções distintas. Em primeiro lugar, aplica-se o campo ao longo do vetor espalhamento, tornando-se, portanto, $q=0$. Conseqüentemente, teremos somente reflexões nucleares. Em segundo lugar aplica-se o campo perpendicularmente ao vetor espalhamento.

A contribuição magnética será a diferença entre os dois espectros de difração assim obtidos.

Um segundo método, consiste em comparar os espectros de difração acima e abaixo da temperatura de Curie. Este método, no entanto, possui a desvantagem de se ter que considerar correções devido a temperatura.

Uma terceira técnica, consiste na utilização de neu-

trons polarizados. Esta técnica permite uma determinação precisa da amplitude de espalhamento magnético, mesmo quando esta é pequena. Para um entendimento desta técnica, indicamos o trabalho de Low, em livro editado por Foner [6].

Felcher et alii [7], investigaram a distribuição dos momentos magnéticos em ligas de Heusler do tipo Cu_2MnAl , utilizando um campo magnético para separar as contribuições magnéticas das nucleares, como foi descrito anteriormente. Eles mostraram que as amostras estavam quimicamente ordenadas e que, dentro da precisão do equipamento, o momento magnético da liga poderia ser atribuído aos átomos de manganês. Webster [8] confirmou, posteriormente, que na maioria das ligas de Heusler contendo Mn, o momento magnético está confirmado no sítio do Mn e é, geralmente, da ordem de $4 \mu_B$ por átomo. As únicas exceções conhecidas são as ligas contendo cobalto, nas quais este elemento contribui para o momento magnético total.

Pd_2MnIn foi a primeira liga de Heusler antiferromagnética observada [9] e a utilização da difração de neutrons foi fundamental na determinação da sua estrutura magnética. Na mesma referência foram ainda observados os efeitos da desordem química em estruturas magnéticas como função do tratamento térmico.

I.3 - As Ligas Ni_2MnSn e Ni_2MnIn

I.3.1 - Generalidades

É comum classificar as ligas de Heusler de acordo com o elemento majoritário (elemento X na configuração X_2YZ). Assim procedendo teremos as séries: Ni, Cu, Pd, Pt, etc. A combinação dos elementos químicos de acordo com a tabela I.1 [11] permite a obtenção de uma grande variedade de ligas de Heusler. Isto, conseqüentemente, enriquece o estudo de suas propriedades físicas e principalmente de suas propriedades magnéticas, até hoje não totalmente explicadas.

TABELA I.1 - Elementos químicos que compõem ligas de Heusler conhecidas.

	SÍTIO Y					SÍTIO X			SÍTIO Z					
	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA		
1														
2									B	C	N	O		
3									Al	Si	P	S		
4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
5	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
6	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po

Como já foi visto anteriormente, os primeiros trabalhos em ligas de Heusler limitaram-se à caracterização de sua estrutura cristalina (1,2 e 3), através das técnicas de difrações de raio-X e difração de neutrons. Posteriormente, outros trabalhos foram realizados, tendo por objetivo o estudo de suas propriedades magnéticas (12,13 e 14) e da decomposição de fases (15,16,17 e 18).

Muito pouco foi feito em termos de medidas de propriedades de volume, tais como: resistividade elétrica, calor espe-

cífico, poder termoelétrico. Entre os primeiros trabalhos em resistividade elétrica podemos citar os de Kunzler [19] e Grandi [20] que estudaram as ligas do tipo $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_x\text{Sn}_{1-x})$ em baixas e altas temperaturas, respectivamente. Um estudo sistemático da resistividade elétrica em ligas de Heusler pode ser encontrado na tese de doutoramento de Schreiner [21]. Outras publicações consideradas relevantes para este trabalho serão citadas oportunamente.

A grande maioria das ligas de Heusler apresentam caráter ferromagnético e esta característica está diretamente relacionada com o ordenamento químico. Sabe-se, através de medidas por difração de neutrons, que as ligas contendo Mn no sítio Y apresentam um momento magnético localizado neste sítio de $\sim 4 \mu_B$.

Para explicar o ferromagnetismo destas ligas tem-se que responder basicamente a duas questões: a) Por que e como os átomos de Mn apresentam momento magnético localizado? b) Como acontece o alinhamento paralelo destes momentos magnéticos?

Várias tentativas foram feitas no sentido de explicar o ferromagnetismo destas ligas, mas ainda não se tem uma resposta definitiva para estas perguntas.

O manganês, sendo um elemento de transição, possui camadas eletrônicas internas não preenchidas e, conseqüentemente, os elétrons 3d apresentam spin resultante não nulo. Acredita-se que mesmo no estado cristalino os átomos de Mn continuem apresentando um momento magnético localizado, uma vez que as funções de onda dos elétrons 3d são bem localizadas.

O fato das distâncias interatômicas Mn-Mn serem grandes ($4,3 \text{ \AA}$), exclui a possibilidade de acoplamento direto das

funções de onda destes elétrons localizados. Em razão disto, Stearns [23] levantou a possibilidade do acoplamento indireto, via elétrons de condução. Este modelo está baseado no princípio de que os elétrons de condução s, ou uma pequena fração de elétrons d itinerantes, são polarizados pelos momentos magnéticos localizados e transferem esta polarização para os átomos magnéticos vizinhos ordenando-os ferromagneticamente.

Entre os trabalhos experimentais que aplicaram o modelo de interação indireta para explicar os resultados obtidos podemos citar Noda e Ishikawa [24], que investigaram as relações de dispersão magnéticas das ligas de Pd_2MnSn e Ni_2MnSn , pela técnica de difração de neutrons. Aplicando o modelo de elétrons livres e usando o Hamiltoniano de Heisenberg, concluíram que as constantes de interação indireta s-d apresentavam, em função da distância, um caráter ondulatório e com sinal negativo para os primeiros e segundos vizinhos. Isto caracterizaria um antiferromagnetismo, contrastando com o ferromagnetismo observado nestas ligas.

A seguir será apresentado um resumo da bibliografia relativa às ligas de Ni_2MnSn e Ni_2MnIn , uma vez que as duas fazem parte deste trabalho. Ênfase maior será dada ao tratamento térmico destas ligas, visto que a obtenção da fase $L2_1$ é, de uma maneira geral, função do tratamento térmico utilizado.

I.3.2 - Trabalhos Relativos as Ligas Ni_2MnSn e Pseudoternárias em Torno desta Configuração Estequiométrica

Shinohara, T. [25] - na tentativa de analisar os cam

pos magnéticos internos do sistema Ni_2MnSn foram preparadas am_os tras misturando-se os elementos em quantidades estequiométrica- mente determinadas e colocadas em ampolas de sílica evacuadas. A fusão foi realizada nas seguintes etapas: 4 hs a 231°C , 100 hs a 530°C e 48 hs a 750°C , seguida de um resfriamento rápido. A aná- lise por difração de raio-X mostrou que a fase cúbica desejada tinha sido obtida, embora uma pequena quantidade de outra fase estivesse presente. A liga assim obtida possuía um parâmetro de rede igual a $6,032 \text{ \AA}$. Assumindo que somente os átomos de Mn con- tribuem para o momento magnético da liga, a curva termomagnéti- ca mostrou a existência de um momento magnético de $3,69 \mu_B/\text{Mn}$.

A temperatura de transição magnética obtida foi de 342 K .

Leiper et alii [26] - as amostras foram preparadas com o intuito de analisar campos hiperfinos no sítio do estanho por efeito Mössbauer. A obtenção da estrutura $L2_1$ foi conseguida aque- cendo os elementos em cadinho de alumina a temperatura de 1100°C e a uma atmosfera de argônio. Para investigar os efeitos do tra- tamento térmico, uma amostra foi resfriada rapidamente, enquan- to outra foi colocada a 850°C durante 120 hs e resfriada lenta- mente. Os resultados obtidos foram independentes do tratamento térmico utilizado. O parâmetro de rede obtido por difração de raio-X foi de $6,034 \text{ \AA}$.

Campbell e Stager [27] - com o objetivo de analisar as propriedades magnéticas de ligas pseudoternárias do tipo $\text{Ni}_2(\text{Mn}_x\text{V}_{1-x})\text{Sn}$ e $\text{Ni}_2(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})\text{Sn}$ foram preparadas ligas com x assumindo os seguintes valores: 1; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2 e 0. As amostras foram fundidas em forno de indução e, posteriormente,

tratadas termicamente durante 19 dias a 700°C e resfriadas rapidamente em água a temperatura ambiente. As análises por difração de raio-X mostraram que as amostras estavam ordenadas na fase $L2_1$. O parâmetro de rede obtido para a amostra de Ni_2MnSn foi de $6,059 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Um momento magnético de $4,04 \pm 0,1 \mu_B$ foi associado ao sítio do Mn e a temperatura de transição magnética ficou em torno de 345 K. Através dos dados obtidos, concluíram que o V não contribui com momento magnético nas ligas $\text{Ni}_2(\text{Mn}_x\text{V}_{1-x})\text{Sn}$ enquanto que o Cr possui um momento magnético de $-1 \mu_B$ nas ligas $\text{Ni}_2(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})\text{Sn}$.

Geldart et alii [30] - com a finalidade de analisar campos hiperfinos no sítio do Sn por técnica Mössbauer foram fundidas amostras de Ni_2MnSn em um forno de indução onde o tratamento térmico foi o mesmo utilizado por Leiper et alii [26]. Dos dados obtidos, concluíram que o campo hiperfino observado no sítio do Sn é devido a interação entre os momentos magnéticos nucleares do Sn com spins polarizados na banda de condução pelo momento magnético eletrônico do Mn. Este momento magnético no sítio do Mn foi descrito segundo o modelo de estado virtual ligado de Caroli e Blandin [22].

Stager e Campbell [28] - estudaram ligas do tipo $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Mn}_x\text{Sn}_{1-x})$ tratando-as termicamente da mesma forma que em [27], descritas anteriormente. Observaram, por difração de raio-X e difração de neutrons, que as amostras possuíam a estrutura $L2_1$ e concluíram que a magnetização destas ligas decresce a medida que x cresce. Isto, segundo eles, deve-se ao fato de que a medida que os átomos de Sn são substituídos pelos de Mn, a distância Mn-Mn diminui, forçando uma interação antiferromagnética.

Uhl, E. [11] - com a finalidade de estudar as propriedades magnéticas de uma série de ligas do tipo $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$, foram fundidas amostras em um forno convencional a temperatura de 800°C durante 3 dias e resfriadas rapidamente em água fria. Posteriormente, as amostras foram pulverizadas e o processo repetido. As análises por raio-X mostraram a fase ordenada $L2_1$. Um dos objetivos deste trabalho foi a investigação da variação do momento magnético no sítio do Mn de $4 \mu_B$ (Ni_2MnSn) até $3,6 \mu_B$ (Co_2MnSn). Os dados experimentais foram bem reproduzidos assumindo-se uma variação linear do momento magnético do Mn com a concentração x . O momento magnético do Co permaneceu constante com a concentração.

Sobczak [30] - estudou as propriedades paramagnéticas de um conjunto de ligas do tipo $\text{Ni}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Sn}$. As amostras foram fundidas a 800°C durante 100 hs e resfriadas rapidamente em água fria. As ligas mostraram-se ordenadas na fase $L2_1$ com alguma desordem do tipo Mn/Sn.

McAlister et alii [31] - utilizando técnicas de resistividade elétrica, efeito Hall e magnetoresistividade analisaram as propriedades da liga Ni_2MnSn . Suas amostras foram obtidas por crescimento de monocristais, cuja desordem estrutural não foi maior que 3%. A temperatura de Curie obtida foi de $345 \pm 2 \text{ K}$ e a resistividade residual $1,1 \times 10^{-7} \mu\Omega \text{ cm}$. A resistividade mostrou um comportamento quadrático com a temperatura entre 30 - 120 K. Um desvio desta funcionalidade para potências mais altas em T foi observada abaixo de 30 K que, segundo os autores, pode chegar à dependência T^5 de Bloch-Grüneisen.

Ogiba et alii [32] - investigaram as propriedades re

sistivas de 3 amostras do tipo Ni_2MnSn submetidas a tratamentos térmicos distintos. O tratamento térmico que resultou em uma menor resistividade residual foi aquele em que a amostra foi submetida a um resfriamento lento a partir de 740°C . A temperatura de Curie da amostra submetida a este tratamento térmico ficou em 342 K. Foi observada a funcionalidade T^5 abaixo de 15 K; entre 180 K e 300 K um bom ajuste foi obtido com a função $\rho_i(T) = AT + BT^2$ onde o termo linear foi associado ao espalhamento elétron-fonon e o termo quadrático ao espalhamento elétron-desordem de spins.

Cálculos da estrutura eletrônica para as ligas Ni_2MnSn , Pd_2MnSn e Cu_2MnAl foram realizados por Ishida et alii [33], utilizando o método de ondas planas aumentadas simetrizadas S A P W [34]. A curva da densidade de estados mostrou que o nível de Fermi, para estas ligas, encontra-se numa região de baixa densidade de estados, que separa duas regiões de altas densidades. Infelizmente não existem dados experimentais que possibilitem uma comparação com os valores calculados.

I.3.3 - Trabalhos Relativos à Liga Ni_2MnIn

Hames [12] - investigou duas amostras de Ni_2MnIn com tratamentos térmicos distintos. Uma amostra foi aquecida a 810°C durante 24 hs, seguido de um resfriamento rápido, enquanto que uma segunda amostra foi resfriada lentamente dentro do forno. Os difratogramas de raio-X mostraram-se distintos, acusando alterações no parâmetro de rede.

Soltys et alii [35] - estudaram a influência da velocidade de resfriamento em 6 ligas Ni_2MnIn e a influência do resfriamento rápido em uma sétima amostra. Os componentes químicos foram pulverizados e fundidos durante 24 hs na temperatura de fusão do In (200°C) e durante 50 hs a 850°C . As amostras 1,2...6, foram resfriadas durante 10, 25, 50, 100, 200 e 400 hs, respectivamente. Observaram que o parâmetro de rede e a desordem do tipo B2 (Mn-In) aumentam, à medida que a velocidade de resfriamento diminui, passando de um mínimo de desordem para a amostra resfriada rapidamente e chegando a um máximo para a amostra que levou 400 hs para resfriar até a temperatura ambiente.

Soltys [36] - este trabalho analisa, através de técnicas de raio-X, a ordem na estrutura Heusler de 16 ligas de Ni_2MnIn tratadas termicamente a 400, 450, 500, ..., 1150°C durante 400 hs e resfriadas rapidamente em água fria. As conclusões obtidas foram as seguintes: a) existe uma primeira transição ($\sim 550^\circ\text{C}$) da estrutura B2 para a estrutura $L2_1$; b) uma segunda transição ($\sim 950^\circ\text{C}$) existe da estrutura $L2_1$ para a estrutura B2; c) acima de $\sim 1050^\circ\text{C}$ a liga está com a estrutura A2.

Ogiba [32] - em sua dissertação de mestrado estudou o comportamento resistivo da liga Ni_2MnIn , entre outras, acima de 150 K. As amostras foram tratadas termicamente a 740°C durante 96 hs e resfriadas rapidamente. A análise por difração de raio-X revelou linhas espúrias decorrentes de alterações estruturais. Confirmando este fato está a alta resistividade residual obtida: $9,29 \mu\Omega.\text{cm}$. A temperatura de transição de fase magnética obtida foi de 307 K, não concordando com valores encontrados na bibliografia. Uma análise da curva de resistividade elétrica en

tre 170 e 300 K possibilitou um ajuste do polinômio $\rho_j(T) = AT + BT^2$ aos dados experimentais.

Cabe ressaltar a importância da análise de resistividade elétrica em altas temperaturas do trabalho de Ogiba [32], para a escolha do tratamento mais adequado para as ligas do tipo $Ni_2Mn(In_{1-x}Sn_x)$.

Podemos concluir através dos trabalhos expostos que a obtenção da fase Heusler para a liga Ni_2MnSn é independente do tratamento térmico, embora exista uma tendência na realização de um resfriamento rápido a partir de uma temperatura entre 500 e 800°C.

Por outro lado os trabalhos referentes a liga Ni_2MnIn mostram que a obtenção da fase $L2_1$ é dependente do tratamento térmico utilizado.

II - PROPRIEDADES DE TRANSPORTE NA APROXIMAÇÃO DE TEMPO DE RELAXAÇÃO

II.1 - Introdução

Neste capítulo, utilizaremos um modelo semiclássico, denominado método de Chambers [37], para a determinação de expressões para condutividades, na presença de campos elétricos e ou gradientes térmicos. Definiremos uma função distribuição de não equilíbrio $g_n(\vec{r}, \vec{k}, t)$, tal que $g_n(\vec{r}, \vec{k}, t) d\vec{r} d\vec{k} / 4\pi^3$ seja o número de elétrons por unidade de volume do cristal na banda n em um instante t , no volume do espaço de fase $d\vec{r} d\vec{k}$ ao redor do ponto \vec{r}, \vec{k} . No equilíbrio $g_n(\vec{r}, \vec{k}, t)$ reduz-se à função distribuição de Fermi (II.1).

A determinação da função g_n estará baseada nas seguintes aproximações: a) entre colisões o movimento dos elétrons fica determinado pelas equações semiclássicas (II.13) e (II.14); b) o tratamento do processo de colisões será feito pela aproximação de tempo de relaxação.

Segundo a aproximação de tempo de relaxação o elétron dentro do cristal possui uma probabilidade dt/τ de sofrer uma colisão no intervalo de tempo dt . O parâmetro $\tau = \tau_n(\vec{r}, \vec{k})$ é definido como sendo o tempo de relaxação eletrônico.

II.2 - A Aproximação de Tempo de Relaxação

A aproximação de tempo de relaxação pode ser fundamen

tada em dois postulados:

1º) "A função distribuição dos elétrons emergindo de colisões, em qualquer instante t , não depende da estrutura da função distribuição de não equilíbrio $g_n(\vec{r}, \vec{k})$ antes das colisões". Isto significa que as colisões apagam qualquer informação a respeito dos estados eletrônicos antes das colisões. Ou seja, $dg_n(\vec{r}, \vec{k}, t)$ não precisa depender necessariamente de uma forma particular de $g_n(\vec{r}, \vec{k}, t)$.

2º) "Se os elétrons em uma região próxima de \vec{r} possuem uma função distribuição de equilíbrio apropriada para uma temperatura local $T(\vec{r})$,

$$g_n(\vec{r}, \vec{k}, t) = f_n(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{e^{[\epsilon_n(\vec{k}) - \mu(\vec{r})] / k_B T}} \quad (\text{II.1})$$

então as colisões não alterarão a forma da função distribuição". Esta segunda condição nos diz que as colisões atuam de maneira a manter o equilíbrio termodinâmico, sempre que uma temperatura local é imposta.

De acordo com o primeiro postulado o número de elétrons por unidade de volume do cristal, que saem da banda n ou do estado \vec{k} , devido a colisões no tempo dt , em torno de \vec{r}, \vec{k}, t , é dado por:

$$(dn)_- = \left[dg_n^-(\vec{r}, \vec{k}, t) \frac{d\vec{r}d\vec{k}}{4\pi^3} \right] = -f_n(\vec{r}, \vec{k}) \frac{d\vec{r}d\vec{k}}{4\pi^3} \frac{dt}{\tau_n(\vec{r}, \vec{k})} \quad (\text{II.2})$$

Esta equação é a formulação matemática precisa da aproximação tempo de relaxação. Podemos então calcular a função distribuição de não-equilíbrio, na presença de campos e ou gradientes térmicos externos.

O número de elétrons por unidade de volume do cristal em uma banda n , contidos no elemento de volume $d\vec{r}d\vec{k}$ em torno de \vec{r} , \vec{k} , em um instante t , é dado por

$$dN = g_n(\vec{r}, \vec{k}, t) \frac{d\vec{r}d\vec{k}}{4\pi^3} \quad (\text{II.3})$$

A trajetória no espaço das fases daqueles elétrons que, após sofrerem uma última colisão passam pelo ponto (\vec{r}, \vec{k}) no instante t , é descrita pelas equações semiclássicas de movimento e será representada como $\vec{r}_n(t')$, $\vec{k}_n(t')$. Assim sendo, $\vec{k}_n(t') = \vec{k}$ e $\vec{r}_n(t') = \vec{r}$ quando $t' = t$.

O número de elétrons que colidem em um elemento de volume $d\vec{r}'d\vec{k}'$ em um intervalo de tempo dt' e cuja trajetória passa a ser $\vec{r}_n(t')$, $\vec{k}_n(t')$ será

$$\frac{dt'}{\tau(\vec{r}_n(t'), \vec{k}_n(t'))} f_n(\vec{r}_n(t'), \vec{k}_n(t')) \frac{d\vec{r}'d\vec{k}'}{4\pi^3} \quad (\text{II.4})$$

Destes, somente uma fração $P_n(\vec{r}, \vec{k}, t; t')$ sobrevive em t' até t sem sofrer colisões. Por isso o número de elétrons que efetivamente passam por $d\vec{k}d\vec{r}$ será expresso pelo produto da equação (II.4) pela probabilidade $P_n(\vec{r}, \vec{k}, t; t')$ e somada sobre todos os tempos t' da última colisão anterior a t :

$$dN = \frac{d\vec{r}d\vec{k}}{4\pi^3} \int_{-\infty}^t \frac{dt' f_n(\vec{r}_n(t'), \vec{k}_n(t')) P_n(\vec{r}, \vec{k}, t; t')}{\tau(\vec{r}_n(t'), \vec{k}_n(t'))} \quad (\text{II.5})$$

onde foi aplicado o teorema de Liouville, que permite escrever $d\vec{r}d\vec{k} = d\vec{r}'d\vec{k}'$.

Comparando a equação (II.5) com a equação (II.3), obtemos:

$$g_n(t) = \int_{-\infty}^t \frac{dt'}{\tau(t')} f(t') P(t, t') \quad (\text{II.6})$$

onde por simplicidade de notação não foi feita referência explícita aos parâmetros \vec{r}, \vec{k} e n .

A fração de elétrons que deslocam-se de t' até t sem colidir é dada pelo produto da fração que vai de t' até $t' + dt'$ sem colidir, pela fração de elétrons que não colidem no intervalo de tempo de $t' + dt'$ até t :

$$P(t, t') = \left(1 - \frac{dt'}{\tau}\right) P(t, t' + dt') \quad (\text{II.7})$$

ou ainda no limite $dt' \rightarrow 0$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{P(t, t')}{\tau(t')} \quad (\text{II.8})$$

substituindo esta expressão na equação (II.6) e integrando-a por partes obtém-se

$$g(t) = f(t) - \int_{-\infty}^t dt' P(t, t') \frac{df(t')}{dt'} \quad (\text{II.9})$$

onde $P(t, t) = 1$ e $P(t, -\infty) = 0$.

Derivando a função distribuição em relação ao tempo, e utilizando as equações semiclássicas de movimento:

$$\dot{\vec{r}} = \vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \quad (\text{II.10})$$

e

$$\hbar \dot{\vec{k}} = -e \left[\vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \vec{v}(t) \times \vec{H}(\vec{r}, t) \right] \quad (\text{II.11})$$

obtem-se:

$$g(t) = f + \int_{-\infty}^t dt' P(t, t') \left[\left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \vec{v} \cdot \left(-e\vec{E} - \nabla_{\mu} - \left(\frac{\epsilon(\vec{k}) - \mu}{T} \right) \nabla T \right) \right] \quad (\text{II.12})$$

O campo magnético \vec{H} não aparece explicitamente devido ao perpendicularismo entre \vec{v} e $\vec{v} \times \vec{H}$. Note-se que a função distribuição de não equilíbrio, na aproximação tempo de relaxação, aparece como sendo uma perturbação da função distribuição de equilíbrio devido aos campos e gradientes térmicos aplicados.

Geralmente os campos e gradientes térmicos aplicados

são fracos suficiente para permitir cálculos das correntes induzidas em primeira ordem. A linearização pode ser justificada observando-se que a probabilidade de um elétron não sofrer colisões em um intervalo de tempo torna-se negligenciável quando o intervalo de tempo torna-se apreciavelmente maior que τ . Conseqüentemente, somente tempos da ordem de τ contribuem significativamente para a integral (II.12), e neste intervalo de tempo o campo elétrico perturba os vetores de onda \vec{k} de uma quantidade muito pequena. De uma maneira similar, podemos justificar a linearização no gradiente térmico. No entanto, não podemos linearizar em relação ao campo magnético, desde que é inteiramente possível se produzir campos magnéticos fortes o suficiente para mover elétrons no espaço a distâncias comparáveis ao tamanho da zona, dentro do tempo de relaxação.

O integrando da equação (II.12) será independente de $\vec{r}_n(t')$ quando o tempo de relaxação for independente das posições e os campos e gradientes térmicos espacialmente uniformes. A única dependência em t' terá origem na dependência explícita de \vec{E} e T no tempo e através de $\vec{k}_n(t')$, no caso de campo magnético. Como a função de Fermi depende de \vec{k} através de $\epsilon(\vec{k})$, e esta grandeza é conservada na presença de campo magnético, a dependência em t' estará contida em $P(t, t')$ e $\vec{v}(\vec{k}_n(t'))$.

Assumindo que na equação (II.8) o tempo de relaxação τ depende do vetor de onda através de $\epsilon(\vec{k})$, que se conserva na presença de campo magnético, tem-se que τ não depende de t' . Resolvendo a equação (II.11) com esta suposição tem-se que

$$P(t, t') = e^{-(t-t')/\tau(\epsilon(\vec{k}'))} \quad (\text{II.13})$$

Impondo estas condições podemos reescrever a função distribuição (II.12) da seguinte maneira

$$g(\vec{k}, t) = f(\vec{k}) + \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t-t')/\tau(\epsilon(\vec{k}'))} \left(\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \vec{v}(\vec{k}(t')) \times \\ \times \left[-e\vec{E}(t') + \nabla_{\mu}(t') - \frac{\epsilon(\vec{k}) - \mu}{T} \nabla T(t') \right] \quad (\text{II.14})$$

nesta equação foi suprimido o índice de bandas.

II.3 - Fenômenos Termoelétricos

Utilizando a função distribuição obtida na seção anterior, encontraremos os coeficientes cinéticos das equações de transporte para a aproximação de tempo de relaxação.

Considerando uma pequena região do sólido na qual a temperatura é efetivamente constante, a taxa de produção de calor na região será dada pelo produto da temperatura, pela taxa de variação de entropia dos elétrons dentro desta região. Expressando esta relação em termos de fluxos, tem-se que

$$\vec{J}^q = T \vec{J}^s \quad (\text{II.15})$$

onde \vec{J}^q e \vec{J}^s são respectivamente a densidade de fluxo de calor e a densidade de fluxo de entropia.

Para um volume da região fixo, a variação da entropia será descrita pela identidade termodinâmica

$$T ds = dU - \mu dN \quad (\text{II.16})$$

onde μ é o potencial eletroquímico, dU a variação da energia interna e dN a variação do número de elétrons dentro de uma pequena região do material. Reescrevendo a equação acima em termos de fluxos, obtem-se

$$T \vec{J}^S = \vec{J}^E - \mu \vec{J}^n \quad (\text{II.17})$$

onde \vec{J}^E e \vec{J}^n são respectivamente a densidade de fluxo de energia e a densidade de fluxo de partículas.

As densidades de fluxo de energia e fluxo de partículas serão respectivamente dadas por:

$$\vec{J}^E = \sum_n \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \epsilon_n(\vec{k}) v_n(\vec{k}) g_n(\vec{k}) \quad (\text{II.18})$$

e

$$\vec{J}^n = \sum_n \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \vec{v}_n(\vec{k}) g_n(\vec{k}) \quad (\text{II.19})$$

multiplicando a equação (II.19) acima por e temos a densidade de corrente elétrica \vec{J} .

O somatório é sobre todas as bandas de energia; vere

mos posteriormente que bandas cheias não contribuem na determinação dos fluxos.

Substituindo a equação (II.17) na expressão (II.15) encontramos a seguinte expressão para a densidade de fluxo de calor

$$\vec{j}^q = \sum_n \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} [\epsilon_n(\vec{k}) - \mu] \vec{v}_n(\vec{k}) g_n(\vec{k}) \quad (II.20)$$

A função distribuição (II.14) para $\vec{H} = 0$ na presença de campo elétrico uniforme e gradiente térmico também uniforme e independente do tempo reduz-se à expressão

$$g(\vec{k}) = f(\vec{k}) - \tau(\epsilon(\vec{k})) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \vec{v}(\vec{k}) \cdot \left[e\vec{\epsilon} - \frac{\epsilon(\vec{k}) - \mu}{T} (-\nabla T) \right] \quad (II.21)$$

onde

$$\vec{\epsilon} = \vec{E} + \frac{\nabla\mu}{e} \quad (II.22)$$

Substituindo a função distribuição nas expressões para a densidade de corrente elétrica e densidade de corrente de calor encontram-se as seguintes equações de transporte:

$$\begin{aligned} \vec{j} = e^2 \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \vec{v}(\vec{k}) \tau \left(\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \vec{v}(\vec{k}) \vec{\epsilon} + \\ + (-e) \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \vec{v}(\vec{k}) \tau \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \vec{v}(\vec{k}) \frac{[\epsilon_n(\vec{k}) - \mu]}{T} (-\nabla T) \end{aligned} \quad (II.23)$$

onde

$$\int \vec{v}(\vec{k}) f(\vec{k}) d\vec{k} \equiv 0 \quad . \quad (\text{II.24})$$

$$\begin{aligned} \vec{J}^q &= -e \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} [\epsilon_n(\vec{k}) - \mu] \vec{v}_n(\vec{k}) \vec{\epsilon} \left(\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) + \\ &+ \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \frac{[\epsilon_n(\vec{k}) - \mu]^2}{T} \vec{v}(\vec{k}) \tau \vec{v}(\vec{k}) (-\nabla T) \left(\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \end{aligned} \quad (\text{II.25})$$

ou ainda

$$\vec{J} = \overleftrightarrow{L}^{11} \vec{\epsilon} + \overleftrightarrow{L}^{12} (-\nabla T) \quad (\text{II.26})$$

$$\vec{J}^q = \overleftrightarrow{L}^{21} \vec{\epsilon} + \overleftrightarrow{L}^{22} (-\nabla T) \quad (\text{II.27})$$

onde

$$\overleftrightarrow{L}^{(\alpha)} \equiv e^2 \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \tau \vec{v}(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) [\epsilon_n(\vec{k}) - \mu]^\alpha \quad (\text{II.28})$$

$$\overleftrightarrow{L}^{11} = e^2 \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \vec{v}(\vec{k}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \vec{v}(\vec{k}) \tau = \overleftrightarrow{L}^{(0)} \quad (\text{II.29})$$

$$\overleftrightarrow{L}^{12} = -e \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \vec{v}(\vec{k}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \vec{v}(\vec{k}) \frac{[\epsilon_n(\vec{k}) - \mu]}{T} \tau = -\frac{1}{eT} \overleftrightarrow{L}^{(1)} \quad (\text{II.30})$$

$$\overleftrightarrow{L}^{21} = -e \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \vec{v}(\vec{k}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \vec{v}(\vec{k}) [\epsilon_n(\vec{k}) - \mu] \tau = -\frac{1}{e} \overleftrightarrow{B}^{(1)} \quad (\text{II.31})$$

$$\overleftrightarrow{L}^{22} = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \frac{[\epsilon(\vec{k}) - \mu]^2}{T} \vec{v}(\vec{k}) \tau \vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{e^2 T} \overleftrightarrow{B}^{(2)} \quad (\text{II.32})$$

Reescrevendo as equações de transporte temos que

$$\vec{j} = \overleftrightarrow{B}^{(0)} \vec{\epsilon} - \frac{1}{eT} \overleftrightarrow{B}^{(1)} (-\nabla T) \quad (\text{II.33})$$

$$\vec{j}_q = -\frac{1}{e} \overleftrightarrow{B}^{(1)} \vec{\epsilon} + \frac{1}{e^2 T} \overleftrightarrow{B}^{(2)} (-\nabla T) \quad (\text{II.34})$$

Aplicando condições de contorno adequadas às equações acima, podemos obter expressões para a condutividade elétrica, condutividade térmica, poder termoelétrico, etc, de sistemas da dos.

II.3.1 - Condutividade Elétrica

Na presença de gradiente térmico nulo, a expressão (II.33) reduz-se a

$$\vec{j} = \overleftrightarrow{B}^{(0)} \vec{\epsilon} \quad (\text{II.35})$$

onde $\vec{\epsilon} = \vec{E}$, uma vez que para gradiente térmico nulo temos o gra
diente de potencial eletroquímico também nulo.

Por definição o tensor condutividade elétrica será

$$\overleftrightarrow{\sigma} = \overleftrightarrow{\mathcal{B}}(0) = e^2 \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \tau \vec{v}(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \quad (\text{II.36})$$

como a função de Fermi possui derivada negligenciável exceto quando $\epsilon - \epsilon_F$ for da ordem de $k_B T$, bandas cheias não contribuem para a condutividade.

A expressão para a condutividade elétrica pode ser es
crita como:

$$\overleftrightarrow{\sigma}(\epsilon) = e^2 \tau(\epsilon) \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \delta(\epsilon - \epsilon(\vec{k})) \vec{v}(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \quad (\text{II.37})$$

e

$$\overleftrightarrow{\mathcal{B}}^{(\alpha)} = \int d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) (\epsilon - \mu)^\alpha \overleftrightarrow{\sigma}(\epsilon) \quad (\text{II.38})$$

Para uma precisão da ordem de $(k_B T / \epsilon_F)^2$ podemos supor que $(-\partial f / \partial \epsilon) = \delta(\epsilon - \epsilon_F)$, logo $\sigma(\epsilon) = \sigma(\epsilon_F)$.

Utilizando o apêndice C podemos avaliar a integral (II.40) para $\alpha = 1$ e $\alpha = 2$. Considerando $n = 1$ na expansão de Sommerfeld, uma vez que o integrando se anula para $\epsilon = \mu$, encon
tramos que

$$\overleftrightarrow{\mathcal{B}}^{(1)} = \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^\alpha \overleftrightarrow{\sigma}^{(1)} \quad (\text{II.39})$$

$$\overleftrightarrow{\mathcal{J}}(2) = \frac{\pi^2}{3} (k_B T) \overleftrightarrow{\sigma} \quad (\text{II.40})$$

onde $\overleftrightarrow{\sigma}' = \left. \frac{\partial \overleftrightarrow{\sigma}(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon = \epsilon_F}$

Podemos então reescrever os coeficientes cinéticos

$$\overleftrightarrow{L}^{11} = \overleftrightarrow{\sigma} \quad (\text{II.41})$$

$$\overleftrightarrow{L}^{12} = -\frac{1}{e} \overleftrightarrow{\mathcal{J}}(1) = -\frac{\pi^2}{3e} (k_B T)^2 \overleftrightarrow{\sigma}' \quad (\text{II.42})$$

$$\overleftrightarrow{L}^{22} = \frac{\pi^2 k_B T^2}{3e^2} \overleftrightarrow{\sigma} \quad (\text{II.43})$$

As expressões acima permanecem válidas quando mais que uma banda estiverem parcialmente ocupadas, bastando para isto interpretar o termo condutividade elétrica como sendo a soma sobre todas as bandas parcialmente ocupadas.

II.3.2 - Condutividade Térmica

Para deduzir uma expressão para a condutividade térmica impomos a condição de fluxo de corrente nula na presença de gradiente térmico.

Nestas condições obtemos que

$$\overleftrightarrow{J}^q = \left[\overleftrightarrow{L}^{22} - \overleftrightarrow{L}^{21} (\overleftrightarrow{L}^{11})^{-1} \overleftrightarrow{L}^{12} \right] (-\nabla T) \quad (\text{II.44})$$

por definição

$$\vec{J}^q = \vec{K} (-\nabla T) \quad (\text{II.45})$$

onde \vec{K} é o tensor condutividade térmica.

Substituindo os coeficientes cinéticos na eq. (II.46), encontramos que

$$\vec{K} = \frac{\pi^2}{3e^2} (k_B T)^2 \frac{\vec{\sigma}}{T} - \left[\frac{\pi^2}{3e} (k_B T)^2 \frac{\vec{\sigma}'}{T} \right] (\vec{\sigma})^{-1} T \quad (\text{II.46})$$

Desprezando o segundo termo da equação (II.46), obtemos a lei de Wiedemann Franz. Não devemos esquecer que desvios desta lei são observados; estes desvios não são decorrentes do método semiclássico, mais da aproximação de tempo de relaxação.

II.3.3 - Outros Fenômenos Termoelétricos

Quando um gradiente de temperatura é mantido ao longo de um metal, aparece nas extremidades do mesmo uma diferença de potencial. Este fenômeno é chamado poder termoelétrico ou efeito Seebeck.

Para medir de maneira correta esta d.d.p. é essencial que os pontos extremos do material estejam à mesma temperatura, caso contrário, estaremos submetendo o voltímetro de medida a um gradiente de temperatura que por sua vez dará origem a uma d.d.p. adicional. Como a voltagem termoelétrica não aparece em

um único material cujas extremidades estão a uma mesma temperatura, se faz necessário a utilização de um circuito formado por dois materiais diferentes.

Como voltagens termoelétricas não aparecem em metais em regimen supercondutor, utiliza-se estes metais para a formação do par no instante em que necessitamos medir valores absolutos de voltagens termoelétricas.

A d.d.p. medida no voltímetro é devida a um potencial eletrostático somado com um potencial químico, ou seja, $\vec{\epsilon} = \vec{\epsilon} + (1/e)\nabla\mu$, onde o gradiente do potencial químico origina uma corrente de difusão em adição à corrente criada pelo campo elétrico.

Por definição o poder termoelétrico, \overleftrightarrow{Q} , é dado por

$$\vec{\epsilon} = \overleftrightarrow{Q} \nabla T \quad (\text{II.47})$$

Negligenciando a corrente elétrica que flui no circuito quando a voltagem é medida, temos pela (II.26) que:

$$\vec{\epsilon} = \overleftrightarrow{L}^{12} (\overleftrightarrow{L}^{11})^{-1} \nabla T \quad (\text{II.48})$$

e

$$\overleftrightarrow{Q} = - \frac{\pi}{3e} k_B T \overleftrightarrow{\sigma} (\overleftrightarrow{\sigma})^{-1} \quad (\text{II.49})$$

Pode-se demonstrar que a derivada da condutividade elétrica relaciona-se com o tensor massa efetiva eletrônica, da seguinte maneira:

$$\overleftrightarrow{\sigma}'(\epsilon) = \frac{\tau'(\epsilon)}{\tau(\epsilon)} \overleftrightarrow{\sigma}(\epsilon) + \frac{e^2}{4\pi^3} \int d\vec{k} \delta(\epsilon_F - \epsilon(\vec{k})) [\overleftrightarrow{M}(\vec{k})]^{-1} \quad (\text{II.50})$$

onde

$$[\overleftrightarrow{M}(\vec{k})]^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}^2} \quad (\text{II.51})$$

logo o sinal do poder termoelétrico está relacionado com o sinal que assume a massa efetiva dos elétrons.

Outro fenômeno termoelétrico é observado ao aplicarmos uma corrente elétrica em um circuito bimetálico a uma temperatura constante: calor é absorvido em uma das junções e devolvido ao meio na outra junção. A este efeito de uma corrente elétrica isotérmica estar acompanhada de uma corrente térmica, dá-se o nome de efeito Peltier. Ou seja,

$$\vec{J}_q = \overleftrightarrow{\Pi} \vec{J} \quad (\text{II.52})$$

onde $\overleftrightarrow{\Pi}$ é o coeficiente Peltier.

De acordo com as equações (II.29) e (II.30)

$$\overleftrightarrow{\Pi} = \overleftrightarrow{L}^{21} (\overleftrightarrow{L}^{11})^{-1} = - \frac{\pi}{3e} (k_B T)^2 \overleftrightarrow{\sigma}' (\overleftrightarrow{\sigma})^{-1} \quad (\text{II.53})$$

Em meios isotrópicos e uniformes, nos quais as correntes e os campos externos tem a mesma direção, os parâmetros de

transporte tornam-se escalares.

As quatro variáveis das equações (II.26) e (II.27), possibilitam determinar doze parâmetros de transporte. Na tabela II.1 estão apresentados estes parâmetros para sistemas cúbicos, cujo comportamento é muito similar ao de um meio isotrópico.

TABELA II.1 - Doze parâmetros de transporte para materiais com rede cúbica.

CONDIÇÃO DE CONTORNO	SÍMBOLO	DEFINIÇÃO	EXPRESSÃO EM TERMOS DE L_{ij}	RESULTADO NA APROXIMAÇÃO DE TEMPO DE RELAXAÇÃO
Isotérmica $\nabla T = 0$	π_t	(J^q/J)	L^{21}/L^{11}	$-\frac{\pi^2}{3e} (k_B T)^2 \frac{\sigma'}{\sigma}$
	σ_t	(J/E)	L^{11}	σ
	Ω_t	(J^q/E)	L^{21}	$-\frac{\pi^2}{3e} (k_B T)^2 \sigma'$
Isoelétrica $\vec{E} = 0$	π_e	(J^q/J)	L^{22}/L^{12}	$-\frac{\sigma}{e\sigma'}$
	Σ_e	$-(J/\nabla T)$	L^{12}	$\frac{\pi^2}{3e} k_B^2 T \sigma'$
	K_e	$-(J^q/\nabla T)$	L^{22}	$\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e^2} \sigma$
Estática $\vec{J} = 0$	Q	$(\epsilon/\nabla T)$	L^{12}/L^{11}	$\frac{\pi^2}{3e} k_B^2 T \frac{\sigma'}{\sigma}$
	Ω	(J^q/ϵ)	$L^{21} - \frac{L^{22}L^{11}}{L^{12}}$	$\frac{\sigma^2}{e\sigma'} - \frac{\pi}{3e} (k_B T)^2 \sigma'$
	K	$-(J^q/\nabla T)$	$L^{22} - \frac{L^{21}L^{12}}{L^{11}}$	$\frac{1}{3e^2} \pi^2 (k_B T)^2 \frac{\sigma}{T} - \left[\frac{\pi^2}{3e} (k_B T)^2 \sigma' \right]^2 \frac{1}{\sigma T}$
Adiabática $\vec{J}^q = 0$	S_a	$-(\epsilon/\nabla T)$	$-\frac{L^{22}}{L^{21}}$	$\frac{1}{Te} \frac{\sigma}{\sigma'}$
	σ_a	(J/ϵ)	$L^{11} - \frac{L^{12}L^{21}}{L^{22}}$	$\sigma - \frac{1}{3\sigma} (\pi k_B T \sigma')^2$
	Σ_a	$-(J/\nabla T)$	$L^{12} - \frac{L^{11}L^{22}}{L^{21}}$	$\frac{\sigma^2}{Te\sigma'} - \frac{\pi}{3e} k_B^2 T \sigma'$

III - A RESISTIVIDADE ELÉTRICA

III.1 - A Equação de Boltzmann e o Método Variacional

A aproximação de tempo de relaxação tem como princípio básico que o número de colisões que experimenta um dado elétron, por unidade de tempo, não depende da forma da função distribuição. De uma certa maneira as hipóteses da aproximação de tempo de relaxação não são corretas. Mesmo ao considerar-se elétrons independentes, o princípio de exclusão de Pauli limita o número de estados disponíveis que o elétron venha a ocupar após colidir. Sendo assim, a função distribuição de elétrons após a colisão depende da função distribuição dos mesmos antes de colidirem. Levando isto em consideração, podemos encontrar uma expressão mais realista para a resistividade elétrica.

Ignorando inicialmente colisões no intervalo de tempo entre $t - dt$ e t , a evolução temporal dos elétrons neste intervalo dá-se segundo as equações semiclássicas,

$$\dot{\vec{r}} = \vec{v}(\vec{k}) \quad , \quad \hbar \dot{\vec{k}} = -e \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{H} \right) = \vec{F}(\vec{r}, \vec{k}) \quad (\text{III.1})$$

De acordo com esta suposição, um elétron que está em \vec{r} , \vec{k} em um instante t , deve ter estado em $\vec{r} - \vec{v}(\vec{k})dt$, $\vec{k} - Fdt/\hbar$ no instante $t - dt$. Assim sendo, podemos igualar as funções distribuição de não-equilíbrio nestes instantes, obtendo:

$$g(\vec{r}, \vec{k}, t) d\vec{r}(t) d\vec{k}(t) = g\left(\vec{r} - \vec{v}(\vec{k}) dt, \vec{k} - \frac{\vec{F} dt}{\hbar}, t - dt\right) d\vec{r}(t - dt) d\vec{k}(t - dt) \quad (\text{III.2})$$

e de acordo com o teorema de Liouville que estabelece a invariança do volume ocupado pelos elétrons no espaço das fases obtem-se que:

$$g(\vec{r}, \vec{k}, t) = g\left(\vec{r} - \vec{v}(\vec{k}) dt, \vec{k} - \frac{\vec{F} dt}{\hbar}, t - dt\right) \quad (\text{III.3})$$

Na verdade nem todos os elétrons que estão em $\vec{r} - \vec{v}(\vec{k}) dt$, $\vec{k} - \vec{F} dt / \hbar$ passaram por \vec{r} , \vec{k} , bem como elétrons que não estão naqueles estados terão probabilidade não nula de passar por \vec{r} , \vec{k} . Isto acontece quando admitimos que os elétrons sofrem colisões no intervalo de tempo $t - dt$ e t .

Admitindo colisões, a equação (III.3) toma a seguinte forma:

$$g(\vec{r}, \vec{k}, t) = g\left(\vec{r} - \vec{v}(\vec{k}) dt, \vec{k} - \frac{\vec{F} dt}{\hbar}, t - dt\right) + \left[\frac{\partial g(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right]_{in} dt + \left[\frac{\partial g(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right]_{out} dt \quad (\text{III.4})$$

Expandindo o termo em $t - dt$ em série de Taylor e considerando somente os termos de primeira ordem em dt , no limite $dt \rightarrow 0$ obtemos:

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial g}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{\partial g}{\partial \vec{k}} = \left(\frac{\partial g}{\partial t} \right)_{col} \quad (\text{III.5})$$

Esta é a equação de Boltzmann de cuja solução depende a previsão teórica das propriedades de transporte eletrônico de sistemas físicos.

Para um sistema em estado estacionário ($\partial g / \partial t = 0$), a equação pode ser representada como:

$$\dot{g}_{\vec{k}} \Big|_{\text{campos}} + \dot{g}_{\vec{k}} \Big|_{\text{difusão}} = \dot{g}_{\vec{k}} \Big|_{\text{colisões}} \quad (\text{III.6})$$

onde o termo

$$\dot{g}_{\vec{k}} \Big|_{\text{difusão}} = -\vec{v} \cdot \frac{\partial g}{\partial \vec{r}} \quad (\text{III.7})$$

responde pela difusão dos elétrons de condução dentro do material, devido a gradientes térmicos;

$$\dot{g}_{\vec{k}} \Big|_{\text{campos}} = -\frac{e}{\hbar} \left[\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}(\vec{k}) \times \mathbf{H} \right] \cdot \frac{\partial g}{\partial \vec{k}} \quad (\text{III.8})$$

descreve a ocupação dos estados eletrônicos decorrentes de campos externos aplicados. Inicialmente, vamos tentar obter uma expressão mais significativa para o termo de colisões.

Para fazermos uma descrição mais realista das colisões, assumimos que existe uma probabilidade, por unidade de tempo, de que um elétron com vetor de onda \vec{k} seja espalhado para um estado \vec{k}' . Por simplicidade consideraremos espalhamentos em uma única banda, com conservação do spin eletrônico durante

a colisão e admitimos que as colisões podem ser localizadas no espaço e no tempo. Por simplicidade de notação suprimimos referência explícita a estas variáveis.

Definimos uma quantidade $W(\vec{k}, \vec{k}')$, como sendo a probabilidade, em um intervalo de tempo dt , de um elétron com vetor de onda \vec{k} ser espalhado para qualquer um dos estados contidos em um elemento infinitesimal $d\vec{k}'$, ao redor de \vec{k}' . Para levarmos em conta a fração dos estados não ocupados multiplicamos $W(\vec{k}, \vec{k}')$ pelo fator $(1 - g(\vec{k}'))$.

A probabilidade total, por unidade de tempo, de haver espalhamento $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$ será, então, dada por:

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})} = \int \frac{d\vec{k}'}{4\pi^3} w(\vec{k}, \vec{k}') [1 - g(\vec{k}')] \quad (\text{III.9})$$

O número total de elétrons espalhados por unidade de volume, de um elemento infinitesimal $d\vec{k}$ em torno de k , em um intervalo de tempo dt , pode ser definido como:

$$- \left[\frac{dg}{dt} \right]_{\text{out}} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} dt \quad (\text{III.10})$$

que é igual a probabilidade total de espalhamento por unidade de tempo (III.9), vezes o número de elétrons por unidade de volume em um elemento $d\vec{k}$ em torno de \vec{k} , ou seja, $g(\vec{k})d\vec{k}/4\pi^3$, e vezes dt .

Desta maneira chega-se a uma expressão para os elétrons que são espalhados para fora do volume infinitesimal $d\vec{k}$,

$$\left[\frac{dg(\vec{k})}{dt} \right]_{\text{out}} = -g(\vec{k}) \int \frac{d\vec{k}'}{4\pi^3} W(\vec{k}, \vec{k}') [1 - g(\vec{k}')] \quad (\text{III.11})$$

Através de um processo análogo, podemos encontrar uma expressão para o número total de elétrons, por unidade de volume, espalhados para dentro do elemento infinitesimal $d\vec{k}$ em torno de \vec{k} . Assumindo que $W(\vec{k}, \vec{k}') = W(\vec{k}', \vec{k})$ ou que existe uma reversibilidade microscópica em termos de equivalência dos espalhamentos $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$ e $\vec{k}' \rightarrow \vec{k}$, chegamos a uma equação mais representativa para o termo de colisões,

$$\left[\frac{dg(\vec{k})}{dt} \right]_{\text{col}} = - \int \frac{d\vec{k}'}{4\pi^3} \left\{ g(\vec{k}) [1 - g(\vec{k}')] - g(\vec{k}') [1 - g(\vec{k})] \right\} W(\vec{k}, \vec{k}') \quad (\text{III.12})$$

Considerando que geralmente os campos elétricos e os gradientes térmicos utilizados são pequenos, podemos considerar a função distribuição de não equilíbrio como sendo um desvio da função distribuição no equilíbrio:

$$g(\vec{k}) = f(\vec{k}) - \phi(\vec{k}) \frac{\partial g}{\partial \epsilon(\vec{k})} \quad (\text{III.13})$$

onde $\phi(k)$ é justamente a medida do desvio do equilíbrio da função distribuição. Substituindo esta expressão na equação (III.12) e utilizando a aproximação linear $\nabla g \cong \nabla f$, onde o operador ∇ está definido no espaço de fase, obtêm-se:

$$-V(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial T} \nabla T - V(\vec{k}) \cdot e \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial \varepsilon(\vec{k})} \vec{E} = \frac{1}{k_B T} \int (\phi(\vec{k}) - \phi(\vec{k}')) P(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad (\text{III.14})$$

onde

$$P(\vec{k}, \vec{k}') = f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k}')] W(\vec{k}, \vec{k}') \quad (\text{III.15})$$

Podemos reescrever a equação (III.14) como sendo

$$\chi(\vec{k}) = \frac{1}{k_B T} \int [\phi(\vec{k}) - \phi(\vec{k}')] P(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad (\text{III.16})$$

onde a função $\chi(\vec{k})$ depende dos campos externos aplicados e $P(\vec{k}, \vec{k}')$ é invariante frente à troca $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$ e $\vec{k}' \rightarrow \vec{k}$. O problema se reduz, portanto, em encontrar $\phi(\vec{k})$.

Aplicando o método variacional na equação (III.16), chega-se à conclusão que a solução desta equação integral é aquela que torna mínimo o valor da expressão:

$$\frac{\int [\phi(\vec{k}) - \phi(\vec{k}')]^2 P(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}'}{\left| \int [\phi(\vec{k}) - \phi(\vec{k}')] \chi(\vec{k}') d\vec{k}' \right|^2} \quad (\text{III.17})$$

A utilização do método é bastante simples; define-se uma função tentativa com um determinado número de parâmetros e varia-se estes parâmetros até a função atingir um extremo para a equação (III.17). A solução não pode ser exata, mas ela pode

ser uma boa aproximação se escolhermos a função tentativa inte
ligentemente.

Embora a equação (III.17) contenha o que é necessário para a solução da equação de Boltzmann pelo método variacional, ela é um tanto formal e de pouco interesse físico.

Podemos escreve-la de outra forma utilizando alguns princípios termodinâmicos.

No formalismo variacional, define-se um produto inter
no de funções como sendo

$$\langle \phi, P\phi \rangle = - \int \phi(\vec{k}) g_{\vec{k}} \Big|_{\text{col.}} d\vec{k} \quad (\text{III.18})$$

e

$$\langle \phi, \chi \rangle = \int \phi(\vec{k}) \left\{ \dot{g}_{\vec{k}} \Big|_{\text{campos}} + \dot{g}_{\vec{k}} \Big|_{\text{difusão}} \right\} d\vec{k} \quad (\text{III.19})$$

É demonstrado em tratados de mecânica estatística que a entropia de um sistema de fêrmions é dado por

$$S = -\vec{k} \int \left\{ g(\vec{k}) \ln g(\vec{k}) + [1 - g(\vec{k})] \ln [1 - g(\vec{k})] \right\} d\vec{k}^* \quad (\text{III.20})$$

Diferenciando esta equação em relação ao tempo e ex
pandindo em potências de $\phi(\vec{k})$, obtem-se

* Esta equação é verdadeira para o estado de equilíbrio, mas estenderemos a sua validade para distribuição perto do equilíbrio, onde $g(\vec{k}) \approx f(\vec{k})$.

$$\dot{S} \approx - \frac{1}{T} \int \phi(\vec{k}) \dot{g}(\vec{k}) d\vec{k} + \frac{1}{T} \int \epsilon(\vec{k}) \dot{g}(\vec{k}) d\vec{k} \quad (\text{III.21})$$

O segundo termo à direita não será considerado, pois ele mede a taxa de crescimento de entropia. Mas o primeiro termo, a menos de um fator $1/T$, tem a forma (III.18) ou (III.19),

$$\dot{S}_{\text{col.}} = \frac{1}{2k_B T^2} \iint [\phi(\vec{k}) - \phi(\vec{k}')]^2 P(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k} d\vec{k}' \quad (\text{III.22})$$

e

$$\dot{S}_{\text{campos}} = \frac{1}{T} \langle \phi, \chi \rangle = \frac{1}{T} \vec{E} \cdot \vec{J} \quad (\text{III.23})$$

Da equação de Boltzmann temos que

$$\dot{S}_{\text{col.}} = \dot{S}_{\text{campos}} \quad (\text{III.24})$$

ou seja, os campos externos tentam ordenar o movimento dos elétrons dentro do material, enquanto que os espalhamentos tendem a aumentar o grau de desordem e, conseqüentemente, aumentar a entropia.

A produção de entropia em um circuito com corrente \vec{J} por unidade de volume e resistividade ρ , é dada por

$$\dot{S} = \rho \frac{J^2}{T} \quad (\text{III.25})$$

Substituindo as equações (III.22) e (III.23) em (III.25),

chega-se a uma expressão para a resistividade elétrica,

$$\rho = \frac{\iiint [\phi(\vec{k}) - \phi(\vec{k}')]^2 p(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k} d\vec{k}'}{2k_B T \left| \int [\phi(\vec{k}) - \phi(\vec{k}')] \chi(\vec{k}') d\vec{k}' \right|^2} = \frac{\langle \phi, P\phi \rangle}{[\langle \phi, \chi(E=1) \rangle]^2} \quad (\text{III.26})$$

Esta equação é análoga à equação (III.17), sendo portanto, uma alternativa para expressar o princípio variacional. De todas as funções $\phi(\vec{k})$, aquela que for solução da equação de Boltzmann dará um valor mínimo para a resistividade.

Quando se calcula as propriedades de transporte de um sólido, se é levado por dificuldades matemáticas, a separar os diferentes mecanismos como sendo independentes. A resistividade total, conseqüentemente, será a soma das resistividades geradas por estes mecanismos isoladamente.

Por exemplo, supondo que temos dois tipos de espalhamentos elásticos, definidos por dois operadores P_1 e P_2 , podemos escrever que

$$P = P_1 = P_2 \quad (\text{III.27})$$

e substituindo na equação (III.26), tem-se que

$$\rho = \frac{\langle \phi, P_1 \phi \rangle + \langle \phi, P_2 \phi \rangle}{[\langle \phi, \chi(E=1) \rangle]} \quad (\text{III.28})$$

Assumindo que ϕ é solução da equação de Boltzmann en

volvendo o operador P , de acordo com o princípio variacional

$$\frac{\langle \phi, P\phi \rangle}{[\langle \phi, \chi(E=1) \rangle]^2} \geq \rho_1 \quad (\text{III.29})$$

uma vez que ϕ não é solução da equação de Boltzmann com o operador espalhamento P_1 . Um raciocínio análogo pode ser feito para P_2 . Logo

$$\rho \geq \rho_1 + \rho_2 \quad (\text{III.30})$$

A igualdade é válida quando a função ϕ é solução da equação de Boltzmann para cada operador separadamente; neste caso dizemos que a regra de Matthiessen está satisfeita.

III.2 - Processos de Espalhamento Eletrônico

Se o potencial da rede é perfeitamente periódico, os elétrons se propagarão através do cristal sem perda de energia e, segundo Bloch, com funções de onda do tipo

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \mu_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{III.31})$$

onde $\mu_{\vec{k}}(\vec{r})$ é uma função com a periodicidade da rede.

Na realidade, o potencial de rede não é perfeitamente periódico, dando origem a uma resistência à passagem dos elé-

trons. As principais fontes de resistência elétrica podem ser divididas em: a) resistividade residual, que inclui todos os tipos de defeitos da rede, bem como as impurezas (elementos químicos) existentes na amostra; b) resistividade por vibrações térmicas da rede, que também promove a quebra de sua periodicidade. Em metais ferromagnéticos tem-se ainda outras fontes de resistividade elétrica, entre elas a de desordens na rede magnética (desordem de spin) e o espalhamento elétrons-ondas de spin. A seguir, serão apresentados, de maneira resumida, considerações e resultados de cálculos relativos aos processos mais comuns de espalhamento eletrônico.

III.2.1 - Elétron-Impureza

A. Matthiessen e C. Vogt, em 1864, medindo a resistividade elétrica entre 0°C e 100°C de uma série de misturas metálicas de dois componentes, concluíram que a resistividade elétrica de uma liga diluída pode ser representada na forma

$$\rho(T,c) = \rho_i(T) + \rho_0(c) \quad (\text{III.32})$$

onde $\rho_i(T)$ é função da temperatura e representa a resistividade do metal ideal, enquanto que $\rho_0(c)$ é independente da temperatura e é função do tipo de impureza e da concentração c da mesma.

De acordo com esta equação, a adição de impurezas acrescenta à resistividade total uma componente constante, deixando o termo dependente da temperatura inalterado. Quando isto acon-

tece dizemos que a regra de Matthiessen é satisfeita.

No entanto, existem evidências experimentais de desvios da regra de Matthiessen (D.R.M.) e a equação (III.32) deve ser escrita exatamente como

$$\rho(T,c) = \rho_i(T) + \rho_o(c) + \Delta(c,T) \quad (\text{III.33})$$

Em muitos casos estes desvios $\Delta(c,t)$ são pequenos comparados com $\rho_i(T)$ ou $\rho_o(c)$, e a equação (III.32) representará ainda uma boa aproximação. Desvios da regra de Matthiessen serão analisados no presente trabalho.

A resistividade residual para ligas diluídas é função da concentração do soluto. Em ligas binárias contendo uma fração molar c do elemento A e $(1-c)$ do elemento B, esta função pode ser escrita como

$$\rho_o(c) \propto c(c-1) \quad (\text{III.34})$$

Esta relação é conhecida como regra de Nordheim [38], e sua representação gráfica está na figura III.1.

Para baixas concentrações ($c \ll 1$) a resistividade residual torna-se linear com a concentração.

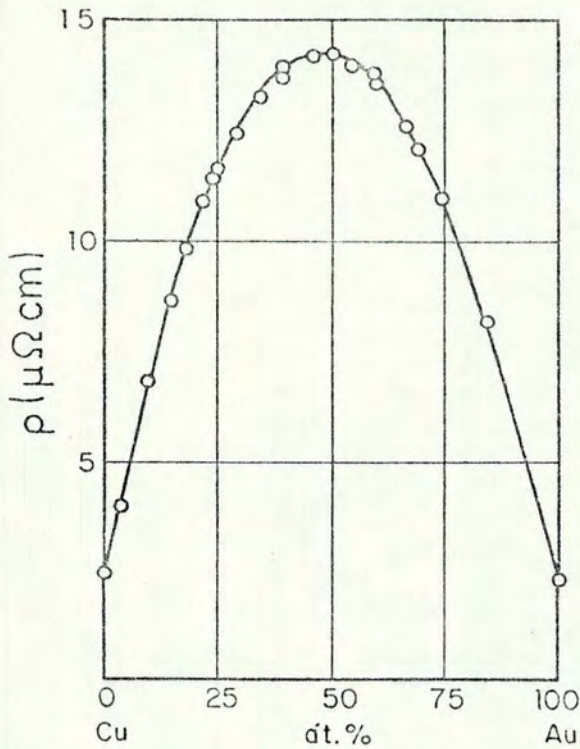


Figura III.1 - Resistividade elétrica de ligas Cu-Au.

III.2.2 - Elétron-Fonon

A interação dos elétrons de condução com modos vibracionais da rede denomina-se espalhamento elétron-fonon. A energia de uma excitação fônica elementar é igual a $\hbar\nu$ onde ν é a frequência da onda associada à perturbação, que por sua vez é quantizada em vetores de onda \vec{q} .

Interações elétron-fonon podem ser dois tipos, conhecidos como processos normais e processos "Umklapp". Em um processo normal o elétron no estado \vec{k} interage com um fonon \vec{q} e é espalhado para um estado \vec{k}' , sendo satisfeita a relação:

$$\vec{k} \pm \vec{q} = \vec{k}' \quad (\text{III.35})$$

onde pode haver a absorção (sinal positivo) ou criação (sinal negativo) de fonons. Em baixas temperaturas \vec{q} é inevitavelmente muito pequeno, de tal maneira que os espalhamentos por este processo se dão a ângulos muito pequenos.

Os processos "Umklapp", causam espalhamentos a ângulos bem maiores, com os elétrons sofrendo uma reflexão de Bragg no limite da zona de Brillouin. A equação (III.35) deve ser portanto modificada para incluir esta possibilidade, resultando que,

$$\vec{k} \pm \vec{q} + \vec{g} = \vec{k}' \quad (\text{III.36})$$

onde \vec{g} é um vetor da rede recíproca e é zero para os processos normais.

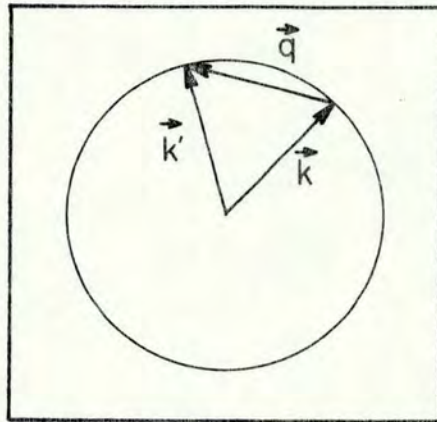


Figura III.2 - Processo normal.

A forma da superfície de Fermi influencia, obviamente, na intensidade dos processos "Umklapp" e por isso causa mo

difusões significativas na resistividade. Se a superfície de Fermi não toca o limite da zona de Brillouin, haverá um valor mínimo de \vec{q} abaixo do qual este processo desaparecerá, ou em outras palavras, haverá uma temperatura de corte para este processo.

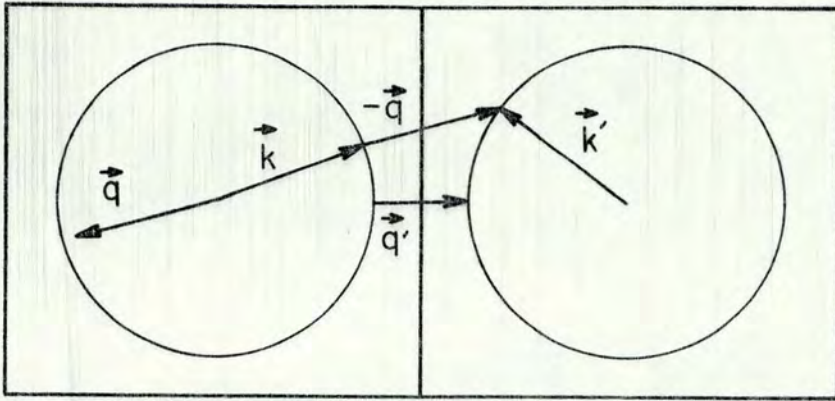


Figura III.3 - Processo "Umklapp".

Em baixas temperaturas, a energia dos fonons é sempre muito menor que a energia eletrônica ao nível de Fermi; como consequência os elétrons serão espalhados para estados próximos à superfície de Fermi.

Graficamente estes processos estão representados nas figuras III.2 e III.3.

Partindo da equação (III.26) com uma função tentativa

$$\phi(\vec{k}) = \vec{k} \cdot \vec{\mu} \quad (\text{III.37})$$

onde $\vec{\mu}$ é um vetor unitário na direção do campo, e fazendo a

gumas aproximações* para tornar o problema tratável matematicamente, obtem-se a expressão de Bloch-Grüneisen para a resistividade fônica [39].

$$\rho_{e-f} = 4C \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{z^2 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} \quad (\text{III.38})$$

onde θ_D é a temperatura de Debye e C uma constante.

Para altas temperaturas onde $\theta_D/T \ll 1$, obtem-se no limite assintótico:

$$\rho_{e-f} = \frac{CT}{\theta_D}, \quad T \gg \theta_D. \quad (\text{III.39})$$

Para baixas temperaturas, onde $\theta_D/T \gg 1$, o modelo prevê a funcionalidade:

$$\rho_{e-f} = 497,6 C \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5, \quad T \ll \theta_D. \quad (\text{III.40})$$

A funcionalidade T^5 em baixas temperaturas e a funcionalidade T em altas temperaturas é observada em vários metais puros, bem como em um grande número de ligas metálicas. Os metais de transição, por sua vez, apresentam um comportamento mais complexo, onde a potência de T pode variar entre 2 e 5.

*As aproximações feitas foram as seguintes: superfície de Fermi esférica, modelo de Debye para o espectro de fonons, espalhamento em uma única banda e processos normais de espalhamento elétron-fonon.

Um dos primeiros trabalhos que tentaram explicar o comportamento resistivo dos metais de transição foi realizado por Wilson [40]. Seguindo a teoria de Mott, que atribui a alta resistividade destes materiais ao espalhamento fônico dos elétrons s para uma banda d, Wilson obteve a seguinte expressão para a resistividade elétrica:

$$\rho_{e-f,s-d} = K \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_{\theta_E/T}^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (\text{III.41})$$

onde K é uma constante e θ_E uma temperatura característica abaixo da qual não ocorre transição s-d. Neste modelo se supõe duas bandas parabólicas e utiliza-se a curva de dispersão de fonons de Debye. A temperatura θ_E está diretamente relacionada com o menor vetor de onda \vec{q} que ainda permite a transição s-d, ou seja, $k_B \theta_E = \hbar v_E$. Assim como a equação de Bloch-Grüneisen, esta apresenta um comportamento linear em altas temperaturas.

Admitindo uma temperatura de corte em baixas temperaturas a equação (III.40) reduz-se a

$$\rho_{e-f,s-d} \propto e^{-\theta_E/k_B T} \quad (\text{III.42})$$

que não é observado experimentalmente [51].

Se, no entanto, não for estabelecido um limite inferior para a transição, $\rho_{e-e,s-d}$ torna-se proporcional a T^3 em baixas temperaturas.

III.2.3 - Elétron-Elétron

A interação entre os elétrons de condução de um metal é do tipo Coulombiano blindada, permanecendo uma interação de curto alcance da forma

$$H = \frac{e^2}{r} e^{-\lambda r} \quad (\text{III.43})$$

onde λ é denominado parâmetro de blindagem [39].

Para os processos normais esta interação não contribui significativamente para a resistividade elétrica, porque em tais colisões carga e momentum devem ser conservados. Os elétrons estão simplesmente fluindo dentro do material como um gás de moléculas dentro de um tubo e alterações de momentum são irrelevantes para fins resistivos.

Ao contrário dos processos normais, os processos "Unklapp" podem contribuir para a resistividade elétrica. Nestes processos, como foi visto na equação (III.36), a conservação de momentum dá-se através da rede. Assim como os processos normais, estes processos somente podem ocorrer se ambos os estados eletrônicos iniciais estejam ocupados e ambos os estados finais desocupados. Logo, a magnitude deste espalhamento fica grandemente reduzida pela dupla aplicação do princípio de exclusão de Pauli.

Ziman [39] calculou a seguinte expressão para a resistividade elétrica devido a processos "Unklapp" de espalhamento elétron-elétron:

$$\rho_{e-e,u} = \frac{\pi^2}{32} \frac{Z e^2 G^2 g k_F}{\lambda^2 v_F \epsilon_F} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \quad (\text{III.44})$$

onde k_F é o raio de Fermi, z é o número de coordenação da rede recíproca, v_F a velocidade de Fermi, ϵ_F a energia de Fermi, λ o parâmetro de blindagem e G a integral de sobreposição ("overlap") ou fator de interferência entre as funções de onda dos elétrons incidentes e espalhados. Este modelo considera a existência de banda única, mas como sabemos, nos metais de transição existe uma outra possibilidade de espalhamento elétron-elétron: o espalhamento interbandas.

Baber [41] foi o primeiro a investigar a contribuição deste espalhamento para a resistividade. Ziman [39] utilizando bandas parabólicas, obteve a expressão:

$$\rho_{e-e,s-d} = \frac{\pi^4}{16} \frac{e^2}{v_s \epsilon_s} \left(\frac{k_F}{\lambda} \right) \left(\frac{v_s - v_d}{v_d} \right) \left(\frac{k_B T}{\epsilon_s} \right)^2 \quad (\text{III.45})$$

onde ϵ_s é a energia de Fermi dos elétrons s , v_s e v_d as velocidades de Fermi dos elétrons da banda s e d respectivamente.

Podemos notar que as expressões (III.44) e (III.45) são muito semelhantes, diferindo por uma constante multiplicativa. Enquanto a equação (III.44) contém o fator G^2 , que acredita-se ser muito pequeno, a equação (III.45) contém um termo que relaciona as velocidades dos elétrons a nível de Fermi: quanto maior a diferença entre estas velocidades, maior será a contribuição do espalhamento s - d . Logo, colisões elétron-elétron em

metais de transição devem ser muito mais resistivas que em outros metais. Alguns metais de transição, entre eles o Fe, Co, Ni e Pd apresentam forte funcionalidade T^2 em baixas temperaturas.

III.2.4 - Elétron-Desordem de Spin

Kasuya [42] sugeriu um modelo alternativo para a descrição da resistividade elétrica em metais de transição ferromagnéticos e principalmente em metais terras raras, onde os elétrons das camadas f estão localizados e, por isso, não formam uma banda. Este modelo, portanto, difere substancialmente daquele sugerido por Mott.

Neste modelo os elétrons localizados, que são os responsáveis pelas características magnéticas do metal, comportam-se como centros espalhadores dos elétrons de condução.

A interação entre os elétrons de condução e os spins dos elétrons localizados depende da orientação relativa destes últimos. Por isso que em baixas temperaturas, onde este ordenamento é bastante grande, não há contribuição significativa deste espalhamento para a resistividade. O mesmo não acontece em temperaturas mais altas onde a orientação é perturbada (desordem de spins) aparecendo uma resistividade crescente com a temperatura. Acima da temperatura de Curie a orientação dos spins torna-se perfeitamente aleatória e a resistividade devido a este mecanismo torna-se constante. Um exemplo deste comportamento pode ser visto na figura III.4, para o Ni.

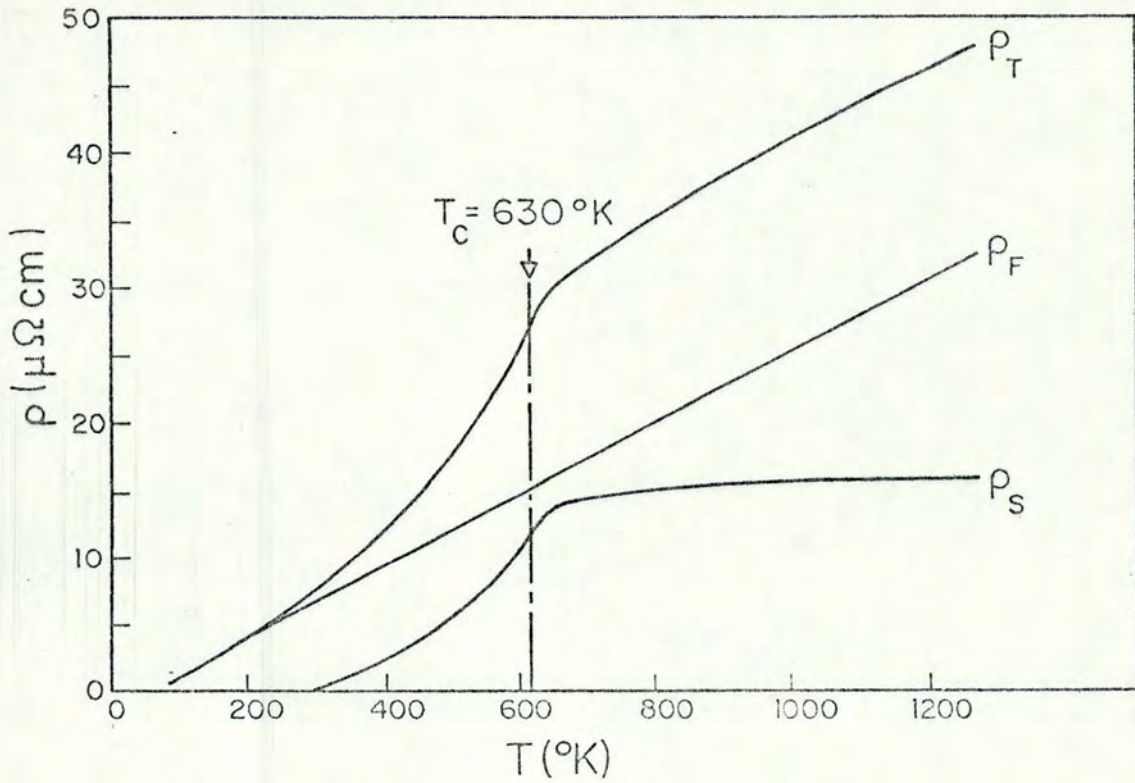


Figura III.4 - A resistividade elétrica no Ni: ρ_S - desordem de spin; ρ_F - fonons e ρ_T - total (experimental) [51].

Baseado neste modelo Kasuya encontrou a seguinte equação para a resistividade elétrica,

$$\rho_{e-s} = \left(\frac{3 \pi m^* 2}{N e^2 \hbar^2} \right) (s - \sigma)(s + \sigma + 1) \frac{J_{ef}^2}{\epsilon_F} \quad (\text{III.46})$$

onde m^* é a massa efetiva dos elétrons de condução, S o spin dos elétrons localizados, N o número de centros espalhadores, ϵ_F a energia de Fermi e $\sigma = \langle S \rangle$ é o valor médio de S , para um dado T e J_{ef} a integral de troca de energia.

Ao contrário do modelo de Mott, este permite a previsão da temperatura de Curie.

Através do estudo de ligas diluídas pode-se determinar qual o modelo (espalhamento interbandas ou desordem de spin) é o mais apropriado para a descrição da resistividade elétrica em metais ferromagnéticos.

Segundo o que foi sugerido por Coles [43], a resistividade elétrica pode ser escrita aproximadamente como

$$\rho = (P_a + P_T + P_{sd}) F \quad (\text{III.47})$$

onde P_a , P_t e P_{sd} representam as perturbações ocasionadas por desordem atômica, térmica e de spin, respectivamente, F é um fator que depende da configuração e do número dos elétrons de condução. No modelo de banda única, $P_{sd} = 0$ e F é uma função monotonicamente crescente com a temperatura até a temperatura de Curie, acima da qual torna-se um termo constante.

A resistividade do soluto definida como

$$\rho_s(T) = \rho_{\text{liga}}(T) - \rho_{\text{matriz}}(T) \quad (\text{III.48})$$

é fortemente dependente da temperatura no modelo de banda única através do fator F , e é independente da temperatura no modelo de desordem de spins.

III.2.5 - Elêtron-Magnon

Em baixas temperaturas ($T < 0,2 T_c$) não podemos considerar desordem de spin, no sentido descrito na seção anterior, uma vez que a energia térmica é relativamente baixa. Nesta faixa de temperatura podemos, isto sim, falar em flutuações coletivas na orientação dos spin localizados ou ondas de spins.

A energia de uma excitação elementar associada a uma onda de spin de vetor de onda \vec{q} , é quantizada e igual $\hbar\omega$. Isto é o que se denomina magnon e a interação dos elétrons de condução com estes modos vibracionais coletivos é denominado espalhamento elétron-magnon.

Para o cálculo da resistividade magnética em baixas temperaturas Kasuya [44] e Manari [45] usaram $E = \hbar^2 q^2 / 2\mu$ para a relação de dispersão das ondas de spins (μ sendo a massa efetiva do magnon). Fazendo uma simplificação bastante drástica ao considerar uma única banda para os elétrons de condução encontraram a seguinte expressão para a resistividade

$$\rho_{e\text{-mag},s-s} = \frac{3\hbar\pi^5}{16} \frac{s}{e^2} \left(\frac{\mu}{m}\right) \left(\frac{k_B T N J(0)}{\epsilon_F}\right)^2 \frac{1}{\epsilon_F k_F} \quad (\text{III.49})$$

onde $J(0)$ descreve a força da interação s-d.

Em temperaturas relativamente baixas a aproximação de banda única de Kasuya parece ser adequada, mas deixa de ser uma boa aproximação quando espalhamentos interbandas contribuem significativamente para a resistividade.

Levando em conta a possibilidade da transição inter-bandas s-d, Goodings [46] desenvolveu um modelo mais abrangente onde a forma de Kasuya (equação (III.49)) é um caso particular. Para tornar o problema tratável matematicamente, foi necessário assumir superfícies de Fermi esféricas. Como consequência, a transição s-d via espalhamento elétron-magnon requer um vetor de onda de spin mínimo, abaixo do qual não ocorrerá a transição. Isto explica a boa concordância do modelo de Kasuya e Mannari com os dados experimentais para temperaturas bem baixas, onde somente são excitadas ondas de spins com vetores de onda muito pequenos e portanto o modelo de banda única pode ser aplicado.

Cabe ressaltar que o modelo de Goodings faz uma distinção entre os elétrons d localizados e os elétrons d itinerantes que formam a banda d. Por exemplo, no Gd e em outras terras raras, os elétrons localizados são os 4f enquanto que os itinerantes são os 5d. No Fe a separação não é feita de maneira tão transparente, supondo alguns autores, que parte dos elétrons 3d são localizados e parte itinerante.

A expressão geral da resistividade obtida por Goodings não pode ser escrita em função da temperatura, porém os valores da resistividade obtidos pelo modelo mostram que existe uma grande contribuição dos espalhamentos dos elétrons s em buracos da banda d. Para o Ni, Fe e Co este tipo de resistividade começa em torno de 30 K tornando-se a partir daí apreciável e bem mais forte que ρ_{s-s} .

III.3 - Desvios da Regra de Matthiessen e suas Causas

Existem evidências experimentais de desvios da regra de Matthiessen em ligas diluídas e o seu estudo muito tem contribuído para a melhor compreensão da estrutura eletrônica dos metais.

A funcionalidade de desvio $\Delta(T,c)$ definido em (III.32) apresenta formas variadas dependendo do intervalo de temperatura e do tipo de impureza considerados. A figura III.5 apresentará as principais características de $\Delta(T,c)$ observadas experimentalmente.

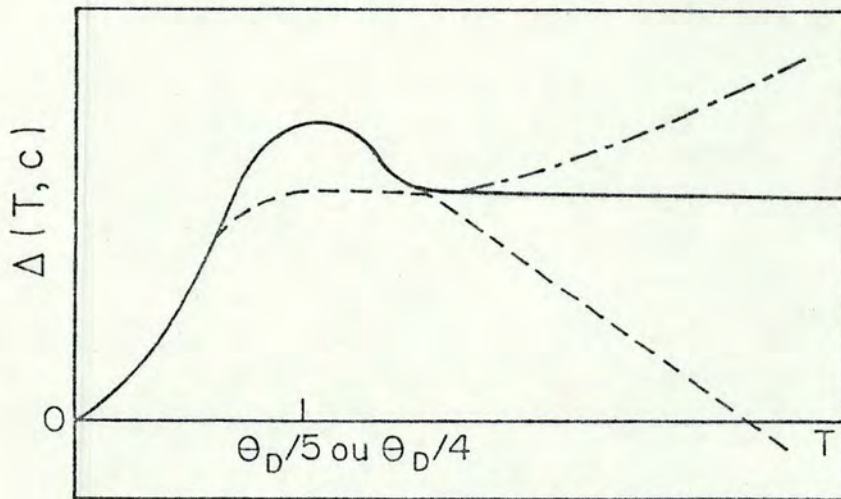


Figura III.5 - Formas mais comuns observadas para $\Delta(T,c)$ [47].

Para baixas temperaturas, $\Delta(c,T)$ é positivo e cresce rapidamente com a temperatura. Para altas temperaturas, como regra geral, $\Delta(c,T)$ pode ser decomposto em duas partes: uma independente da temperatura e outras que varia linearmente com a

temperatura; observa-se que geralmente ambas variam linearmente com a concentração. Em temperaturas intermediárias pode ocorrer um máximo que cresce e se desloca para temperatura mais baixa quando a concentração de impureza decresce.

Muitos mecanismos foram propostos para explicar as funcionalidades dos desvios. Naturalmente nem todos são igualmente importantes; alguns são importantes apenas para sistemas específicos, outros são relevantes apenas em certos intervalos de temperaturas. Os principais mecanismos causadores de D.R.M. em ligas não-magnéticas estão listados abaixo, juntamente com o intervalo de temperatura em que predominam:

- a) Modificações na superfície de Fermi, nas funções de onda eletrônicas ou na estrutura eletrônica da liga, com relação ao metal hospedeiro (alta temperatura, A.T.);
- b) Modificações no volume atômico médio na liga com o aumento da temperatura (A.T.);
- c) Modificações no número efetivo de elétrons de condução (A.T.);
- d) Modificações no espectro de fonons devidas a diferenças entre as massas médias e constantes de forças das ligas e dos metais hospedeiros (baixa temperatura, B.T.);
- e) Modos locais no espectro de fonons: impurezas leves (A.T.);
- f) Modos quase-locais no espectro de fonons: impurezas pesadas (temperaturas intermediárias e B.T.);
- g) Interferência entre espalhamento por fonons e impurezas (A.T.);
- h) Espalhamento inelástico elétron-impureza (B.T.);
- i) Espalhamento isotrópico (todas as temperaturas);
- j) Fonon-drag (B.T.);

- k) Perda de simetria translacional na liga (B.T.);
- l) Efeitos de muitos corpos (B.T.); e
- m) Espalhamento elétron-elétron, em superfície de Fermi anisotrópica (B.T.).

As teorias propostas com base nestes efeitos são discutidas no excelente trabalho apresentado por Bass em 1972 [47].

Deformações plásticas, efeitos de forma, vacâncias e átomos intersticiais podem também causar desvios de regra de Matthiessen.

Os resultados experimentais do presente trabalho serão analisados de acordo com os modelos teóricos discutidos neste capítulo.

IV - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.

IV.1 - Introdução

Entre os trabalhos publicados sobre ligas de Heusler muito poucos envolvem medidas de resistividade elétrica. Um estudo sistemático da resistividade elétrica em algumas famílias de ligas de Heusler pode ser encontrado na tese de doutoramento de Schreiner [21]. De particular interesse para este trabalho foi o estudo da resistividade elétrica em temperaturas intermediárias e altas temperaturas envolvendo as ligas de Ni_2MnSn e Ni_2MnIn realizado por Ogiba [32] na sua dissertação de mestrado. Um estudo preliminar destas ligas em baixas temperaturas pode ser encontrado na tese de Kunzler [19]. Com o objetivo de melhor compreender os mecanismos resistivos destas ligas, foram confeccionadas uma série de amostras pseudoternárias do tipo $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x)$ e $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)$ onde $x = 0; 0,02; 0,05; 0,10$ e $0,15$. A resistividade elétrica foi medida entre 4,2 e 300 K.

A determinação da qualidade das amostras obtidas foi conseguida utilizando-se análises metalográficas, difração de raio-X e medidas de magnetização.

A medida da resistividade elétrica foi feita utilizando-se a técnica de corrente direta, com quatro bornes, em criostato de duas câmaras.

O tratamento dos dados experimentais foi realizado através de um microcomputador similar ao modelo Apple II (vide apêndice B).

A interpretação dos resultados obtidos foi feita à luz de modelos teóricos existentes, descritos no capítulo III.

IV.2 - Obtenção das Amostras

As amostras foram obtidas através de fusão em forno de indução de elementos com grau de pureza melhor que 99,97% (Tabela IV.1).

Os elementos estequiometricamente pesados, com precisão melhor que 10^{-4} g, foram colocados em cadinhos de alumina e fundidos em uma vara de quartzo à pressão de 1 atmosfera de argônio. Posteriormente foram feitas duas refusões para garantir uma melhor homogeneidade nas ligas. A massa total de cada amostra ficou em média em torno de 6 g e o controle na estequiometria da liga foi feito pesando-se a amostra após a primeira fusão e calculando-se a perda, que no pior caso ficou em torno de 0,1%.

TABELA IV.1 - Pureza dos elementos químicos utilizados na confecção das amostras.

ELEMENTOS	PUREZA
Ni	99,99%
Mn	99,97%
Sn	99,9999%
In	99,99%

As amostras foram cortadas por eletroerosão, para evitar trabalho mecânico sobre o material. Por trituração em almofariz de ágata obtivemos pó para a análise de raio-X. Todo este material foi colocado em cápsulas de quartzo evacuadas e tratadas termicamente.

Após as fusões, as amostras do tipo $Ni_2Mn(Sn_{1-x}In_x)$ ($x = 0; 0,02; 0,05; 0,10$ e $0,15$) foram colocadas em um forno de resistência, com temperatura controlada, a $750^\circ C$ durante 200 hs e posteriormente resfriadas lentamente até a temperatura ambiente. A taxa de resfriamento ficou em torno de $0,5^\circ C/min.$ e foi conseguida mediante a adaptação de um motor síncrono ao ajuste de temperatura do forno. O controle da temperatura no forno foi feito com um termopar de cromel-alumel colocado junto às cápsulas.

As amostras de $Ni_2Mn(In_{1-x}Sn_x)$ ($x = 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,15$) foram igualmente colocadas em ampolas de quartzo evacuadas e tratadas termicamente durante 120 hs a $280^\circ C$ sendo feito posteriormente, um resfriamento rápido mergulhando-se as cápsulas em água a $0^\circ C$.

IV.3 - Análise Metalográfica

A análise metalográfica é uma análise de superfície que muitas vezes pode revelar aspectos microestruturais tais como fraturas, tensionamentos, precipitações de fases, tamanho de grãos e homogeneidade da amostra.

As amostras analisadas foram submetidas a polimentos com lixas d'água com grana decrescente e passadas, finalmente, por uma -politriz com alumina (Al_2O_3) como abrasivo, com diâmetro de grão de $0,3 \mu m$.

Levando em conta que as superfícies das amostras ficam impregnadas de abrasivo, e que o trabalho mecânico pode ocasionar tensionamentos superficiais, as amostras foram limpas por ultrassom e posteriormente tratadas termicamente de acordo com o tratamento térmico apropriado descrito na seção anterior.

O reagente químico utilizado para análise metalográfica foi o de Marble cuja composição química é: $1 g (Cu_2SO_4) + 10 ml (H_2O) + 10 ml (HCl)$. O objetivo do ataque ácido é o de revelar as fronteiras de grão através dos contrastes entre os grãos adjacentes.

Finalmente as amostras foram levadas ao microscópio ótico. Com um aumento de 40 e 80 vezes foi possível evidenciar a boa homogeneidade das amostras, seu caráter policristalino e a não ocorrência de defeitos macroscópicos tais como fraturas e falhas estruturais. Nas amostras do tipo $Ni_2Mn (In_{1-x}Sn_x)$ ($x = 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,15$) foi possível observar que o contorno de grão em algumas regiões da amostra não é perfeitamente delineado, o que indicaria uma pequena precipitação de fase.

O reagente químico utilizado certamente não é o mais adequado às ligas estudadas, visto que o contraste obtido entre os grãos não foi suficiente para se obter boas fotografias, razão pela qual não são as mesmas apresentadas neste trabalho. A bibliografia existente sobre ligas da série do níquel é omissa em relação a este tipo de análise.

IV.4 - Análise por Difração de Raio-X

- No capítulo I foram introduzidos os conceitos básicos necessários ao estudo da difração de raios-X em amostras cristalinas.

As amostras após serem reduzidas a pó foram tratadas termicamente de acordo com a descrição feita na seção 1 do presente capítulo.

Os difratogramas foram obtidos através da unidade de difração de raio-X do IFUFRGS, modelo KRISTALLOFLEX - 810, da Siemens.

A figura IV.1 mostra os difratogramas das amostras de Ni_2MnSn e Ni_2MnIn . Para ângulos grandes nota-se o aparecimento de picos duplos, devidos à existência de duas radiações: $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, com energia muito próximo e que não são discriminadas pelo filtro. Para ângulos menores toma-se um valor médio $\bar{K}\alpha$.

De acordo com a equação (I.9), calcula-se um parâmetro de rede associado a cada ângulo de espalhamento. Um exemplo dos valores obtidos para a liga de Ni_2MnSn está mostrado na tabela IV.2.

Uma das causas da variação do parâmetro de rede com o ângulo de espalhamento é a má colocação da amostra no aparelho. A colocação da amostra fora do centro acarretará um erro sistemático em θ ou mais precisamente em $\text{sen}\theta$.

Para se corrigir este erro e calcular os parâmetros de rede das ligas, foi utilizado o método de extrapolação de Nelson e Riley [53], conforme exemplificado na figura IV.2. Neste método se utiliza uma função de θ apropriada a fim de linea-

lizar a função $a_0 \times f(\theta)$ extrapolando-a posteriormente para $\theta = 90^\circ$ onde o erro em $\text{sen}\theta$ é nulo.

Os parâmetros de rede assim calculados estão listados na tabela IV.3.

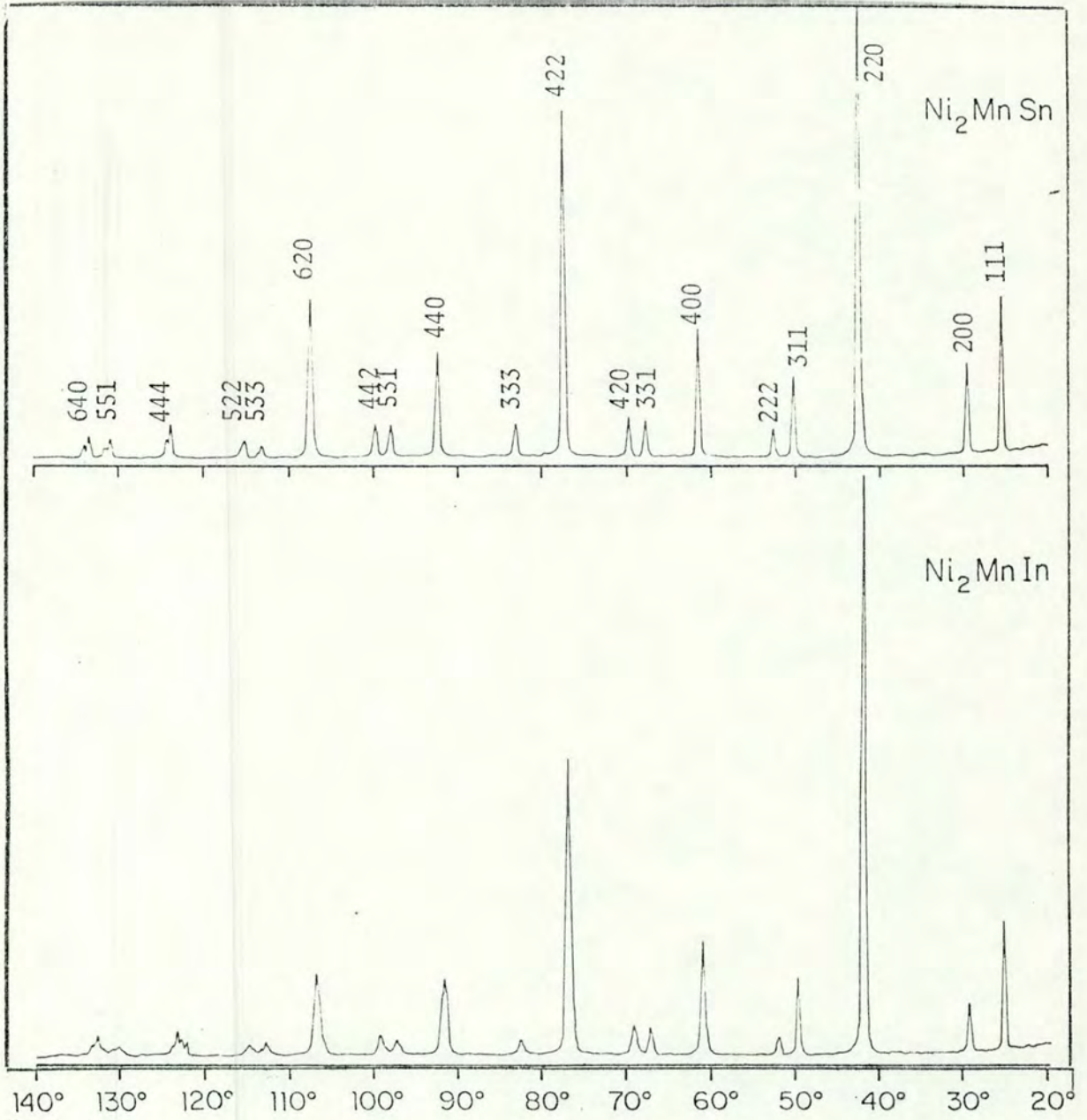


Figura IV.1 - Difratoogramas de raios-X.

TABELA IV.2 - Dados de raio-X da liga Ni₂MnSn.

2θ	h, k, l	$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos \theta}{\theta} \right)$	a_0 (Å)
25,6	111	4,274	6,029
29,65	200	3,632	6,028
42,34	220	2,381	6,040
50,05	311	1,910	6,047
52,42	222	1,791	6,049
61,32	400	1,417	6,049
67,44	331	1,211	6,055
69,48	420	1,149	6,045
69,65	420	1,144	6,047
77,28	422	0,941	6,043
77,4	422	0,938	6,050
82,84	511	0,814	6,057
92,15	440	0,633	6,050
92,4	440	0,629	6,052
97,65	531	0,542	6,054
97,95	531	0,537	6,055
99,55	600	0,513	6,060
107,15	620	0,408	6,054
107,58	620	0,402	6,053
123,6	444	0,230	6,055
124,1	444	0,226	6,056
133,05	640	0,155	6,056
133,7	640	0,150	6,056
144,2	642	0,087	6,057
145,05	642	0,083	6,058
155,3	731	0,040	6,057
156,6	731	0,036	6,057

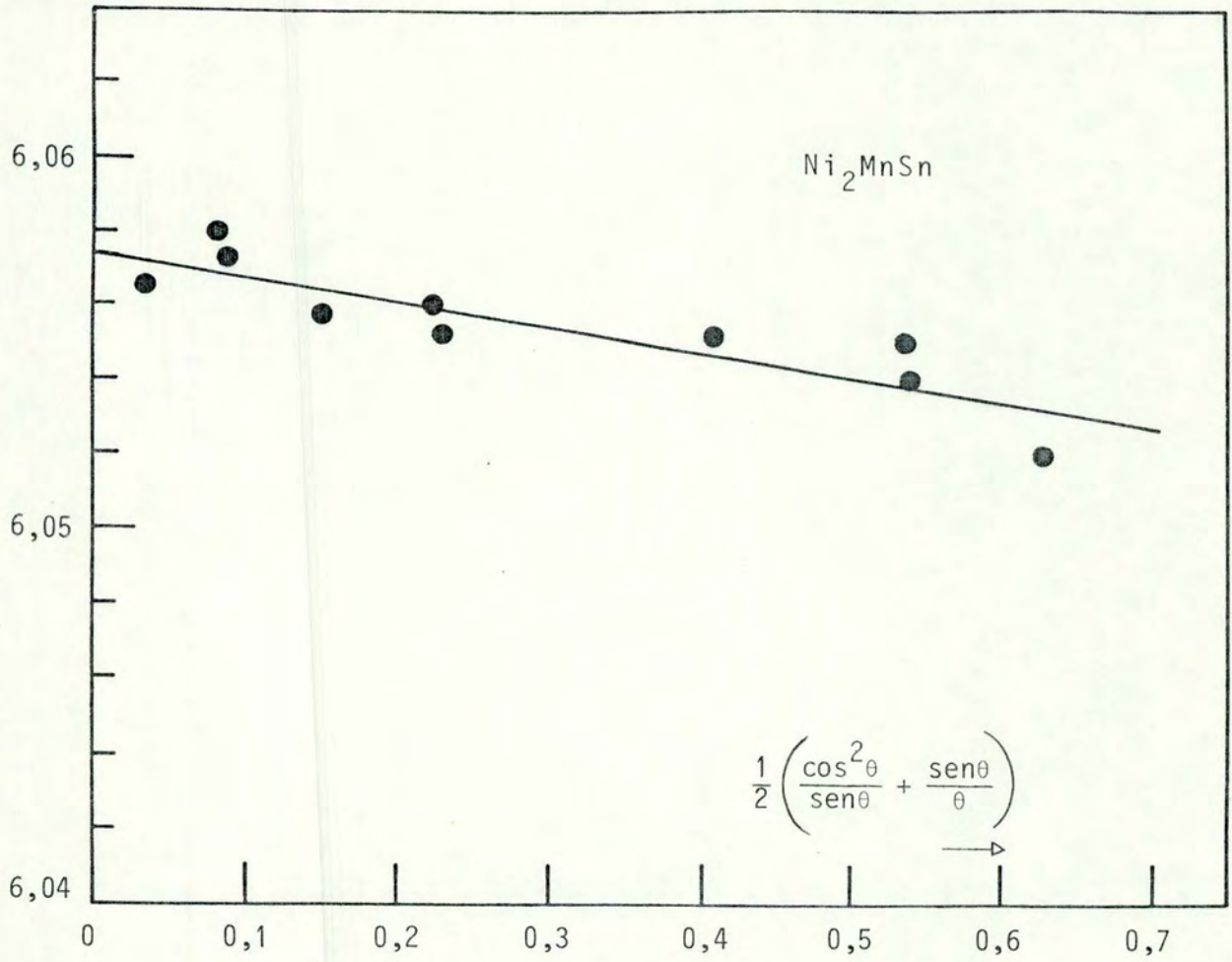


Figura IV.2 - Obtenção do parâmetro de rede da liga Ni_2MnSn pelo método de Nelson e Riley.

TABELA IV.3 - Parâmetros de rede.

LIGA	PARÂMETRO DE REDE (Å)
Ni ₂ MnSn	6,057 ± 0,001
Ni ₂ Mn (Sn _{0,98} In _{0,02})	6,058 ± 0,001
Ni ₂ Mn (Sn _{0,95} In _{0,05})	6,059 ± 0,001
Ni ₂ Mn (Sn _{0,90} In _{0,10})	6,062 ± 0,001
Ni ₂ Mn (Sn _{0,85} In _{0,15})	6,062 ± 0,001
Ni ₂ MnIn	6,072 ± 0,001
Ni ₂ Mn (In _{0,98} Sn _{0,02})	6,072 ± 0,002
Ni ₂ Mn (In _{0,95} Sn _{0,05})	6,075 ± 0,002
Ni ₂ Mn (In _{0,90} Sn _{0,10})	6,074 ± 0,002
Ni ₂ Mn (In _{0,85} Sn _{0,15})	6,070 ± 0,003

Os parâmetros de rede das ligas de Ni₂MnSn e Ni₂MnIn estão em razoável concordância com a bibliografia [27,3]. Não temos conhecimento de trabalhos envolvendo as demais amostras.

IV.5 - Medidas de Magnetização e Temperaturas Críticas

As temperaturas críticas e as curvas de magnetização foram obtidas utilizando-se um magnetômetro de amostra vibrante, tipo Foner, desenvolvido no IFUFRGS, pelo prof. Wido Schreiner.

As curvas de magnetização de saturação, $\sigma(T) \times T$, para as ligas de Ni₂MnSn e Ni₂MnIn, podem ser vistas nas figuras IV.3

e IV.4, respectivamente. Estas medidas estão em boa concordância com os dados de Efazani et alii [54] obtidos por medidas hiperfinas para a liga de Ni_2MnIn e com as medidas de magnetização de Campbell e Stager [27] para a liga de Ni_2MnSn .

A magnetização espontânea, σ_{00} , para $T = 0$, foi determinada utilizando-se a lei $T^{3/2}$, conforme o modelo de espalhamento elétron-magnon [55], obtendo-se para ambas as amostras o valor de $4.4 \pm 0,1 \mu_B$. As curvas de extrapolação estão no apêndice A (figuras A1 e A2).

As temperaturas de Curie das amostras estudadas neste trabalho são apresentadas nas tabelas IV.4 e IV.5.

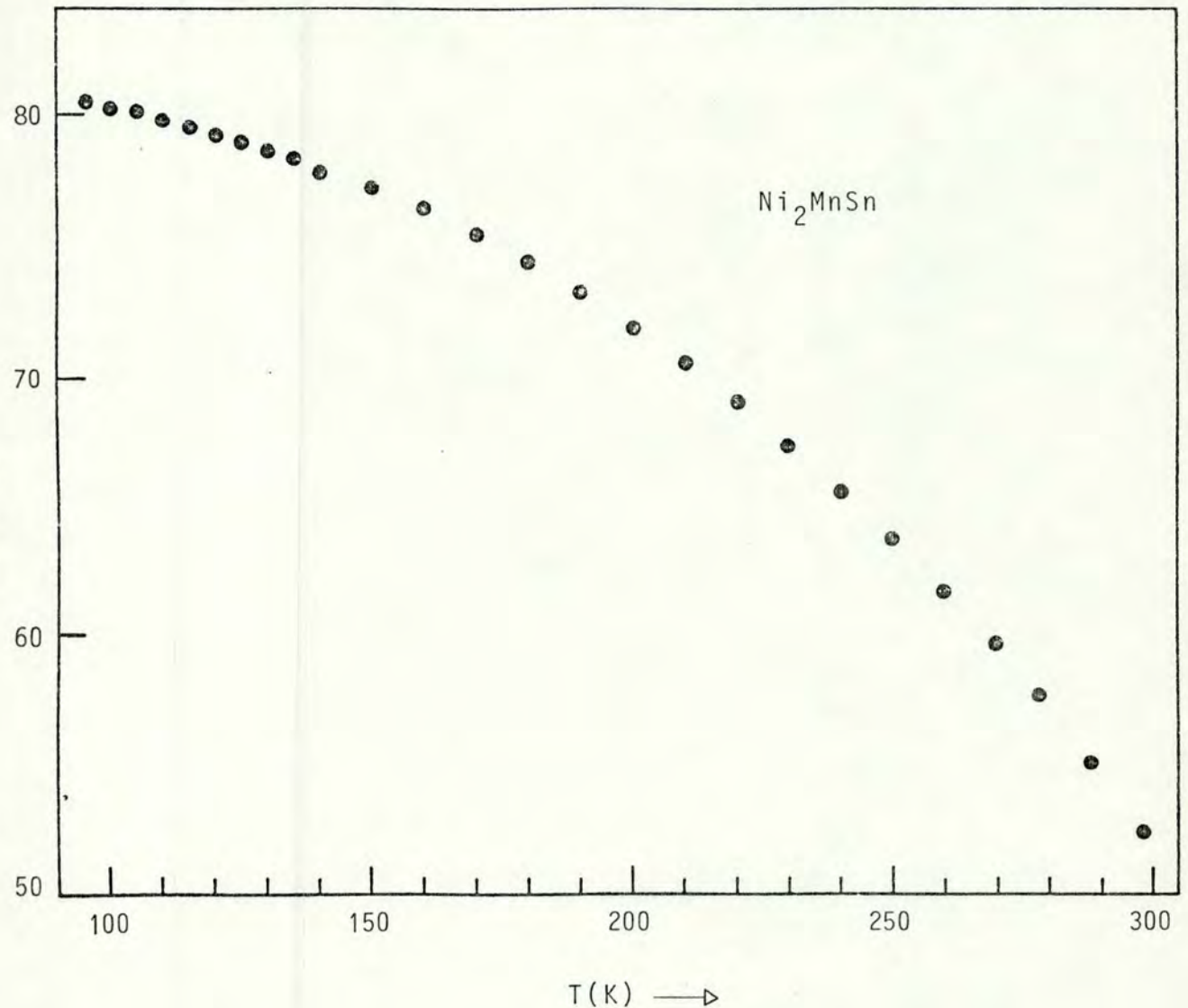


Figura IV.3 - Curva de magnetização de saturação $\sigma(T) \times T$, para a amostra de Ni_2MnSn .

TABELA IV.4 - Temperaturas de Curie das ligas $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x)$.

LIGA	T_c (K)
Ni_2MnSn	342 ± 2
$\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0,98}\text{In}_{0,02})$	344 ± 2
$\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0,95}\text{In}_{0,05})$	344 ± 2
$\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0,90}\text{In}_{0,10})$	345 ± 2
$\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0,85}\text{In}_{0,15})$	344 ± 2

As medidas de T_c para as ligas de Ni_2MnSn e Ni_2MnIn estão em boa concordância com Webster [3].

Os dados contidos nas tabelas IV.4 mostram ser muito pequena, ou não existente, a perturbação em T_c causada pela adição de In na matriz Ni_2MnSn . Já no caso de adição de Sn na matriz Ni_2MnIn observa-se um lento aumento de T_c com a concentração de Sn (tabela IV.5).

TABELA IV.5 - Temperaturas de Curie das ligas $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)$.

LIGA	T_c (K)
Ni_2MnIn	321 ± 2
$\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{0,98}\text{Sn}_{0,02})$	322 ± 2
$\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$	324 ± 2
$\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$	324 ± 2
$\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$	326 ± 2

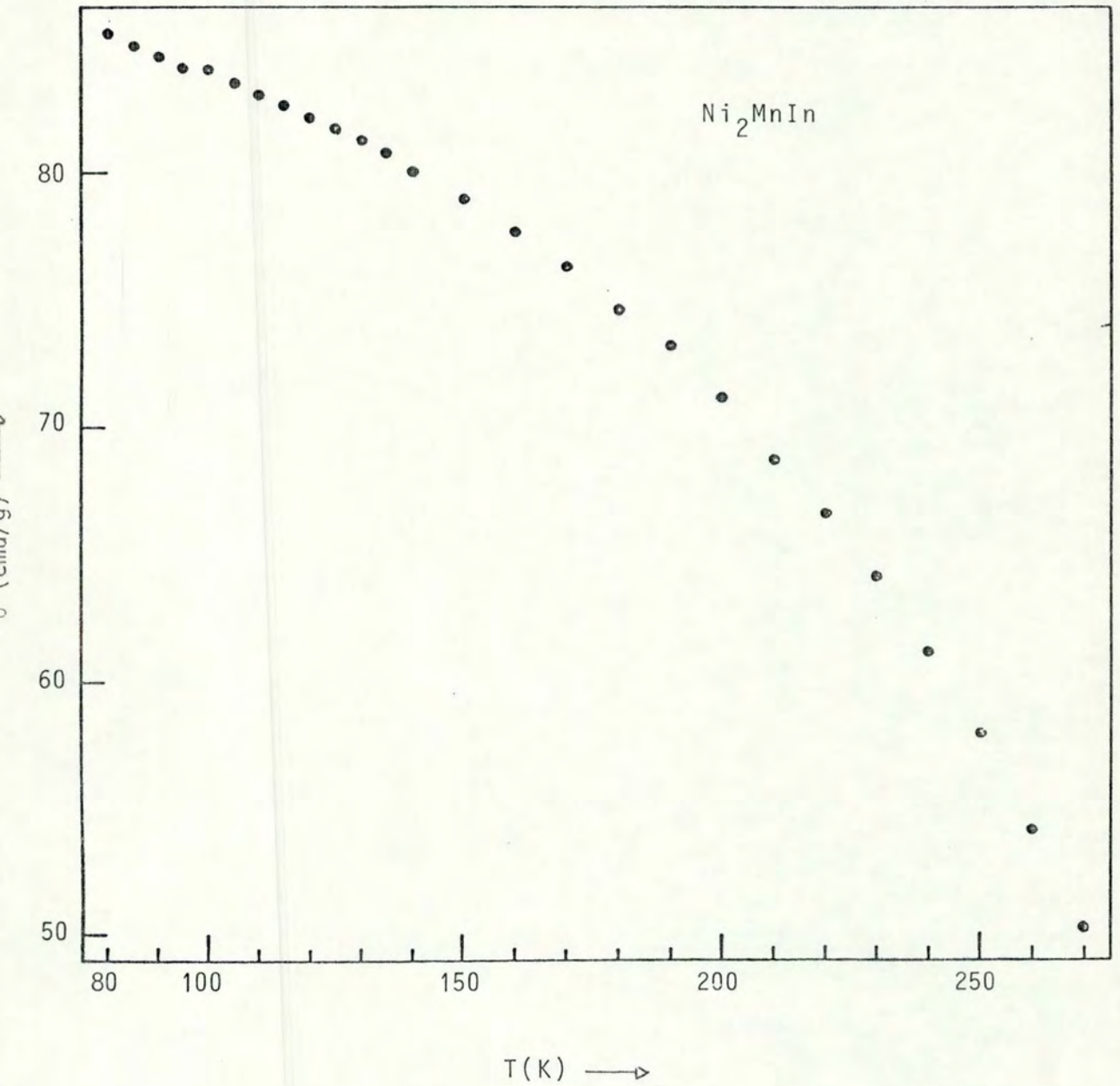


Figura IV.4 - Curva de magnetização de saturação $\sigma(T) \times T$, para a amostra de Ni_2MnIn .

IV.6 - Medidas de Resistividade Elétrica

IV.6.1 - Introdução

A resistividade elétrica é uma das grandezas físicas com maior escala de variação observada na natureza.

Metais possuem baixa resistividade elétrica (entre 1,5 e 150 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ à temperatura ambiente) comparados com semicondutores, que possuem resistividade 10^6 ou 10^{12} vezes maiores ou isolantes cuja resistividade é 10^{12} a 10^{24} vezes maiores ainda.

Não fosse os espalhamentos sofridos pelos elétrons devido a não periodicidade da rede cristalina teríamos, pelo teorema de Bloch, resistividade nula para os metais, pois os elétrons livres do metal seriam acelerados infinitamente pelo campo elétrico aplicado. Pode-se considerar, portanto, a resistividade elétrica de um condutor como sendo uma medida da oposição que o mesmo oferece ao fluxo de corrente elétrica.

Se as dimensões da amostra são conhecidas, pode-se calcular a condutividade elétrica do material utilizando-se a lei de Ohm:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (\text{IV.1})$$

onde \vec{J} é a densidade de corrente, \vec{E} o campo elétrico aplicado e σ a condutividade elétrica do material. Na maioria dos casos σ é um escalar, podendo apresentar caráter tensorial em materiais anisotrópicos.

Aplicando a equação (IV.1) a um condutor de seção trans

versal uniforme A e comprimento l , no qual uma d.d.p. \bar{E} é produzida pela passagem de uma corrente \vec{I} , temos as seguintes relações:

$$E = |-\nabla V| = \frac{V}{l} \quad \text{e} \quad |\vec{J}| = \frac{I}{A} \quad (\text{IV.2})$$

que substituídas na equação (IV.1) permitem escrever:

$$V = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{A} I = R J \quad (\text{IV.3})$$

onde R é a resistência elétrica do material. Ao inverso da condutividade denomina-se resistividade elétrica do material e $G = A/l$ é definido como o fator geométrico da amostra; obtém-se, assim, a relação $\rho = G \frac{V}{I}$.

A determinação das dimensões A e l é feita com o auxílio de micrometros óticos e mecânicos com precisão de centésimo de milímetro. No entanto, devido as reduzidas dimensões das amostras, é o fator geométrico a principal fonte de erro na determinação da resistividade (apêndice B).

Conforme já referido, a equação (IV.1) é válida somente para sistemas isotrópicos e uniformes nos quais a corrente e o campo externo tem a mesma direção. O caráter linear em \vec{E} é preservado, no caso de metais, para valores bastante elevados do campo elétrico aplicado.

Uma expressão mais geral, assumindo a anisotropia cristalina, é dada por:

$$\vec{J}_i = \sum_{j=1}^3 \rho_{ij}^{-1} \vec{E}_j \quad (\text{IV.4})$$

onde $\vec{\rho}$ é agora o tensor resistividade elétrica.

As amostras estudadas no presente trabalho possuem simetria cúbica, sendo válida portanto a equação (IV.1).

IV.6.2 - Sistema de Medidas

As medidas de resistividade foram realizadas em um criostato de imersão de câmara dupla, utilizando-se a técnica de quatro pontos. Detalhes do sistema de medida utilizado, pode ser encontrado na dissertação de Pureur [59].

Um nanovoltímetro de marca Keithley modelo 180, com resolução de 10^{-8} V foi utilizado para a medida de tensão e uma fonte de corrente, com estabilidade melhor que 0,01 mA, utilizada para manter uma corrente de 100 mA sobre a amostra. A alimentação dos sensores têrmicos foi feita com uma fonte de corrente Keithley modelo 225; utilizou-se para monitorar esta corrente um multímetro Keithley - 171. Um regulador de temperaturas desenvolvido no Instituto de Física da UFRGS, bem como um sistema de vácuo Veeco modelo V-300 também foram utilizados. Um diagrama em blocos do equipamento pode ser visto na figura IV.5.

A estabilidade na temperatura da amostra para $T \leq 20$ K foi melhor do que 5×10^{-2} K, monitorada por uma resistência de silício calibrada. Na região de temperaturas intermediárias ($170 \leq T \leq 300$ K) utilizou-se uma resistência de Platina calibrada, obtendo-se estabilidade na temperatura melhor do que 10^{-1} K.

As amostras foram colocadas aos pares em uma mesa no interior do criostato, juntamente com o aquecedor e os sensores têrmicos. Os contatos na amostra foram feitos por pressão, uti

lizando-se agulhas com molas.

Durante a medida manteve-se na câmara interna uma presção de 7 torr de hélio gasoso para melhor homogeneizar a temperatura na mesa. A câmara externa foi totalmente evacuada e colocada em um "Dewar" com hélio ou nitrogênio líquido, dependendo da faixa de temperatura de interesse. Quando a faixa de temperatura de interesse era menor que 78 K foi utilizado um segundo "Dewar", mais externo, contendo nitrogênio líquido, com a função de blindagem térmica.

As leituras de tensão foram feitas aos pares, invertendo-se o sentido da corrente na amostra. Com este procedimento evitou-se somar tensões parasitas tais como aquelas decorrentes dos efeitos termoelétricos.

A figura IV.6 mostra uma curva típica da resistividade total para a liga de Ni_2MnIn .

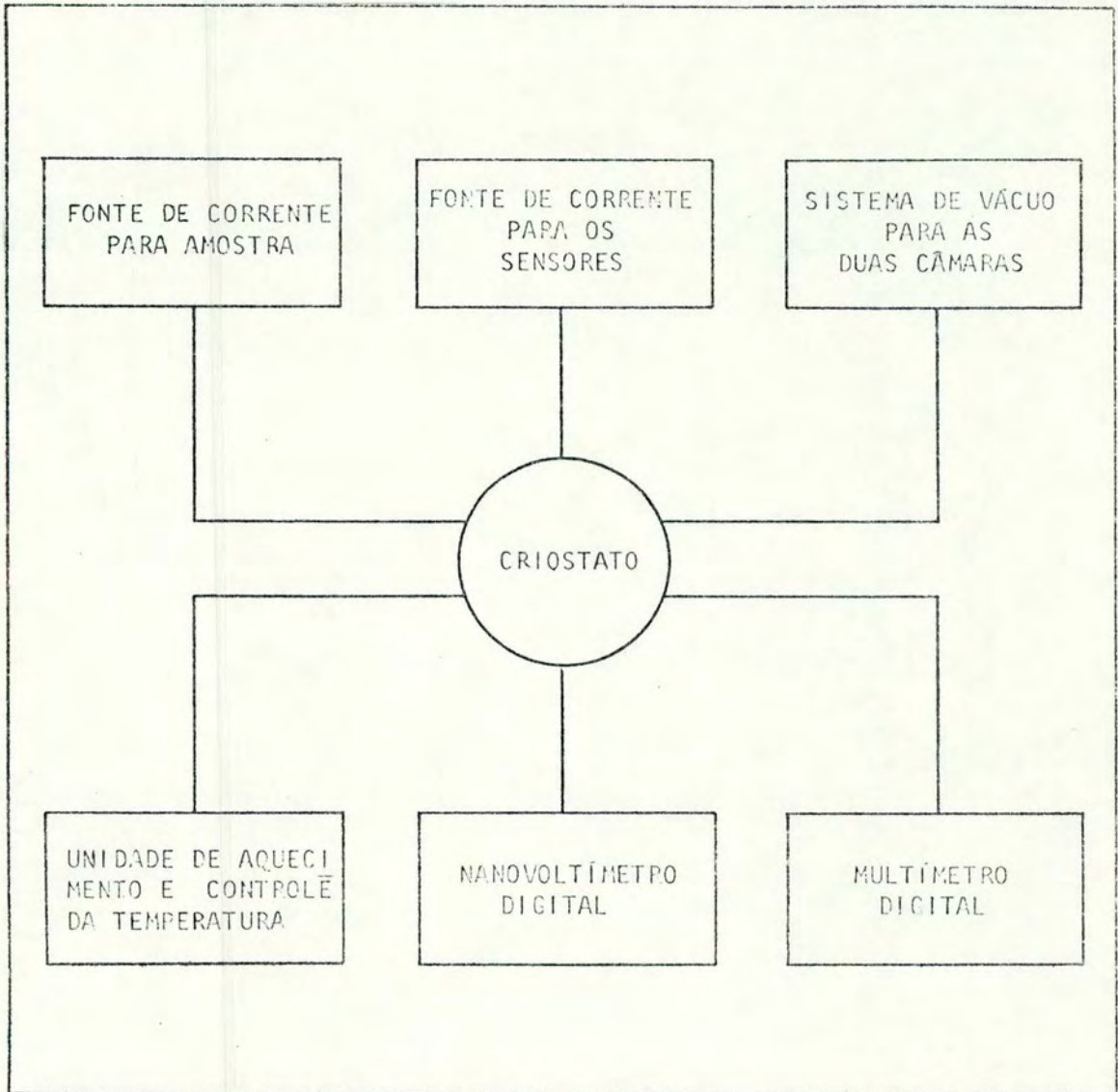


Figura IV.5 - Esquema do sistema de medição da resistividade.

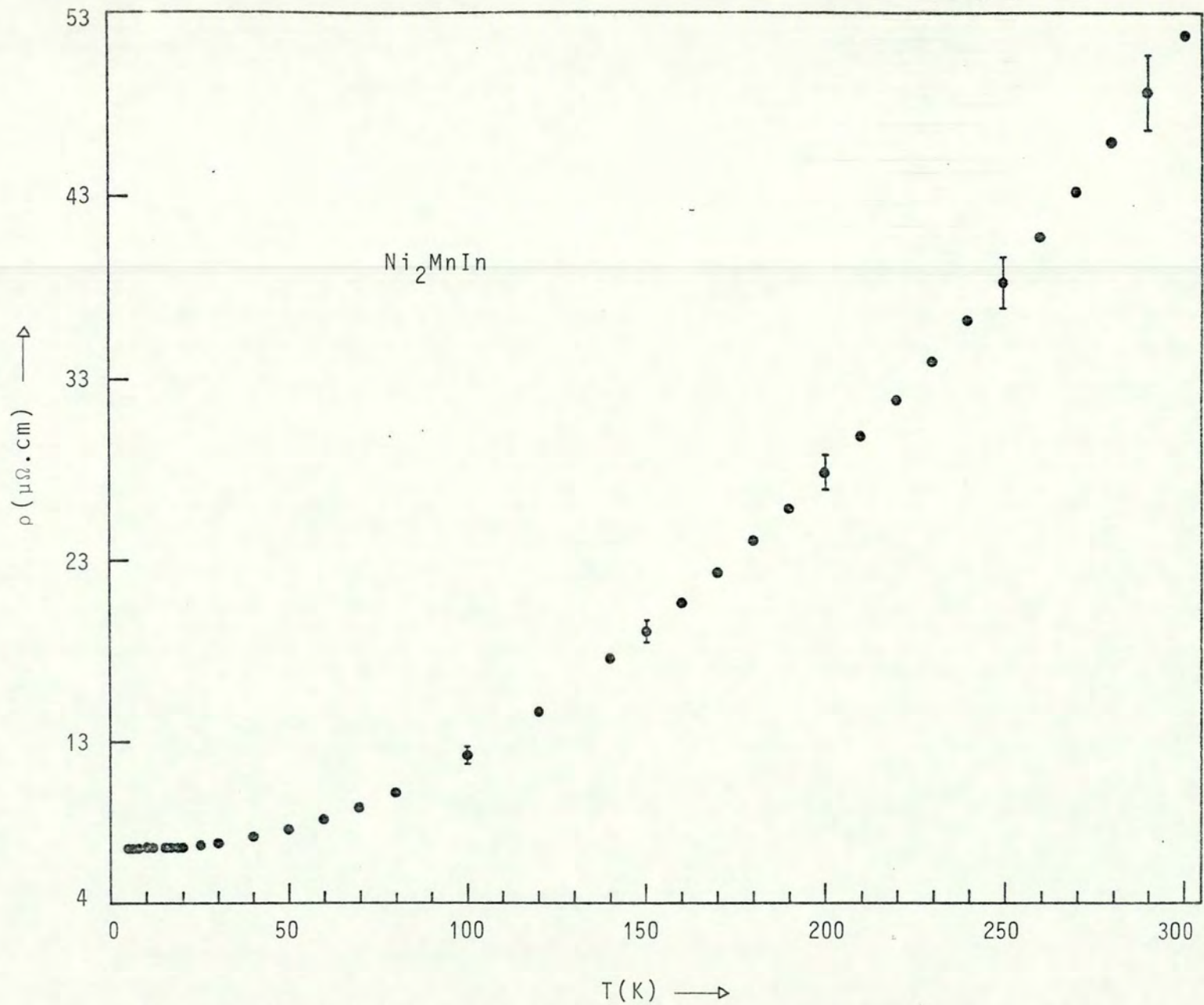


Figura IV.6 - Resistividade total em função da temperatura para a liga Ni_2MnIn .

IV.6.3 - A Resistividade Residual

Os resultados das resistividades residuais para as ligas tratadas termicamente da maneira descrita na seção 2 são mostradas nas figuras IV.7 e IV.8.

Na série de ligas do tipo $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x)$ observou-se que a resistividade total, ρ_T , permaneceu constante até -7 K, facilitando portanto, a determinação de ρ_0 . As resistividades residuais destas ligas, mesmo não obedecendo a regra de Nordheim, crescem sistematicamente com a concentração.

Por outro lado as ligas da série $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)$, onde a resistividade residual foi obtida extrapolando-se os valores de ρ_T para temperaturas abaixo de $4,2$ K, apresentam valores que flutuam com a concentração, não havendo uma sistemática de variação.

Os valores mais altos de ρ_0 observados nas ligas de $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)$ devem ter por causa as tensões e defeitos estruturais decorrentes, provavelmente, do tratamento térmico utilizado (resfriamento rápido). Comparando o valor de ρ_0 da liga de Ni_2MnIn do presente trabalho com o de trabalhos anteriores [32] conclui-se que o tratamento térmico aqui empregado é mais adequado, embora não seja ainda o ideal.

Os valores de ρ_0 das ligas estudadas no presente trabalho são apresentados na tabela A.1. De uma maneira geral estes valores de ρ_0 são altos quando comparados com as resistividades residuais dos metais nobres ou metais de transição. São, no entanto, comparáveis aos valores observados em várias ligas de Heusler estudadas.

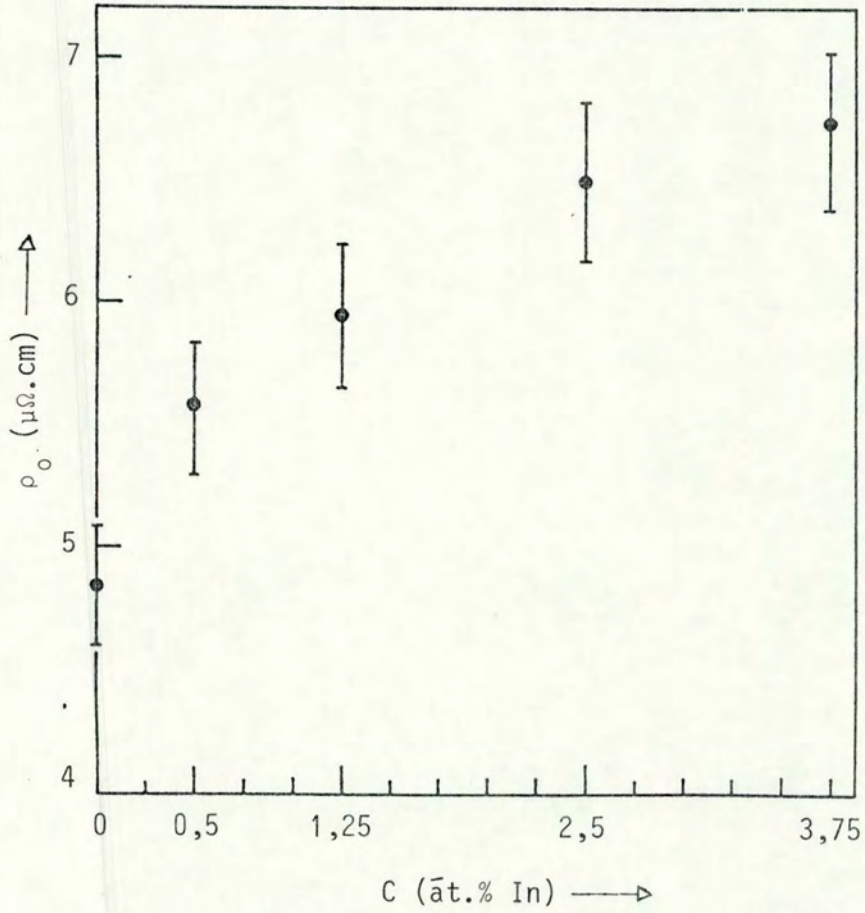


Figura IV.7 - Resistividade residual em função da concentração para as ligas $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x)$.

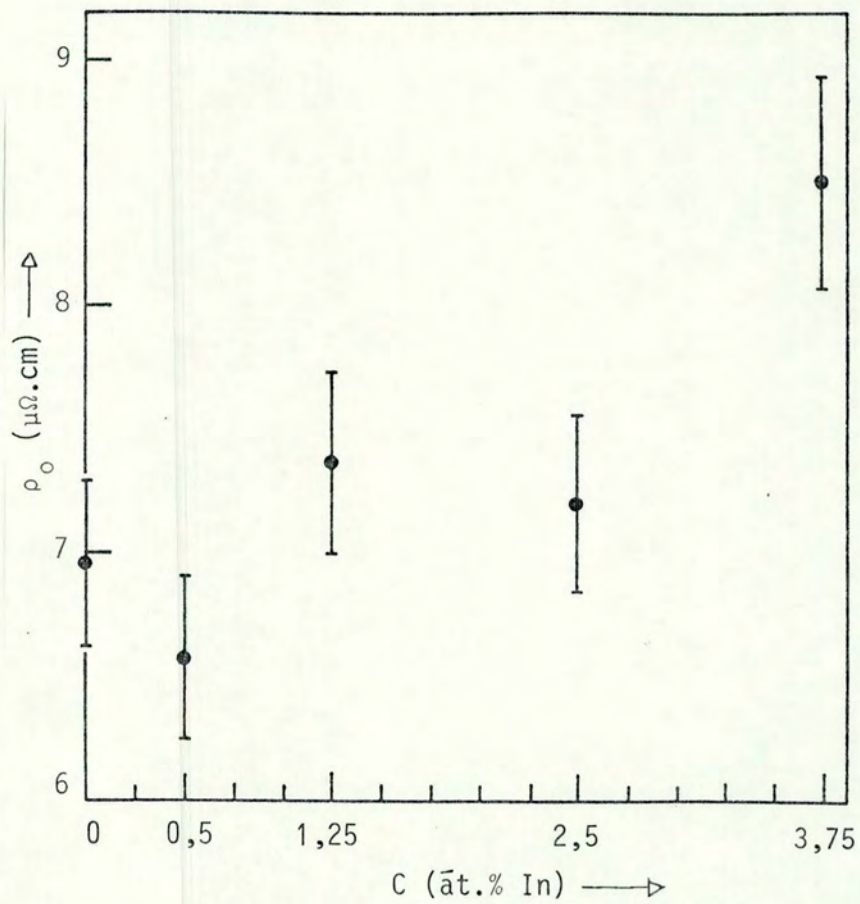


Figura IV.8 - Resistividade residual em função da concentração para as ligas $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)$.

IV.6.4 - Resistividade Ideal em Baixas Temperaturas

a) Generalidades

A resistividade total, considerando-se válida a regra de Matthiessen, foi separada em duas partes: resistividade residual ρ_0 e resistividade ideal $\rho_i(T)$:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_i(T) \quad (\text{IV.5})$$

onde $\rho_i(T)$ em baixas temperaturas geralmente varia muito com a temperatura.

Com o objetivo de analisar os dados experimentais em termos das teorias de transporte usuais para metais, foi feito um ajuste por mínimos quadrados à função

$$\rho_i(T) = a T^n \quad (\text{IV.6})$$

onde a e n são constantes.

A região de análise em baixas temperaturas ficou entre 4,2 e 20 K.

b) A Série $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x)$; $x = 0; 0,02; 0,05; 0,10$ e $0,15$

A figura IV.9 mostra a curva $\log \rho_i(T) \times \log T$ para a liga Ni_2MnSn de 7 a 20 K. Esta curva revela a presença de dois mecanismos de espalhamento distintos e descritos pela lei aT^n . As demais curvas desta série, embora diferindo em ρ_0 , apresentam o

mesmo comportamento. Para todas as ligas foram obtidos valores de $n \approx 5$ para $8 \leq T \leq 12$ K e $n \approx 3,4$ para $12 \leq T \leq 20$ K, como pode ser visto nas tabelas IV.6 e IV.7, onde constam os parâmetros a , n e r^2 .

A semelhança no comportamento resistivo destas ligas leva-nos a concluir que elas apresentam os mesmos mecanismos de espalhamento: um mecanismo dominante elétron-fonon do tipo Bloch-Grüneisen abaixo de 12 K, e uma diminuição deste processo de espalhamento acima de 12 K decorrente provavelmente do crescimento de um espalhamento magnético.

As curvas das demais amostras desta série podem ser encontradas no apêndice A, figuras A.3, A.4, A.5 e A.6.

TABELA IV.6 - Resultados do ajuste dos pontos experimentais à função $\rho_i(T) = aT^n$ para $8 \leq T \leq 12$ K.

LIGA	$a (\mu\Omega \text{ cm.K}^{-n})$	n	r^2
Ni_2MnSn	$1,5 \times 10^{-7}$	$4,9 \pm 0,6$	0,97
$\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{Sn}_{0,98}\text{In}_{0,02})$	$3,6 \times 10^{-7}$	$4,5 \pm 0,5$	0,95
$\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{Sn}_{0,95}\text{In}_{0,05})$	$2,0 \times 10^{-7}$	$4,7 \pm 0,6$	0,99
$\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{Sn}_{0,90}\text{In}_{0,10})$	$3,6 \times 10^{-8}$	$5,5 \pm 0,5$	0,97
$\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{Sn}_{0,85}\text{In}_{0,15})$	$1,4 \times 10^{-7}$	$4,9 \pm 0,5$	0,99

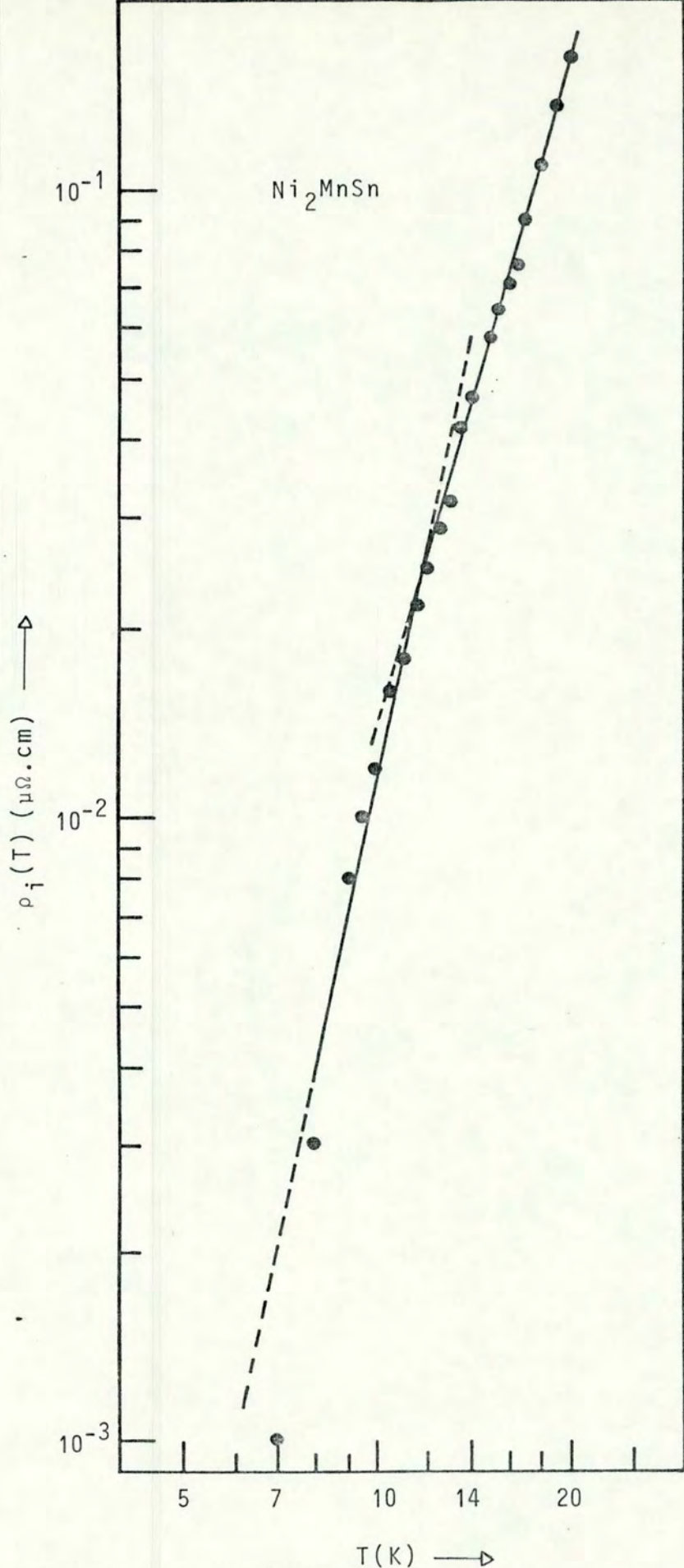


Figura IV.9 - A resistividade ideal, $\rho_i(T)$, da liga Ni_2MnSn .

TABELA IV.7 - Resultados do ajuste dos pontos experimentais
 à função $\rho_i(T) = aT^n$ para $12 \leq T \leq 20$ K.

LIGA	$a(\mu\Omega \text{ cm.K}^{-n})$	n	r^2
Ni_2MnSn	$3,8 \times 10^{-6}$	$3,5 \pm 0,1$	1,00
$\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{Sn}_{0,98}\text{In}_{0,02})$	$1,9 \times 10^{-6}$	$3,7 \pm 0,1$	0,99
$\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{Sn}_{0,95}\text{In}_{0,05})$	$7,8 \times 10^{-6}$	$3,3 \pm 0,1$	0,99
$\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{Sn}_{0,90}\text{In}_{0,10})$	$1,4 \times 10^{-5}$	$3,1 \pm 0,1$	0,98
$\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{Sn}_{0,85}\text{In}_{0,15})$	$4,5 \times 10^{-6}$	$3,4 \pm 0,1$	0,98

c) A Série $\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)$; $x = 0; 0,10$.

Na figura IV.10 é mostrada a curva $\log \rho_i(T) \times \log T$ para a liga Ni_2MnIn de 4,2 a 20 K. A linha reta corresponde ao melhor ajuste da função aT^n aos dados experimentais. Em contraste com o comportamento da série $\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x)$, bem como com o das ligas Cu_2MnAl e Cu_2NiSn [56,57], que obedecem a lei T^5 , as ligas de Ni_2MnIn e $\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{In}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$ obedecem à lei T^n entre 7 e 20 K, com n assumindo os valores 2,3 e 2,6 respectivamente. Se supõe a existência e predominância de um espalhamento magnético nesta região.

Os parâmetros do ajuste por mínimos quadrados para estas ligas estão na tabela IV.8, e a curva de $\rho_i(T)$ da liga $\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{In}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$ pode ser encontrada no apêndice A (figura A.7).

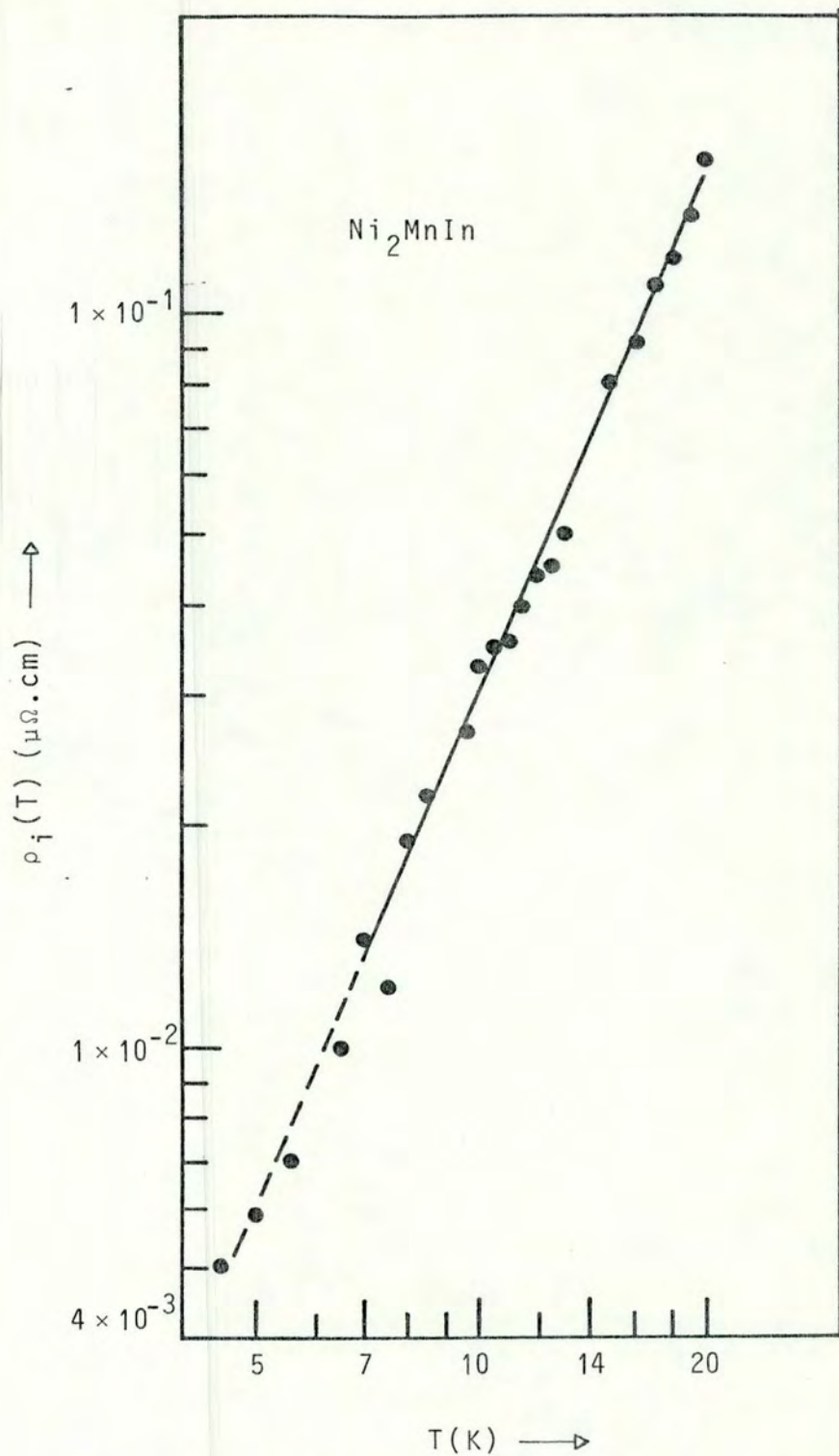


Figura IV.10 - Resistividade ideal, $\rho_i(T)$ entre 4,2 e 20 K da liga Ni_2MnIn .

TABELA IV.8 - Resultados do ajuste da função $\rho_i(T) = aT^n$ aos dados experimentais para $4,2 \leq T \leq 20$ K.

LIGA	$a(\mu\Omega \text{ cm.K}^{-n})$	n	r^2
Ni ₂ MnIn	$1,3 \times 10^{-4}$	$2,3 \pm 0,1$	0,99
Ni ₂ Mn (In _{0,90} Sn _{0,10})	$6,4 \times 10^{-5}$	$2,6 \pm 0,1$	0,99

IV.6.5 - A Resistividade Ideal em Temperaturas Intermediárias -

a) Generalidades

Uma segunda região de temperatura, compreendida entre ~150 e 300 K, foi escolhida para a análise do comportamento resistivo das ligas.

Nas figuras IV.11 e IV.12 estão representadas as curvas de $\rho_i(T)/T \times T$ para Ni₂MnSn e Ni₂MnIn. Pode-se observar o comportamento linear para $170 \leq T \leq 300$ K, permitindo representar a resistividade ideal como,

$$\rho_i(T) = AT + BT^2 \quad (\text{IV.7})$$

onde A e B são constantes.

Este comportamento é observado em todas as ligas de Heusler ferromagnéticas [56-58]. O termo linear está relacionado com o processo de espalhamento elétron-fonon do tipo Bloch-Grüneisen, e o termo quadrático a um espalhamento magnético, uma vez que ele desaparece para temperaturas maiores que T_c [32,60].

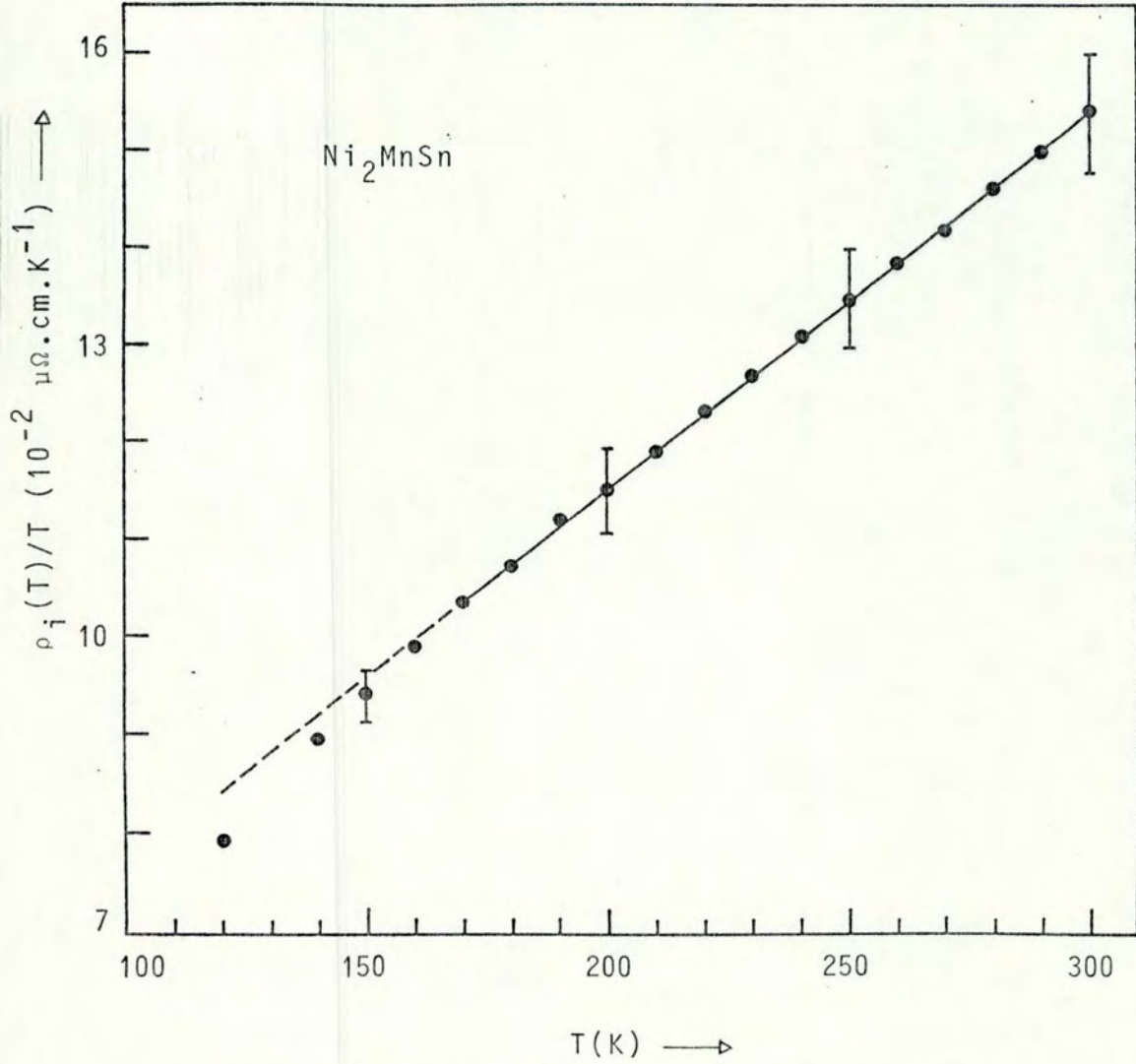


Figura IV.11 - Gráfico da função $\rho_i(T)/T$ versus T para a liga Ni_2MnSn , para $120 \leq T \leq 300$ K.

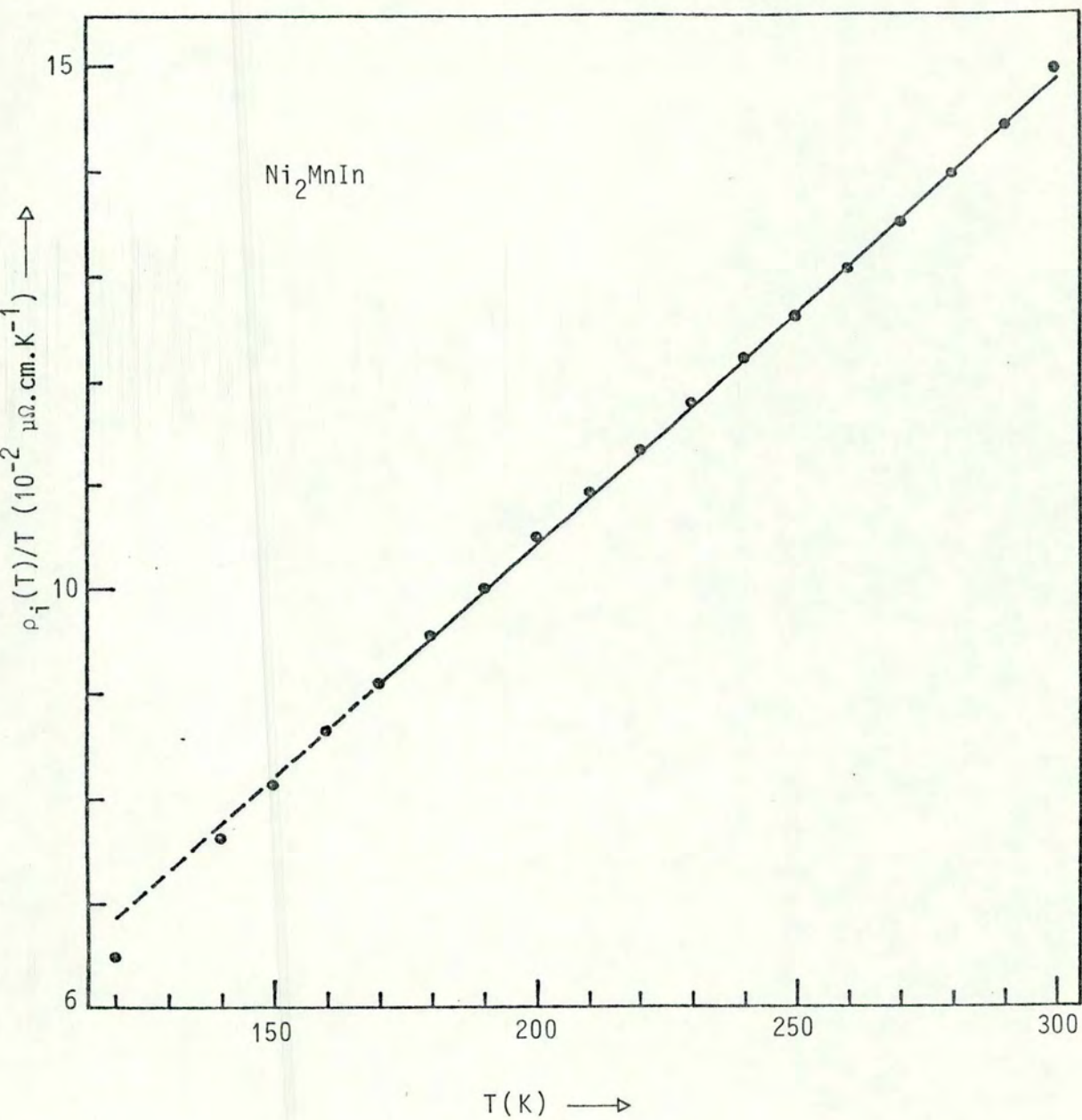


Figura IV.12 - Gráfico da função $\rho_i(T)/T$ versus T para a liga Ni_2MnIn , para $120 \leq T \leq 300$ K.

b) A Série $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x)$ $x = 0, 0,02; 0,05; 0,10$ e $0,15$.

Na tabela IV.9 são apresentados os parâmetros do ajuste $\rho_i(T) = AT+BT^2$ para as ligas desta série. Os parâmetros A e B permanecem praticamente constantes com a concentração, como pode ser visto nas figuras IV.13 e IV.14.

TABELA IV.9 - Valores dos coeficientes A e B para o ajuste do polinômio $\rho_i(T) = AT+BT^2$ aos pontos experimentais, para as ligas $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x)$, entre 170 e 300 K.

LIGA	A($10^{-2} \mu\Omega \text{ cm. K}^{-1}$)	B($10^{-4} \mu\Omega \text{ cm. K}^{-2}$)	R.M.S.
Ni_2MnSn	3,75 0,19	3,88 0,19	$3,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0,98}\text{In}_{0,02})$	4,05 0,20	3,61 0,18	$8,5 \cdot 10^{-5}$
$\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0,95}\text{In}_{0,05})$	3,45 0,17	3,85 0,19	$9,2 \cdot 10^{-5}$
$\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0,90}\text{In}_{0,10})$	3,68 0,18	3,67 0,18	$1,6 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0,85}\text{In}_{0,15})$	3,80 0,19	3,76 0,19	$6,0 \cdot 10^{-4}$

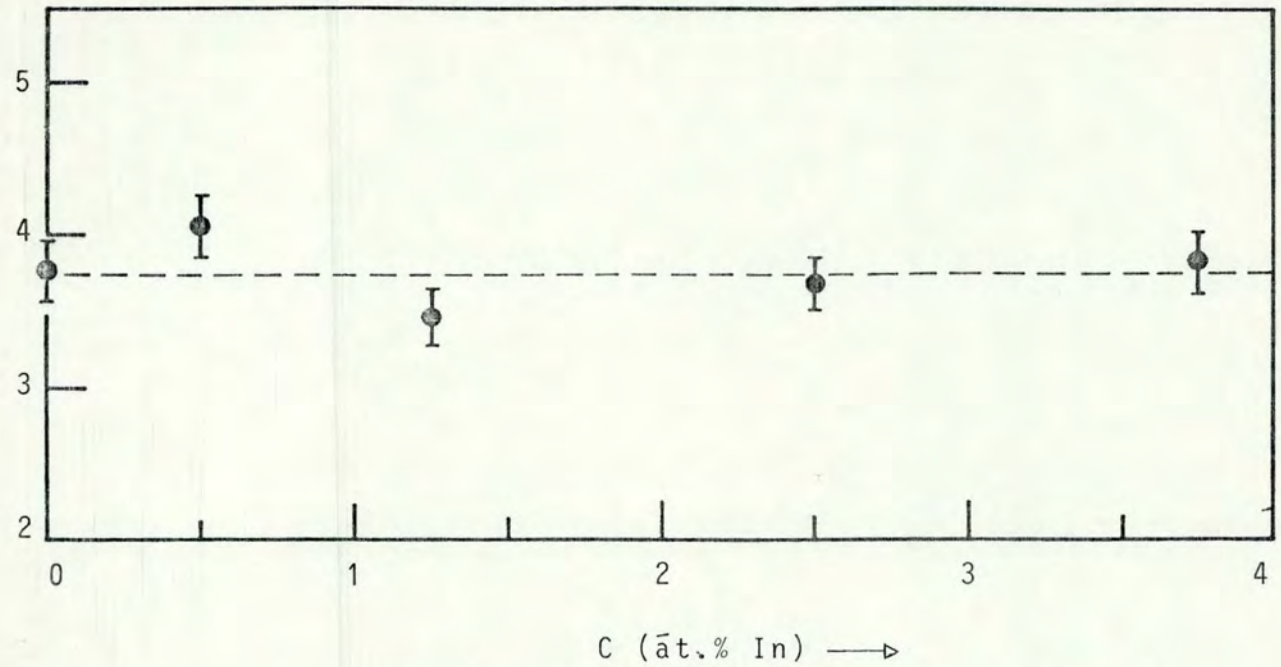


Figura IV.13 - Coeficiente A em função da concentração de In em $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x)$, para $170 \leq T \leq 300$ K. Valor médio de A (----).

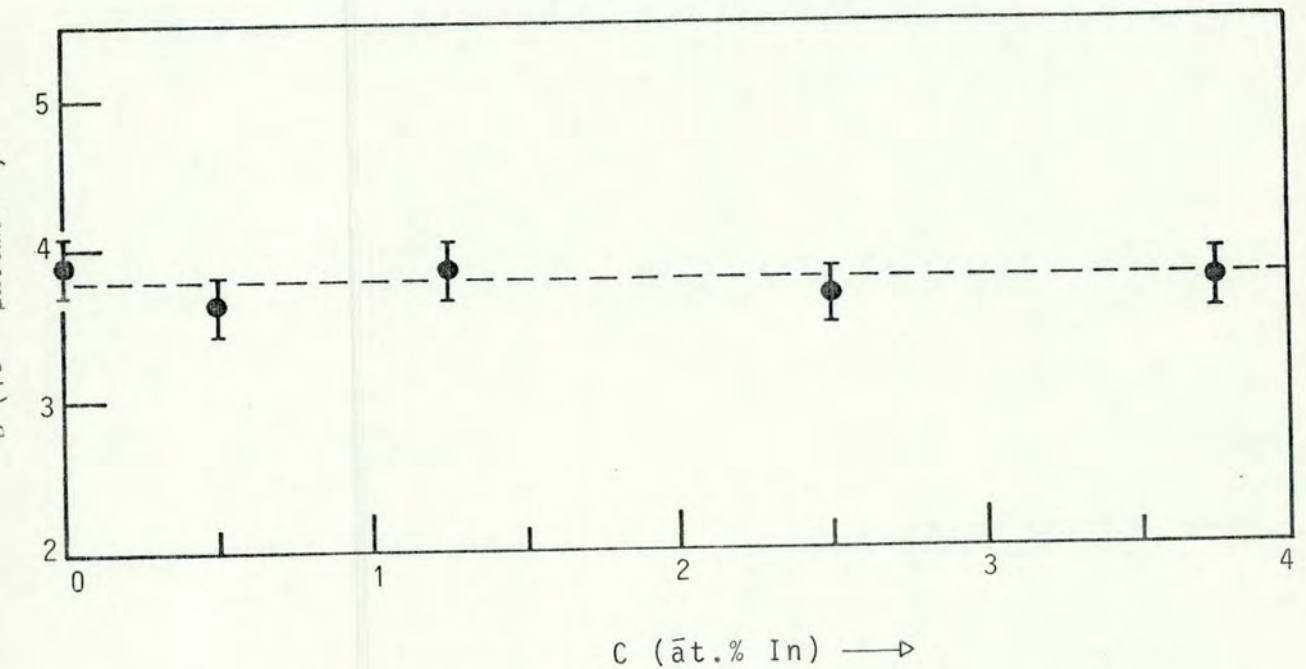


Figura IV.14 - Coeficiente B em função da concentração de In em $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x)$, para $170 \leq T \leq 300$ K. Valor médio de B (----).

c) A Série $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)$ $x = 0; 0,02; 0,05; 0,10$ e $0,15$

Na tabela IV.10 são apresentados os parâmetros do ajuste $\rho_i(T) = AT+BT^2$ para as ligas desta série.

TABELA IV.10 - Valores dos coeficientes A e B para o ajuste do polinômio $\rho_i(T) = AT+BT^2$ aos pontos experimentais, para as ligas $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)$, entre 170 e 300 K.

LIGA	A($10^{-2} \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}$)	B($10^{-4} \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-2}$)	R.M.S.
Ni_2MnIn	$1,57 \pm 0,08$	$4,43 \pm 0,22$	$2,4 \times 10^{-4}$
$\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{0,98}\text{Sn}_{0,02})$	$1,50 \pm 0,08$	$4,25 \pm 0,21$	$3,2 \times 10^{-4}$
$\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$	$1,98 \pm 0,10$	$4,07 \pm 0,20$	$1,3 \times 10^{-4}$
$\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$	$2,25 \pm 0,11$	$4,12 \pm 0,21$	$2,5 \times 10^{-4}$
$\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$	$2,86 \pm 0,14$	$3,83 \pm 0,19$	$2,8 \times 10^{-4}$

Nas figuras IV.15 e IV.16, estão os gráficos dos coeficientes A e B em função da concentração.

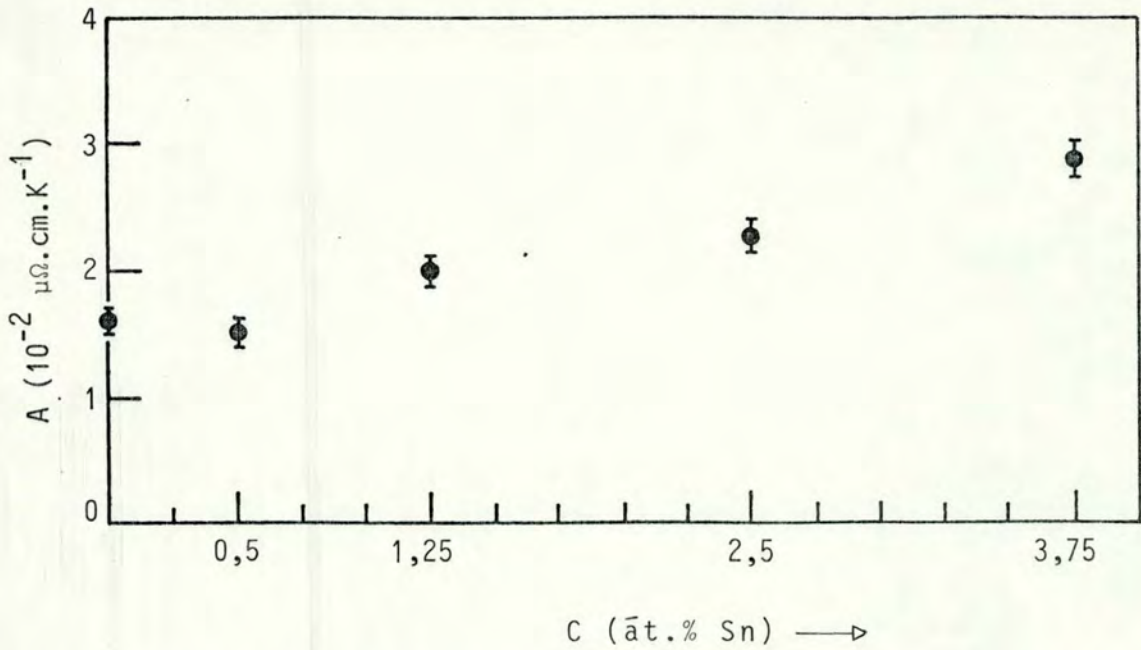


Figura IV.15 - Coeficientes A em função da concentração de Sn em $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)$, para $170 \leq T \leq 300$ K.

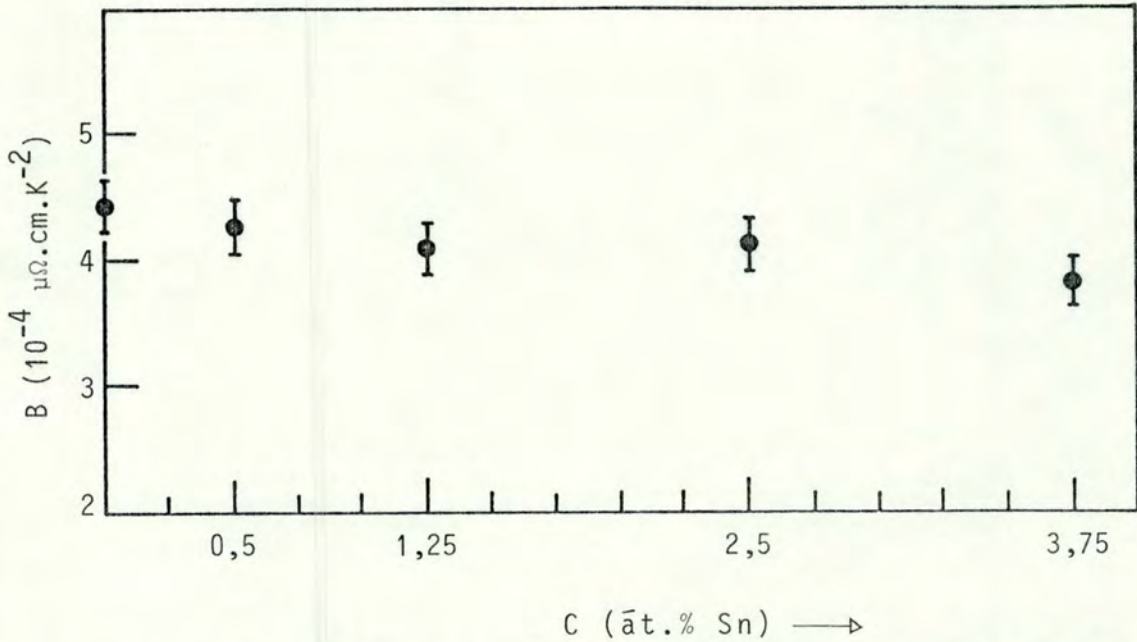


Figura IV.16 - Coeficientes B em função da concentração de Sn em $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)$, para $170 \leq T \leq 300$ K.

Diferentemente do que ocorre na s erie $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x)$, os coeficientes A e B nesta s erie não permanecem constantes com a concentra o, indicando a existência de perturba o nos mecanismos resistivos, acarretada pela introdu o de Sn na rede de Ni_2MnIn .

No apêndice A estão as demais curvas $\rho_i(T)/T \times T$ desta s erie (figuras A.12, A.13, A.14 e A.15).

d) O Modelo de Kasuya (desordem de Spins)

Supondo válida a regra de Matthiessen, cada mecanismo de espalhamento contribui com um termo independente para a resistividade total. Desta maneira, associando o termo AT ao espalhamento elétron-fonon e o termo BT^2 ao espalhamento magnético, podemos separar os mecanismos de espalhamento (figuras IV.17 e IV.18) na forma

$$\rho_i = \rho_L + \rho_m \quad (\text{IV.8})$$

onde ρ_L   a resistividade f nica e ρ_m a magnética.

A possibilidade de interpretar o termo quadrático da resistividade ideal entre 170 e 300 K através do modelo de espalhamento por desordem de spin, levou-nos a comparar o termo BT^2 das ligas Ni_2MnSn e Ni_2MnIn com a fórmula (III.46) proposta por Kasuya.

Os valores de σ utilizados nesta equa o foram extraídos das medidas de magnetiza o (figuras IV.3 e IV.4).

Pode-se observar através das figuras IV.19 e IV.20 a boa concordância entre os valores da resistividade elétrica calculados pela fórmula de Kasuya e os dados experimentais.

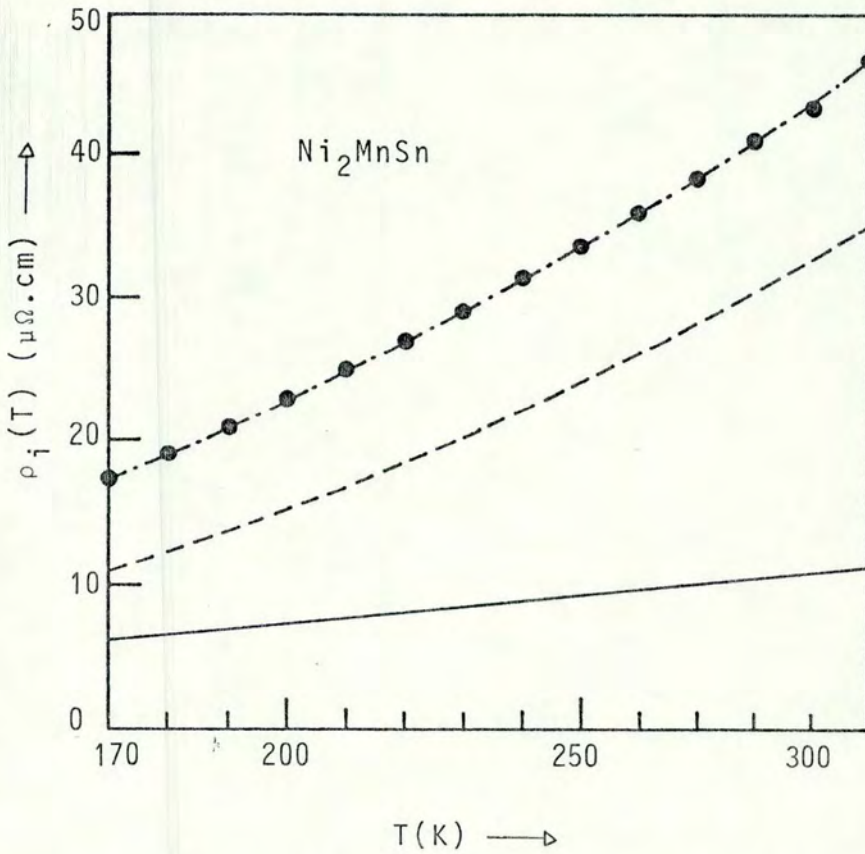


Figura IV.17 - Curvas das contribuições ρ_L (—) e ρ_m (----), obtidas a partir do polinômio $\rho_i(T) = AT + BT^2$, da resistividade ideal (—•—•—) para Ni_2MnSn .

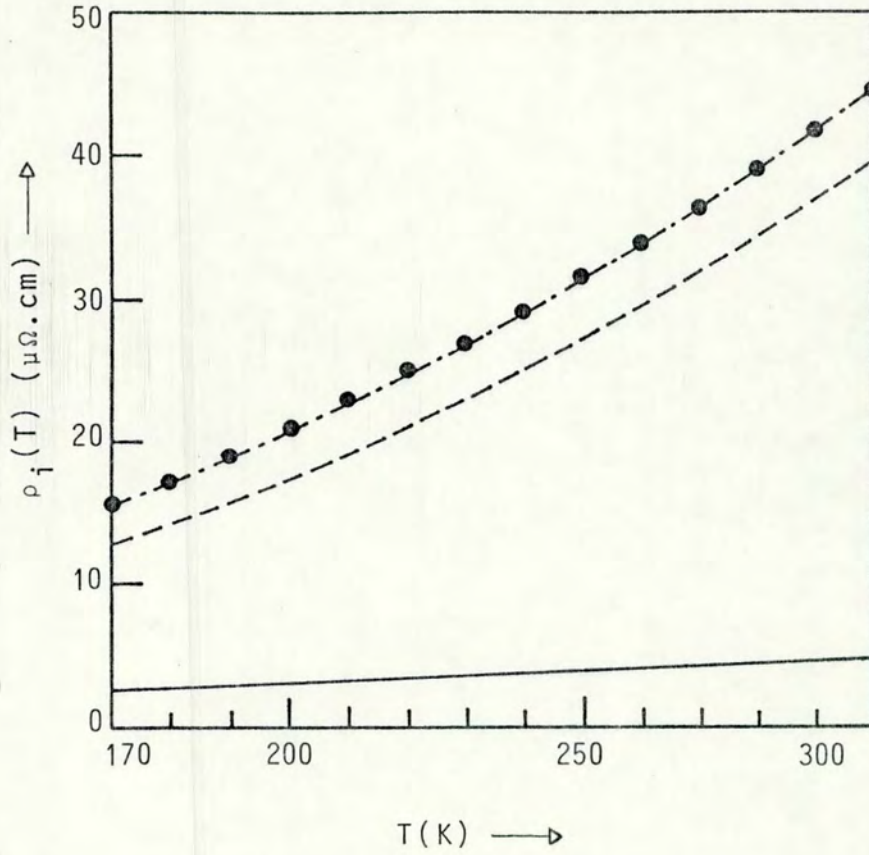


Figura IV.18 - Curvas das contribuições ρ_L (—) e ρ_m (----), obtida a partir do polinômio $\rho_i(T) = AT + BT^2$, da resistividade ideal (—•—•—), para Ni_2MnIn .

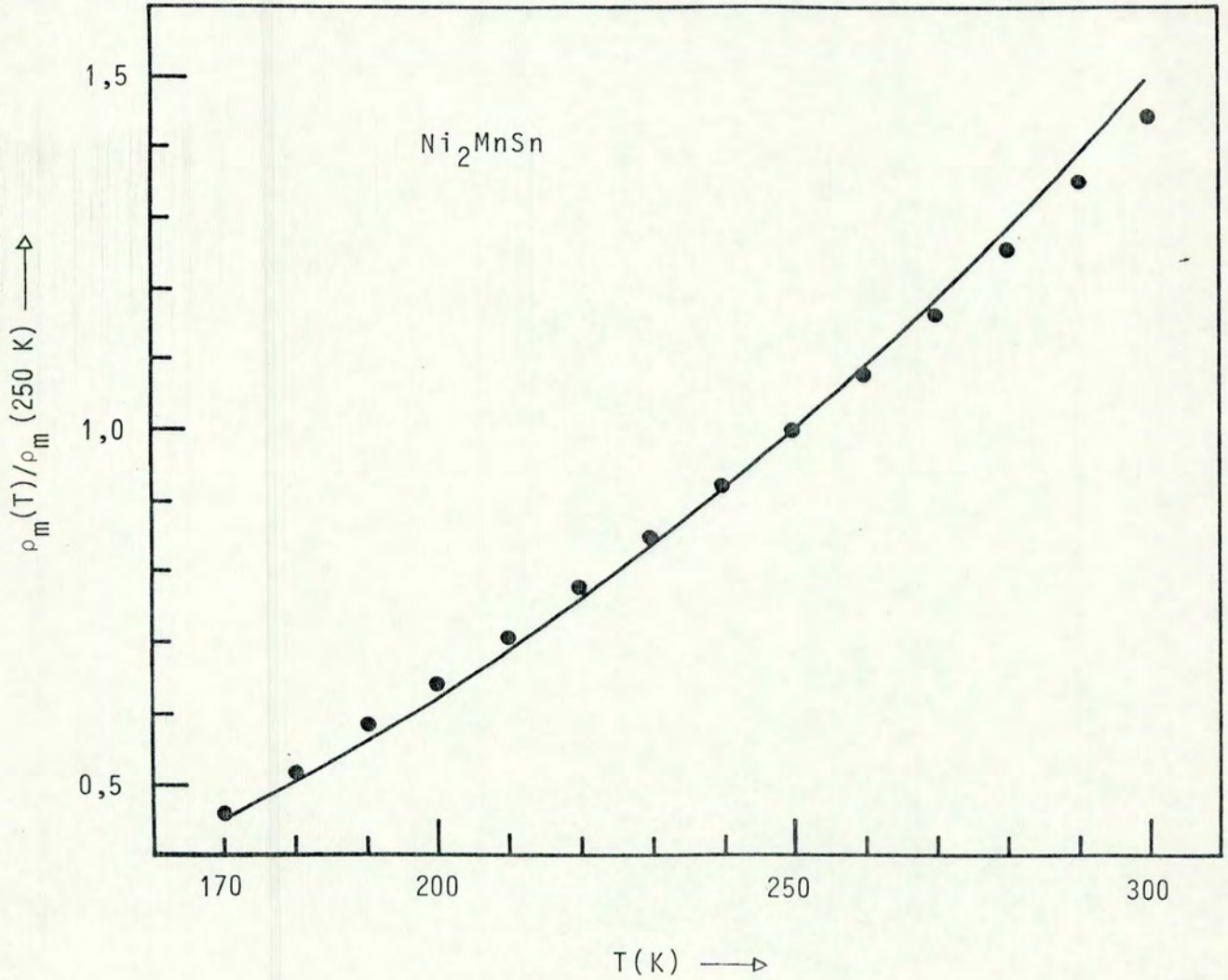


Figura IV.19 - Curvas teórica (Kasuya) (—) e experimental (•) da resistividade magnética em função da temperatura, normalizadas em 250 K, para a liga Ni_2MnSn .

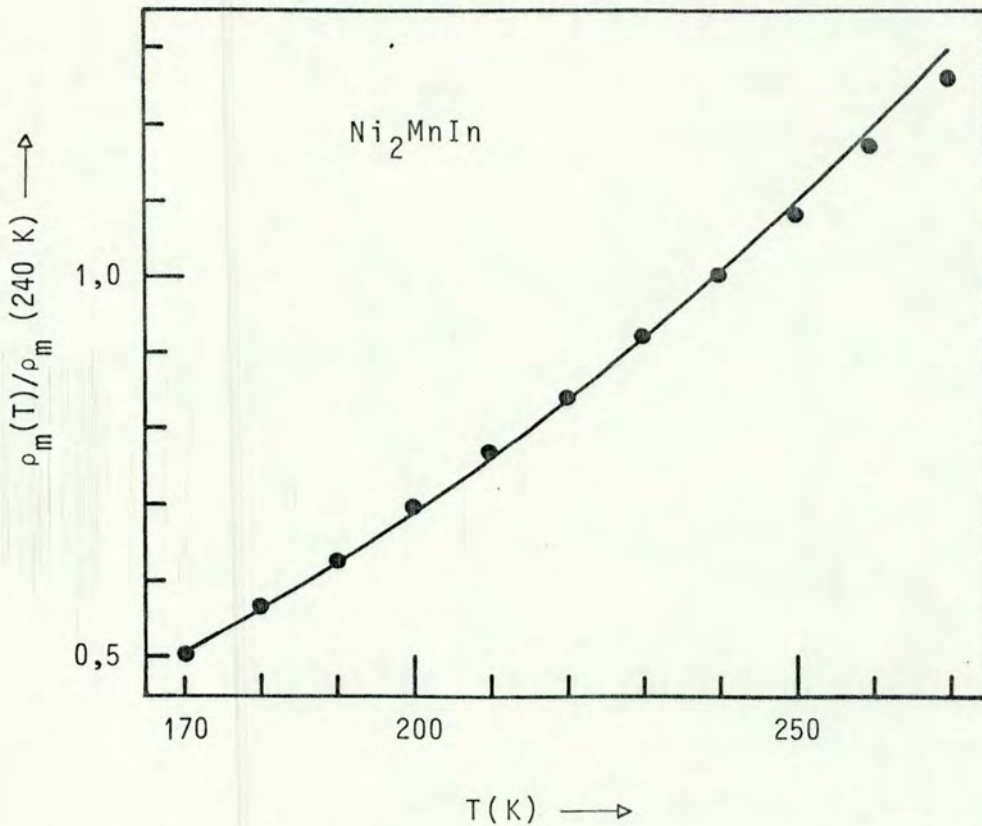


Figura IV.20 - Curvas teórica (Kasuya) (—) e experimental (•) da resistividade magnética em função da temperatura, normalizadas em 240 K, para a liga Ni_2MnIn .

IV.6.6 - Desvios da Regra de Matthiessen

Na seção III.4, apresentou-se o argumento de Coles, segundo o qual é possível distinguir entre a ocorrência de espalhamento eletrônico interbandas e espalhamento por desordem de spin.

Assim, pela equação (III.49), a resistividade ρ_s do soluto será dependente da temperatura no modelo de bandas e será constante no modelo de desordem de spin.

Obtem-se o desvio da regra de Matthiessen, $\Delta\rho_M$, fazendo-se

$$\Delta\rho_M(T,c) = \rho_{\text{liga}}^i(T,c) - \rho_{\text{matriz}}^i(T,0) \quad (\text{IV.9})$$

considerando-se c a concentração de In e Sn na matriz de Ni_2MnSn e Ni_2MnIn respectivamente.

As figuras IV.21 e IV.22 apresentam os gráficos de $\Delta\rho_M$ obtidos para as ligas estudadas neste trabalho.

Pode-se notar que $\Delta\rho_M$ é menor que o erro nas medidas devido ao fator geométrico (apêndice B). O que nos leva a concluir que, se existe desvio, ele é menor que 8% da resistividade ideal para todas as ligas analisadas.

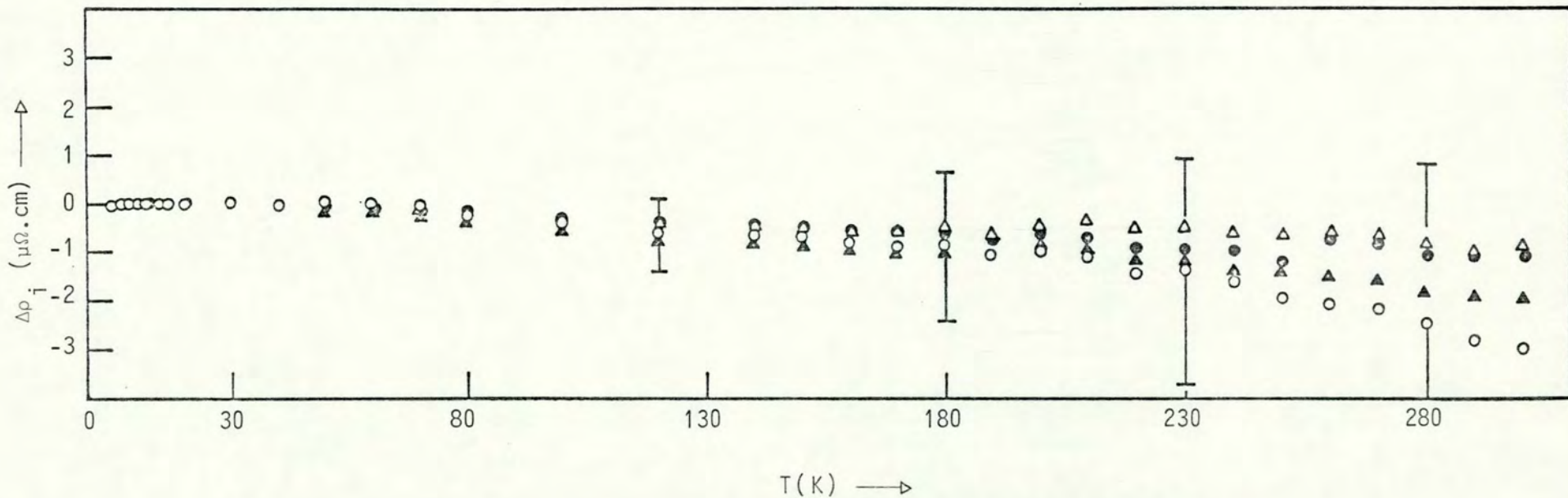


Figura IV.21 - D.R.M. para as ligas $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0.98}\text{In}_{0.02})$ (\circ), $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0.95}\text{In}_{0.05})$ (\bullet), $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0.90}\text{In}_{0.10})$ (\blacktriangle) e $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0.85}\text{In}_{0.15})$ (\triangle).

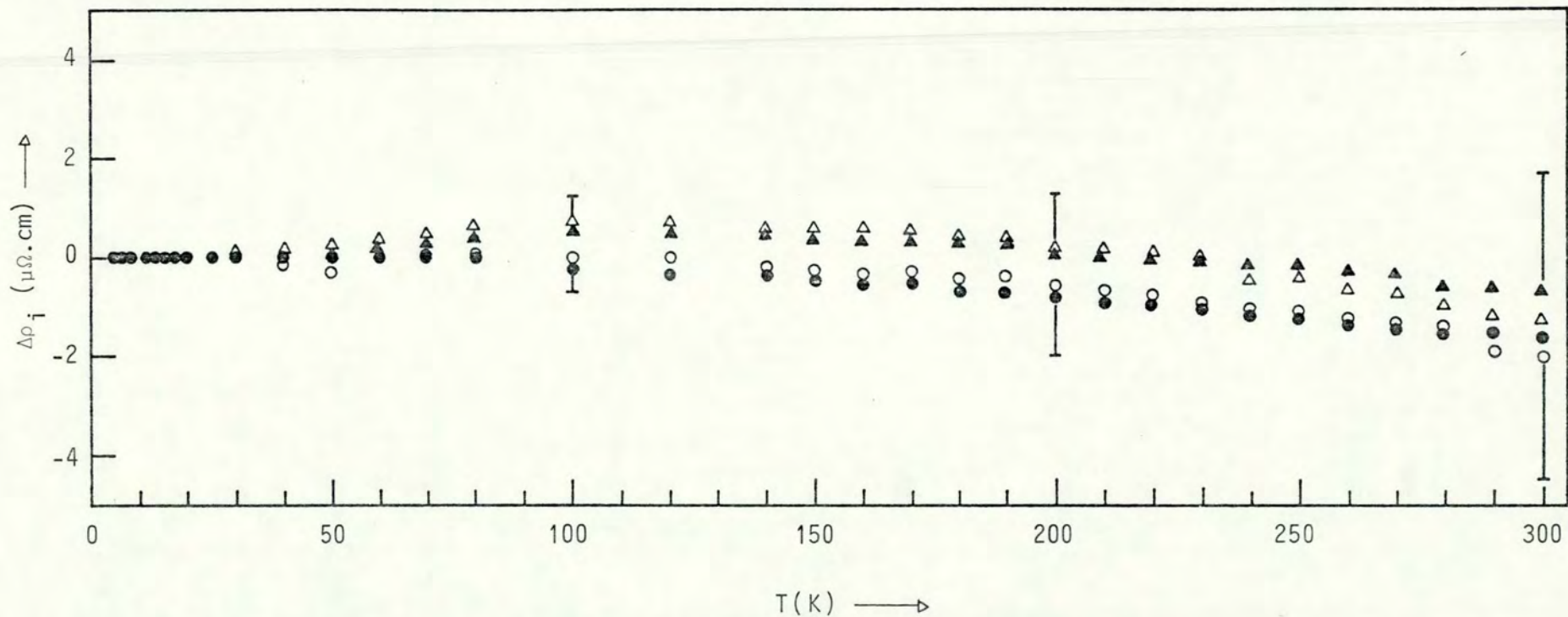


Figura IV.22 - D.R.M. para as ligas $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{0,98}\text{Sn}_{0,02})$ (●), $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$ (○), $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$ (▲) e $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$ (△).

V - CONCLUSÕES

As análises de qualidade das ligas estudadas permitem concluir que a fase ordenada $L2_1$ foi obtida mediante o tratamento térmico indicado no presente trabalho. As ligas da série $Ni_2Mn(Sn_{1-x}In_x)$, que apresentam esta fase à temperatura ambiente, revelaram melhor qualidade estrutural do que as ligas da série $Ni_2Mn(In_{1-x}Sn_x)$, em que a fase $L2_1$ é obtida por resfriamento rápido do material (fase meta-estável), o que acarreta a existência de defeitos estruturais nas amostras. Verificou-se boa reproducibilidade para os valores de resistividade ideal de todas as ligas estudadas; os dados obtidos para a resistividade elétrica a baixas temperaturas ($4,2 \leq T \leq 20$ K) obedecem à funcionalidade aT^n . As ligas da série $Ni_2Mn(Sn_{1-x}In_x)$ apresentam duas regiões de funcionalidades distintas: para $8 \leq T \leq 12$ K o comportamento resistivo com a temperatura foi proporcional a T^5 , enquanto que para $12 \leq T \leq 20$ K a funcionalidade observada foi $T^{3,4}$. A existência destas duas regiões tornou-se clara graças ao estudo sistemático das amostras pseudoternárias $Ni_2Mn(Sn_{1-x}In_x)$; comportamento análogo já havia sido observado em algumas outras ligas estudadas em nosso laboratório, o que torna esta questão mais abrangente. A funcionalidade T^5 observada na primeira faixa de temperatura indica a predominância de espalhamento elétron-fonon; a presença deste mecanismo já havia sido detectado no caso das ligas Cu_2MnAl (ferromagnética) e Cu_2NiSn (diamagnética). A funcionalidade $T^{3,4}$ verificada na segunda faixa de temperatura põe em evidência outro processo de espalhamento, prova-

velmente de origem magnética.

As ligas da série $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)$ não apresentam as duas faixas de funcionalidade distintas acima referidas. Os gráficos de $\log \rho_i(T)$ versus $\log(T)$ apresentam a funcionalidade T^n , com o mesmo n , em toda a faixa de baixas temperaturas ($4,2 \leq T \leq 20$ K). Para a liga Ni_2MnIn tem-se $n=2,3$ e para a liga $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$, $n=2,6$. Vários processos de espalhamento apresentam comportamento T^2 em baixas temperaturas, tornando-se difícil discernir qual entre eles efetivamente atua no material. O caráter magnético das ligas nos leva a crer, no entanto, que seja um processo de espalhamento magnético o preponderante nesta faixa. Cumpre observar que a curva de resistividade ideal destas ligas inicia sua movimentação abaixo de 4,2 K, tal como ocorre com as ligas da série do paládio (que também não obedecem a funcionalidade T^5 e apresentam funcionalidade única nesta faixa de temperaturas), evidenciando um processo de espalhamento mais intenso do que o observado nas ligas da série $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x)$.

Na região de temperaturas intermediárias ($150 \leq T \leq 300$ K), a resistividade de todas as ligas estudadas no presente trabalho é bem descrita pelo polinômio $AT+BT^2$, o que é uma característica das ligas de Heusler ferromagnéticas. O termo linear é atribuído, preponderantemente, ao espalhamento elétron-fonon e o termo quadrático ao espalhamento elétron-desordem de spins, uma vez que este último desaparece acima de T_c . A introdução substitucional de átomos de In na matriz Ni_2MnSn não afeta os termos fônico (A) e magnético (B). Este não é o caso quando se substitui átomos de In por Sn na matriz Ni_2MnIn , verificando-se a variação dos termos A e B com a concentração. As peculiarida-

des das estruturas de banda eletrônica das duas matrizes devem responder por este comportamento diferenciado. O ajuste do termo magnético da resistividade com o modelo de espalhamento elétron-desordem de spins (Kasuya) para as ligas Ni_2MnSn e Ni_2MnIn foi muito satisfatório, reforçando a hipótese da existência deste mecanismo.

O desvio da regra de Matthiessen observado nas duas séries estudadas foi menor do que 8%, tendo ficado dentro do erro de medida.

Para uma completa compreensão dos mecanismos de espalhamento eletrônico que ocorrem em baixas temperaturas, torna-se necessário o conhecimento de outras propriedades das ligas estudadas, de modo a obter-se informações complementares.

Assim sendo, é desejável obter-se informações a respeito de calor específico, da magnetoresistividade, do poder termoelétrico e do efeito Hall não sô das ligas estudadas no presente trabalho, mas de todas as demais ligas de Heusler cuja medida da resistividade elétrica já seja conhecida.

APENDICE A

FIGURAS E TABELAS

TABELA A.1 - Valores das resistividades residuais.

LIGA	ρ_o ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)
Ni_2MnSn	$4,84 \pm 0,24$
$\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{Sn}_{0,98}\text{In}_{0,02})$	$5,58 \pm 0,27$
$\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{Sn}_{0,95}\text{In}_{0,05})$	$5,94 \pm 0,29$
$\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{Sn}_{0,90}\text{In}_{0,10})$	$6,49 \pm 0,32$
$\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{Sn}_{0,85}\text{In}_{0,15})$	$6,72 \pm 0,33$
Ni_2MnIn	$6,96 \pm 0,35$
$\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{In}_{0,98}\text{Sn}_{0,02})$	$6,570 \pm 0,33$
$\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{In}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$	$7,36 \pm 0,37$
$\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{In}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$	$7,20 \pm 0,36$
$\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{In}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$	$8,51 \pm 0,43$

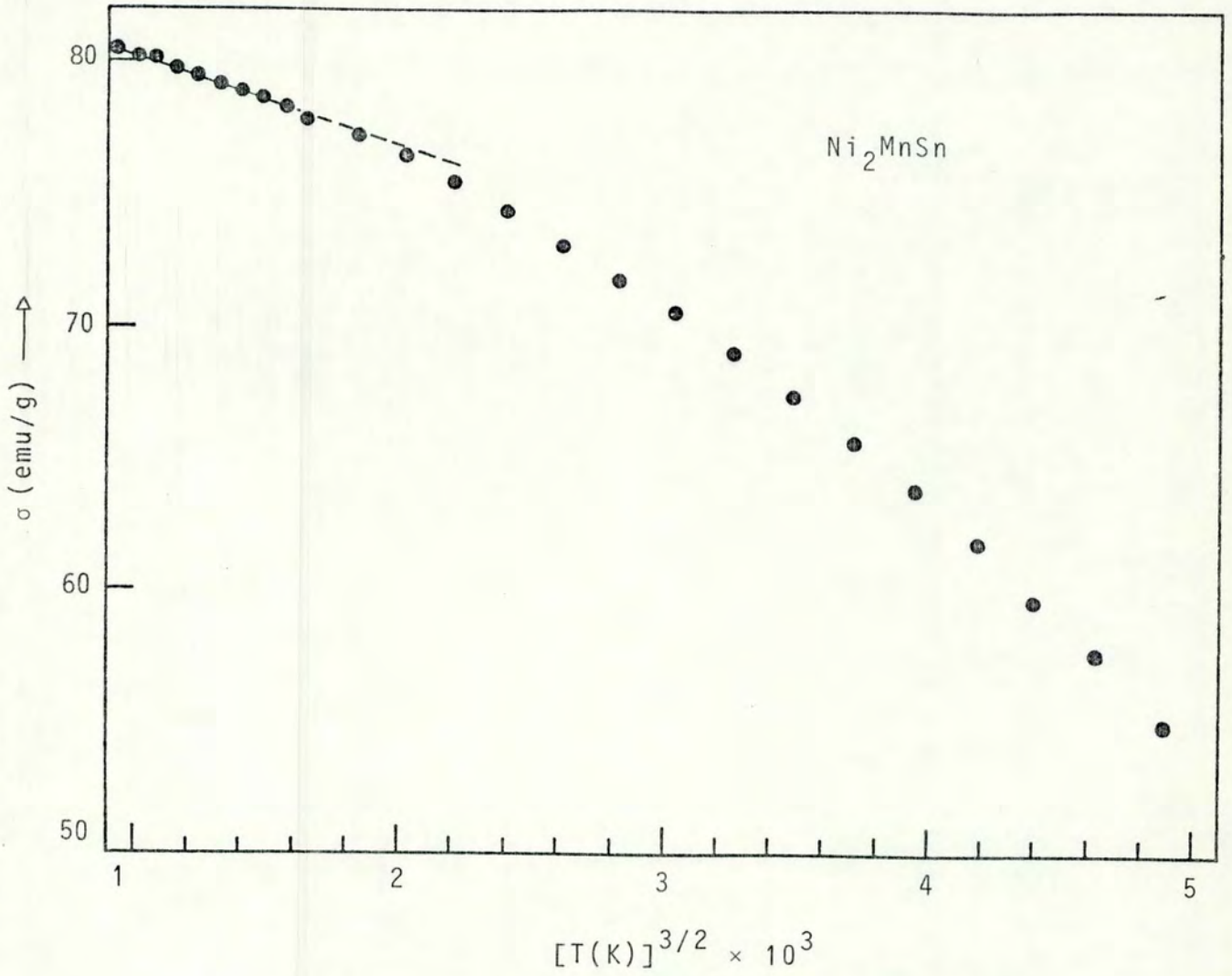


Figura A.1 - Obtenção de σ_{oo} pela lei $T^{3/2}$ para Ni_2MnSn .

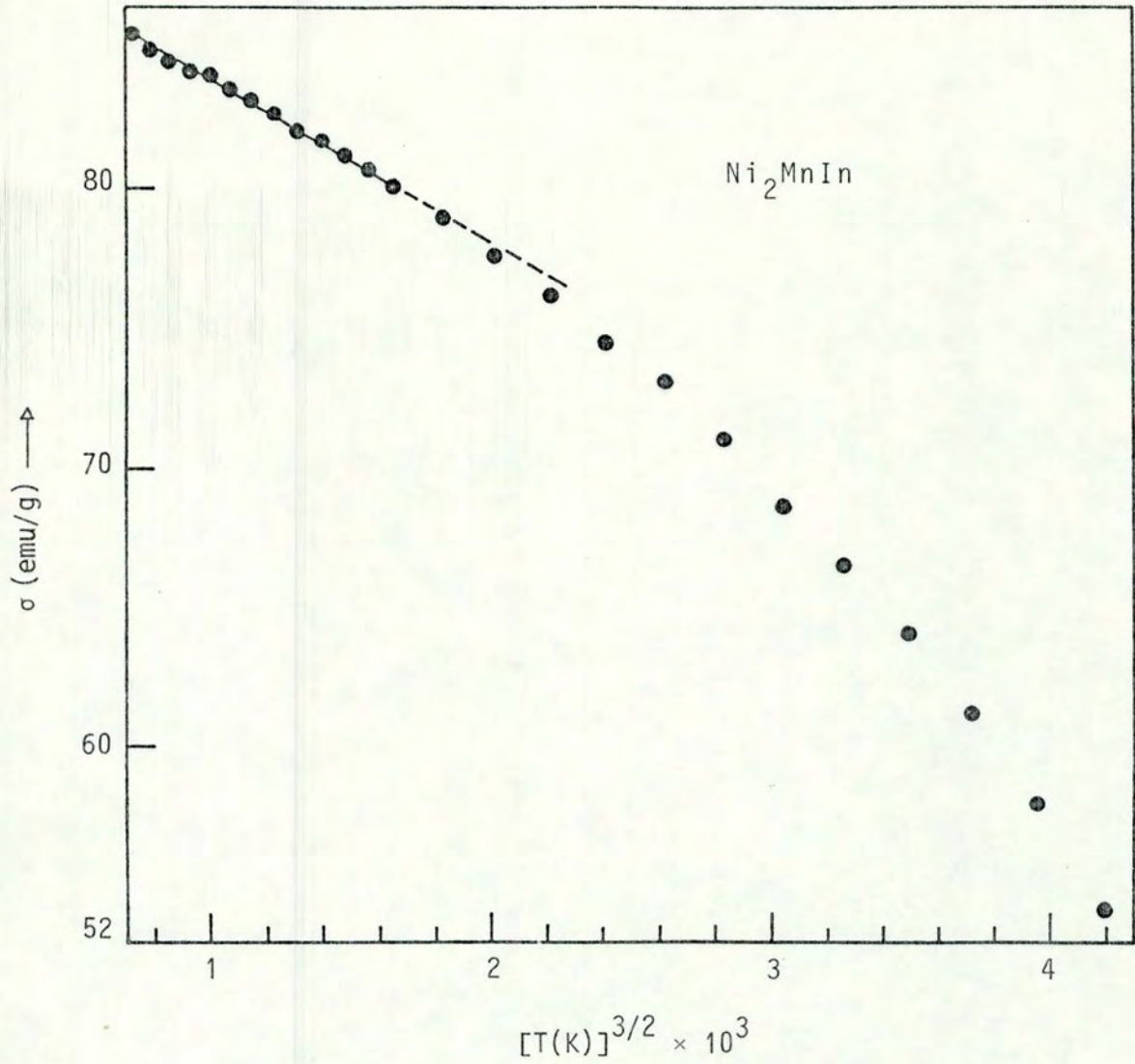


Figura A.2 - Obtenção de σ_{00} pela lei $T^{3/2}$ para Ni_2MnIn .

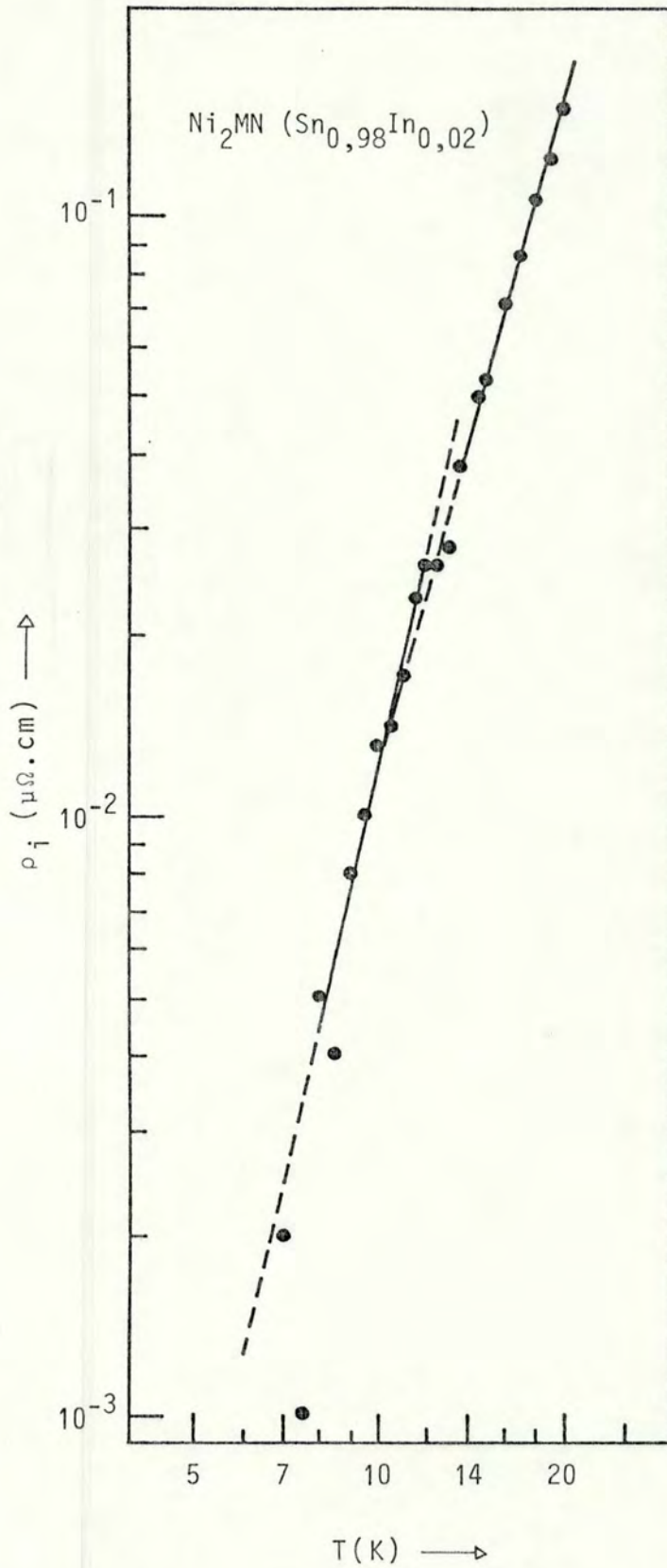


Figura A.3 - Resistividade ideal de $\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{Sn}_{0,98}\text{In}_{0,02})$, para $7 \leq T \leq 20$ K; (•) pontos experimentais, (—) descrição por mínimos quadrados.

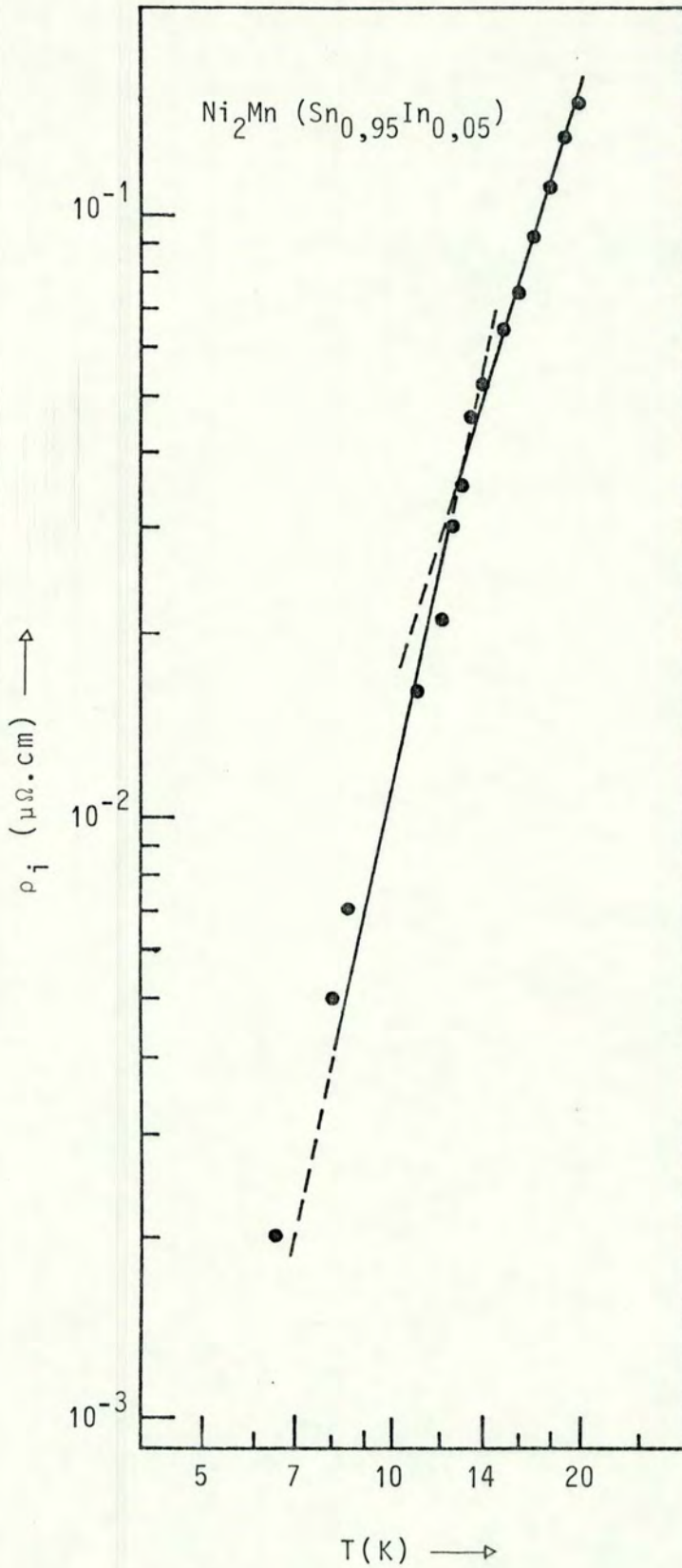


Figura A.4 - Resistividade ideal de $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0,95}\text{In}_{0,05})$, para $7 \leq T \leq 20$ K; (•) pontos experimentais, (—) descrição por mínimos quadrados.

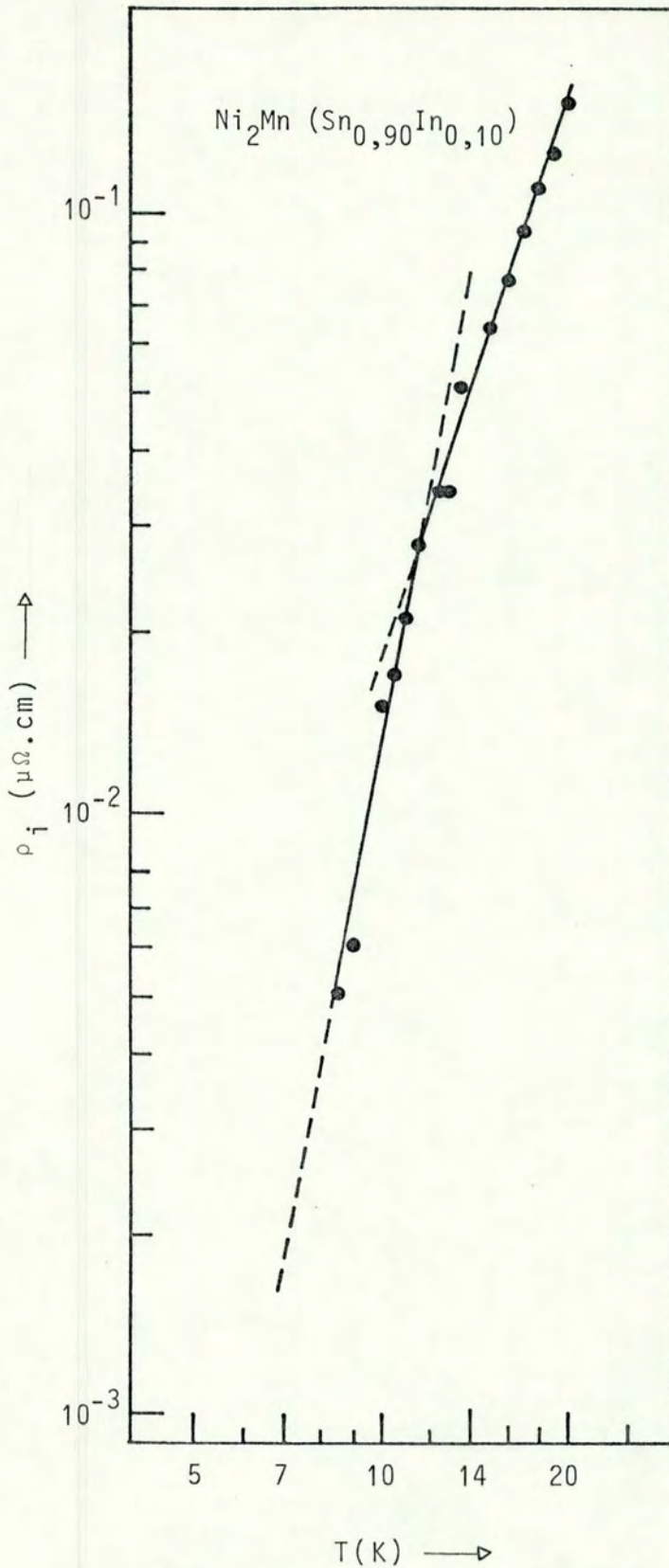


Figura A.5 - Resistividade ideal de $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0.90}\text{In}_{0.10})$, para $7 \leq T \leq 20$ K; (•) pontos experimentais, (—) descrição por mínimos quadrados.

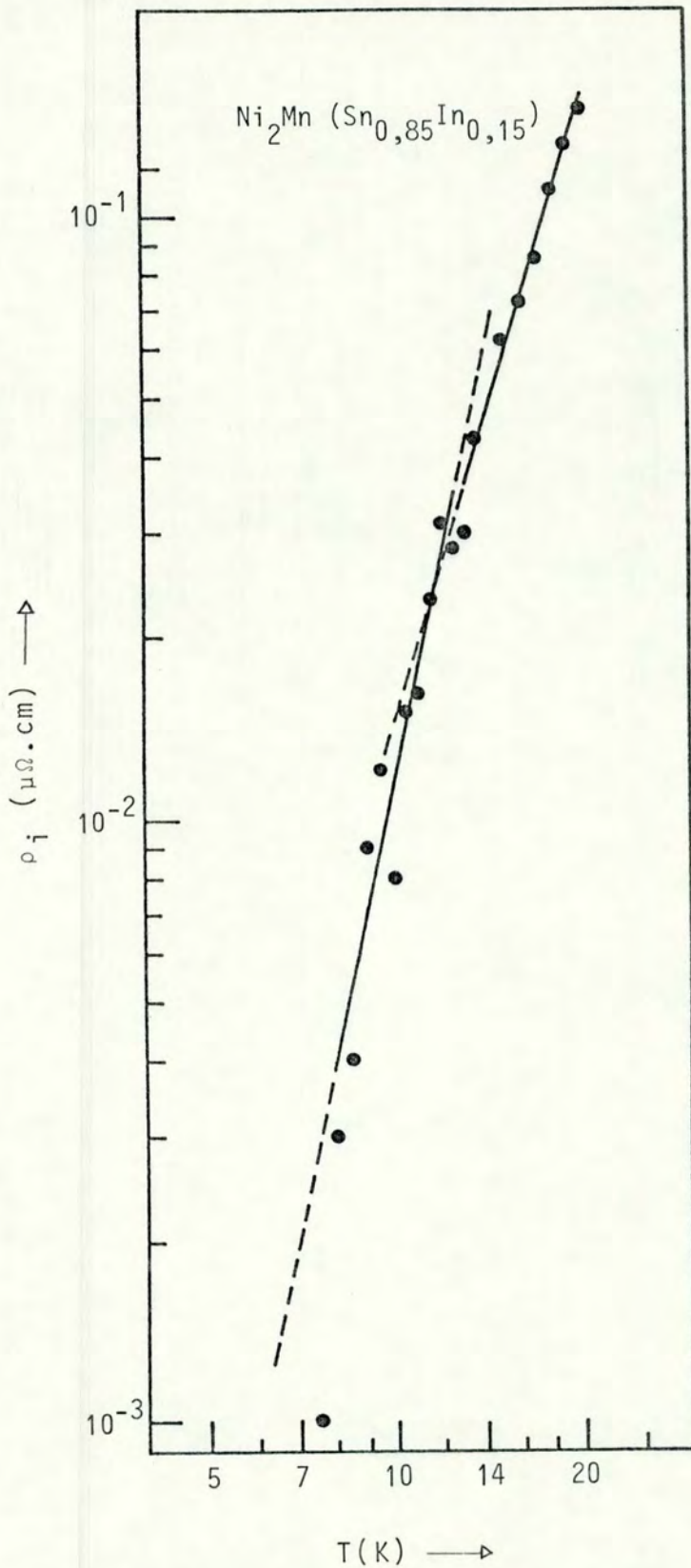


Figura A.6 - Resistividade ideal de $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Sn}_{0,85}\text{In}_{0,15})$, para $7 \leq T \leq 20$ K; (●) pontos experimentais, (—) descrição por mínimos quadrados.

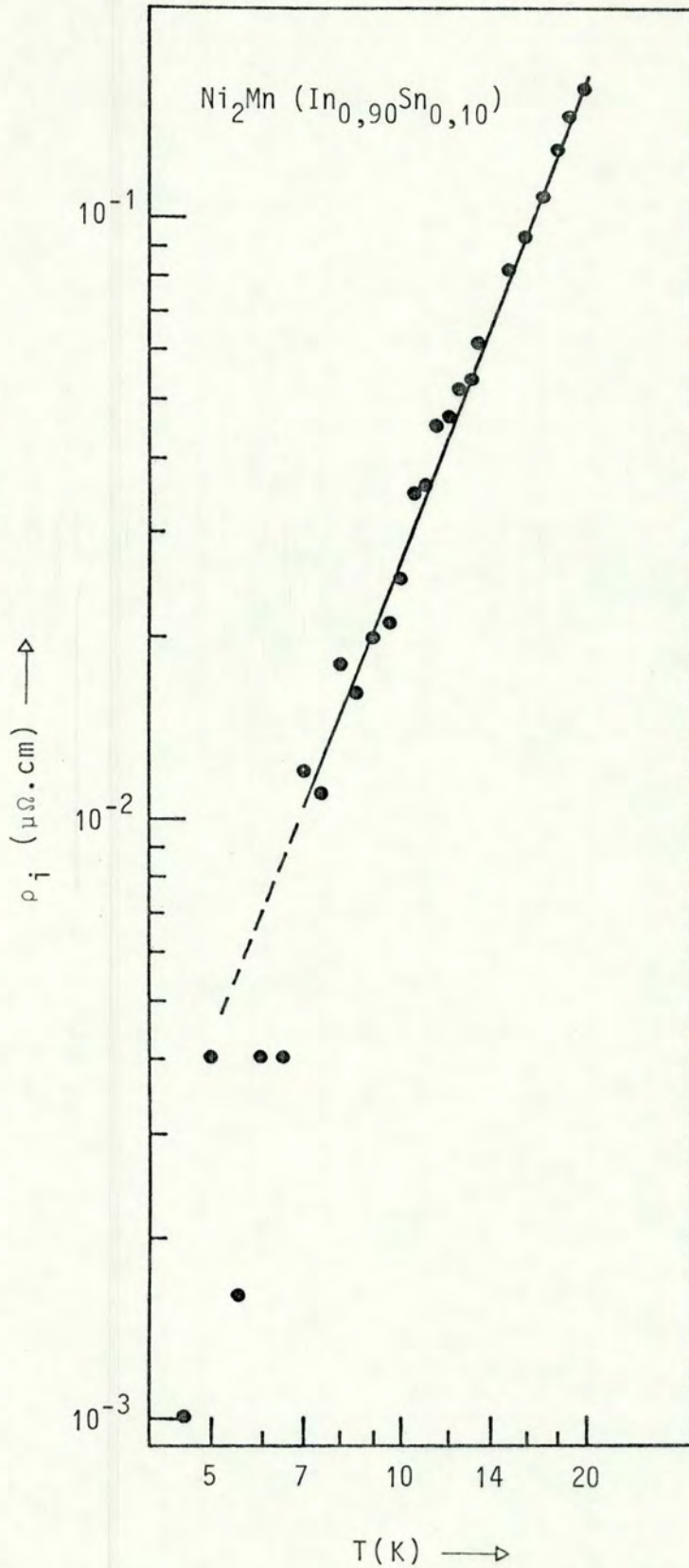


Figura A.7 - Resistividade ideal de $\text{Ni}_2\text{Mn (In}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$, para $7 \leq T \leq 20$ K; (•) pontos experimentais, (—) descrição por mínimos quadrados.

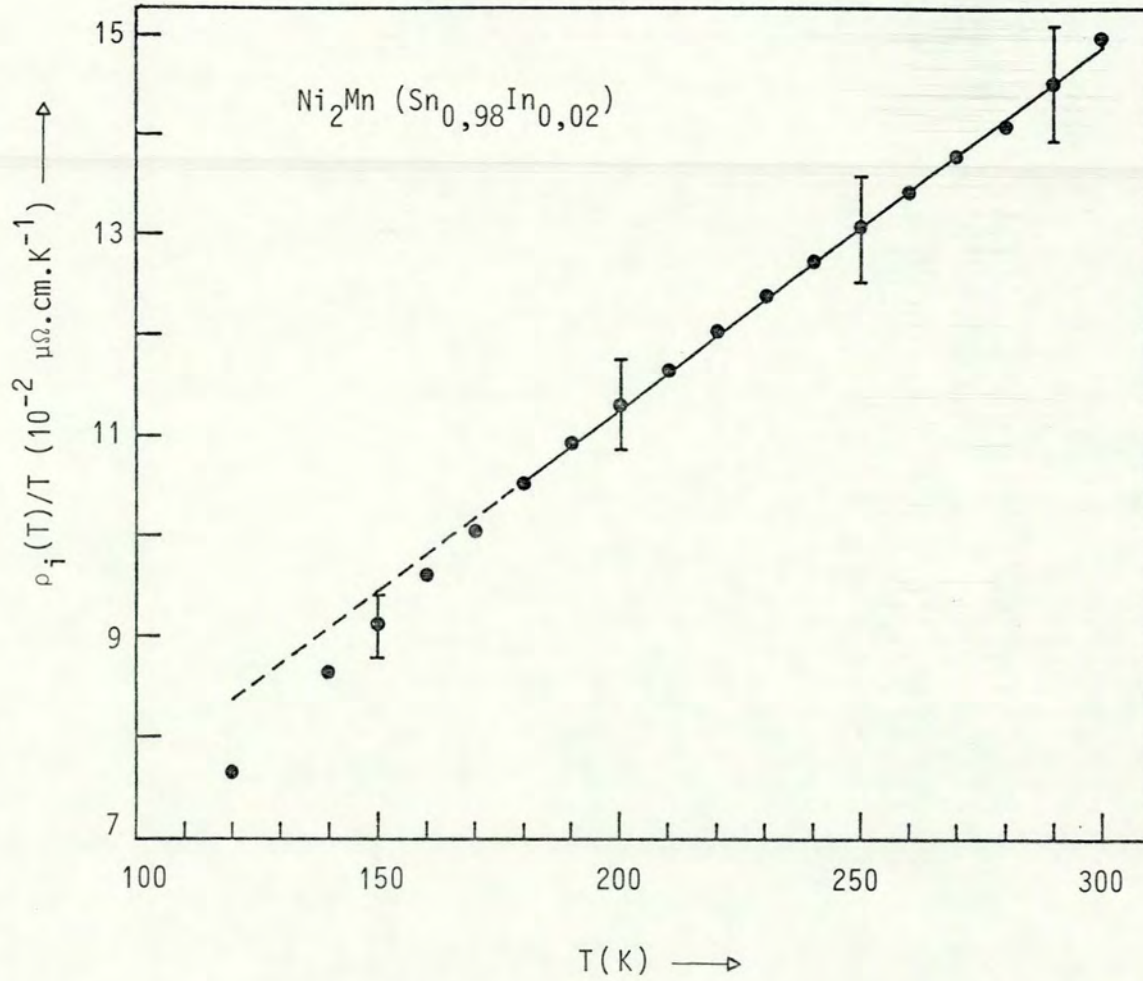


Figura A.8 - Valores de $\rho_i(T)/T$ para $\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{Sn}_{0,98}\text{In}_{0,02})$, (•) para $120 \leq T \leq 300$ K; descrição por mínimos quadrados, para $180 \leq T \leq 300$ K, (—).

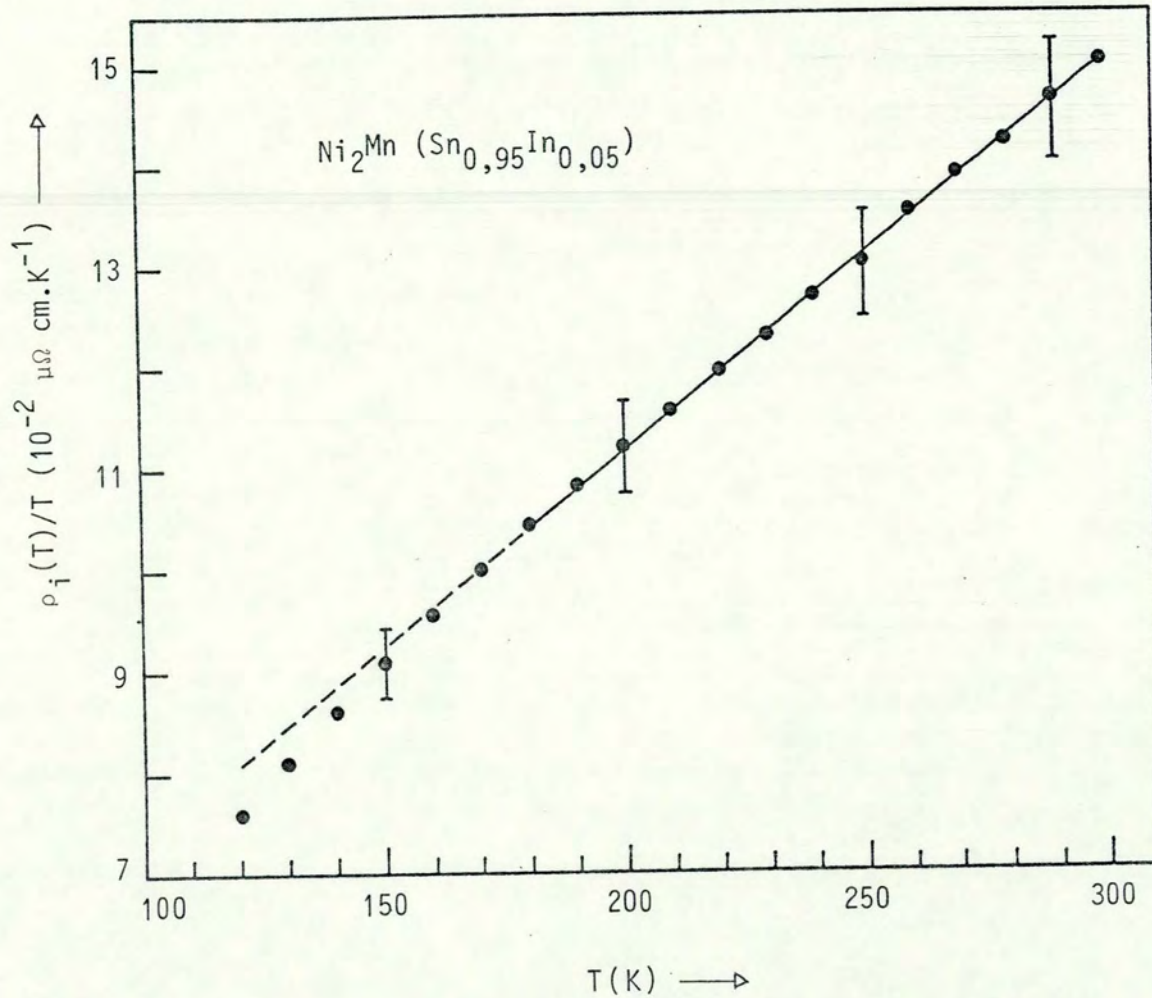


Figura A.9 - Valores de $\rho_i(T)/T$ para $\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{Sn}_{0,95}\text{In}_{0,05})$, (\bullet) para $120 \leq T \leq 300$ K; descrição por mínimos quadrados, para $180 \leq T \leq 300$ K, (—).

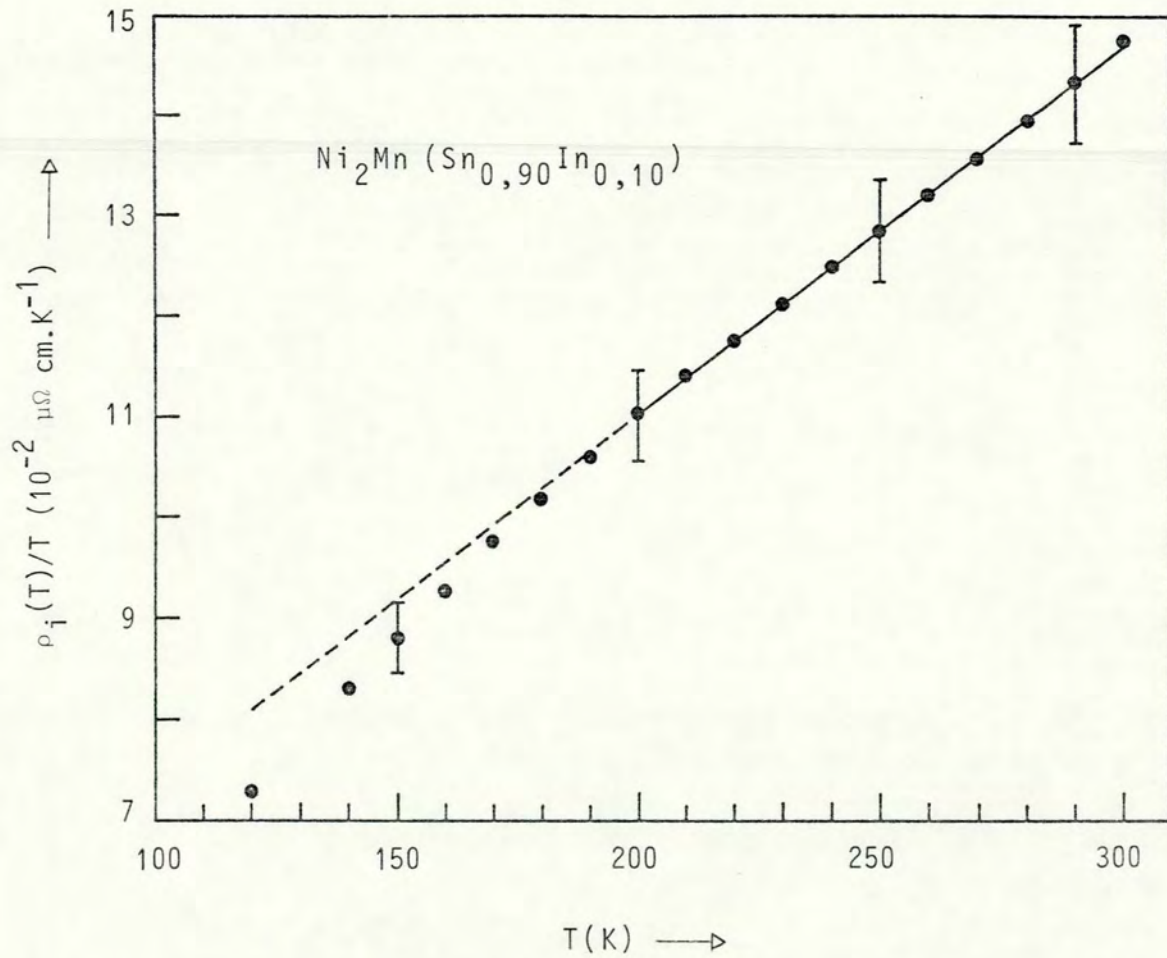


Figura A.10 - Valores de $\rho_i(T)/T$ para $\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{Sn}_{0,90}\text{In}_{0,10})$, (\bullet) para $120 \leq T \leq 300$ K; descrição por mínimos quadrados, para $200 \leq T \leq 300$ K, (—).

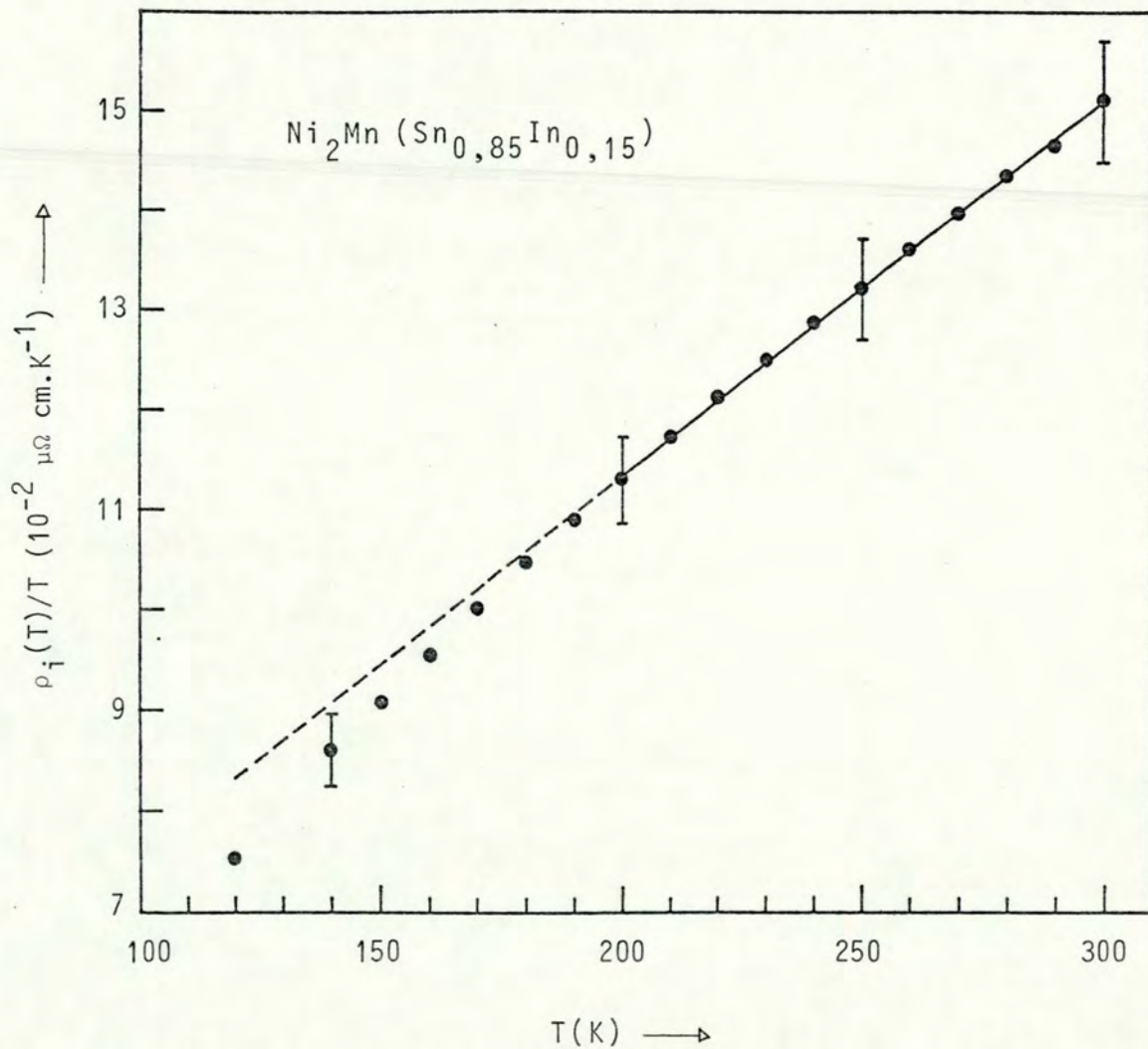


Figura A.11 - Valores de $\rho_i(T)/T$ para $\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{Sn}_{0,85}\text{In}_{0,15})$, (\bullet) para $120 \leq T \leq 300$ K; descrição por mínimos quadrados, para $200 \leq T \leq 300$ K, (—).

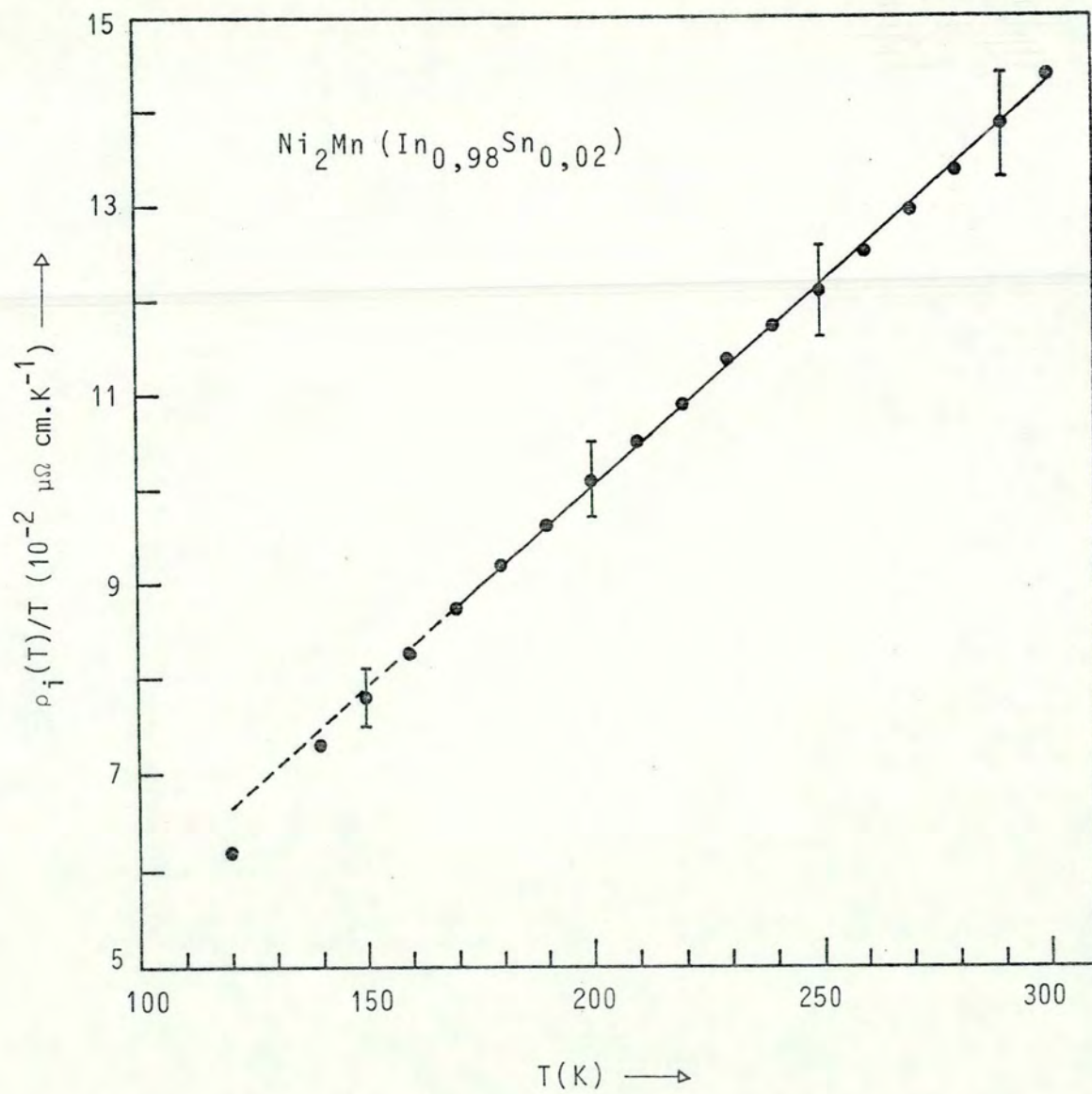


Figura A.12 - Valores de $\rho_i(T)/T$ para $\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{In}_{0,98}\text{Sn}_{0,02})$, (\bullet) para $120 \leq T \leq 300$ K; descrição por mínimos quadrados, para $170 \leq T \leq 300$ K, (—).

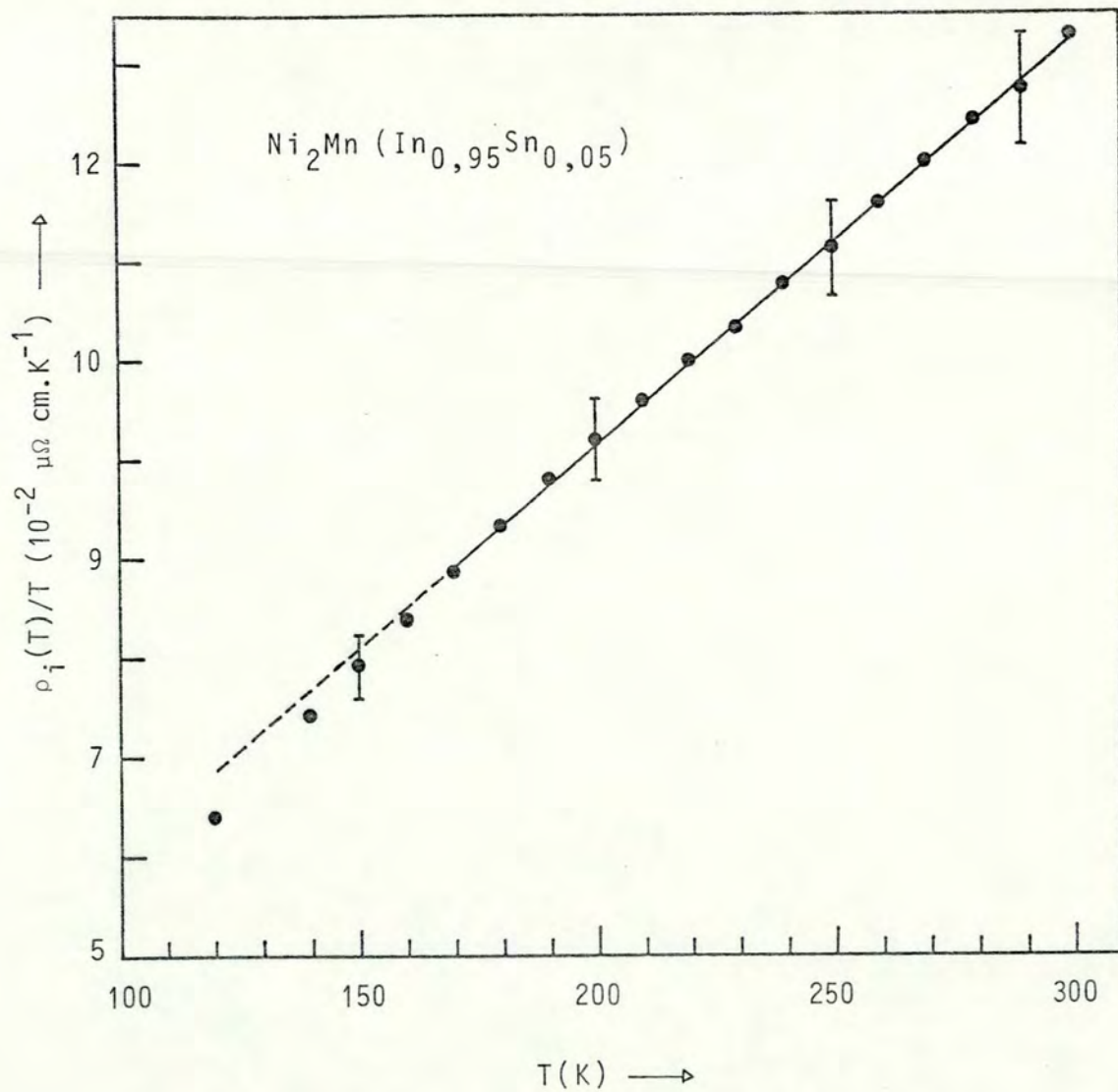


Figura A.13 - Valores de $\rho_i(T)/T$ para $\text{Ni}_2\text{Mn (In}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$, (\bullet) para $120 \leq T \leq 300$ K; descrição por mínimos quadrados, para $170 \leq T \leq 300$ K, (—).

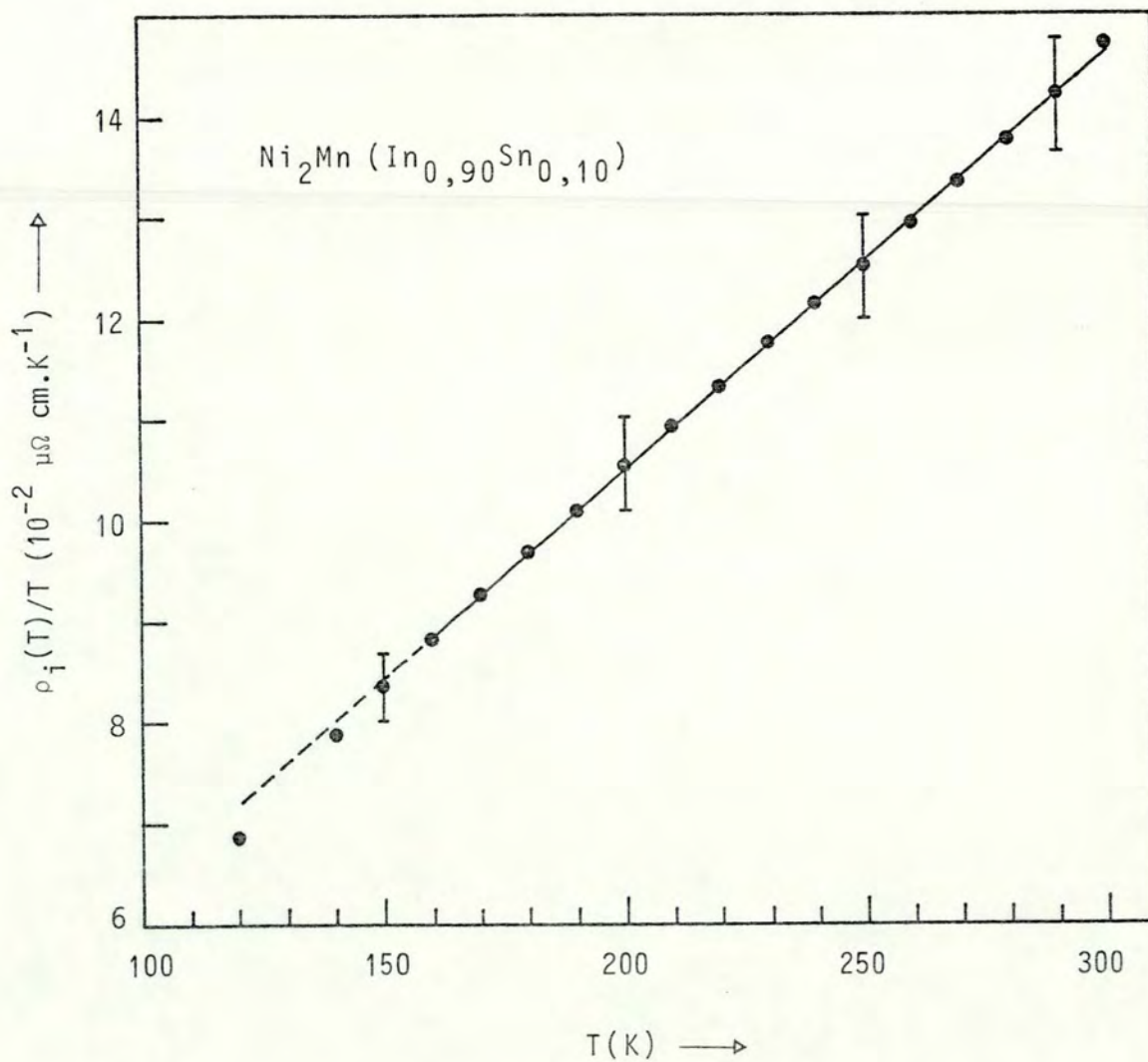


Figura A.14 - Valores de $\rho_i(T)/T$ para $\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{In}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$, (\bullet) para $120 \leq T \leq 300$ K; descrição por mínimos quadrados, para $160 \leq T \leq 300$ K.

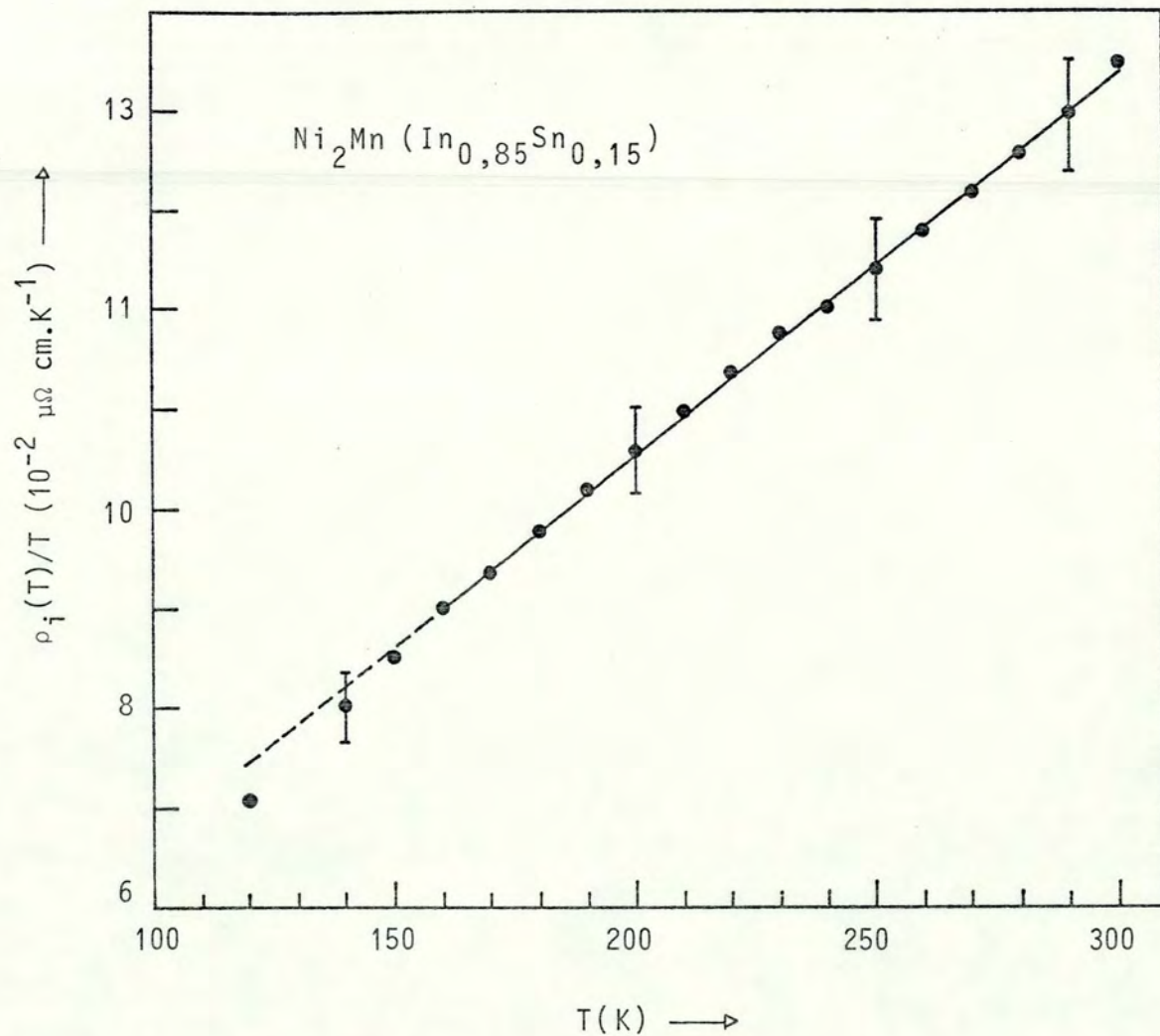


Figura A.15 - Valores de $\rho_i(T)/T$ para $\text{Ni}_2\text{Mn} (\text{In}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$, (\bullet) para $120 \leq T \leq 300$ K; descrição por mínimos quadrados, para $160 \leq T \leq 300$ K, (—).

APÊNDICE B

FATORES DE ERROS

As principais fontes de erro na determinação da resistividade elétrica são: imprecisão na medida da queda de tensão sobre a amostra, incerteza na medida e controle da temperatura e erro na determinação do fator geométrico.

Para a determinação do valor da queda de tensão sobre o corpo de prova foram feitas 5 medidas em cada temperatura estudada, cada medida correspondendo à média de uma leitura de tensão com corrente num sentido e de outra com corrente invertida, de modo a eliminar o efeito de tensões parasitas.

As flutuações na tensão, devidas principalmente a fenômenos termoelétricos, ocasionam, em baixas temperaturas ($T < 20$ K), um erro na medida da queda de tensão sobre a amostra de 0,04%. Em temperaturas intermediárias ($150 \leq T \leq 300$ K) este erro diminui para 0,01%.

O erro na medida da temperatura da amostra em baixas temperaturas é menor que 0,2%, ficando em temperaturas intermediárias em torno de 0,1%.

Devido ao tamanho reduzido das amostras ($15 \text{ mm} \times 2,5 \text{ mm} \times 2,5 \text{ mm}$, em média), o erro na determinação do fator geométrico é, sem dúvida alguma, a maior fonte de erro na determinação da resistividade elétrica, ficando em torno de 4%. Como o fator geométrico entra como uma constante multiplicativa na determinação da resistividade elétrica, a incerteza no seu valor acarretará um erro sistemático na determinação da resistividade elétrica.

B.1 - Tratamento dos Dados em Baixas Temperaturas

Pode-se ver a partir da definição da resistividade ideal $\rho_i(T)$:

$$\rho_i(T) = \rho(T) - \rho_0 \quad (B.1)$$

que o erro relativo desta quantidade aumenta à medida que $\rho(T)$ se aproxima de ρ_0 , ou seja, em baixas temperaturas.

Com o objetivo de minimizar os efeitos das flutuações em $\rho_i(T)$ no ajuste aT^n , foi feita uma regressão polinomial por mínimos quadrados dos dados experimentais, exemplificado na figura B.1. Os valores de $\rho(T)$ assim obtidos foram utilizados na determinação de $\rho_i(T)$ e no ajuste aT^n .

B.1.1 - Propagação de Erros na Determinação de n

a) Efeito da Indeterminação δ em ρ_0 :

Para estimar a influência do erro em ρ_0 na determinação do expoente n , tomemos dois pontos arbitrários de temperatura T_1 , T_2 e os respectivos valores das resistividades ideais ρ_{i1} e ρ_{i2} . O expoente n pode ser determinado de acordo com a expressão:

$$n = \frac{\log(\rho_{i1}/\rho_{i2})}{\log(T_1/T_2)} \quad (B.2)$$

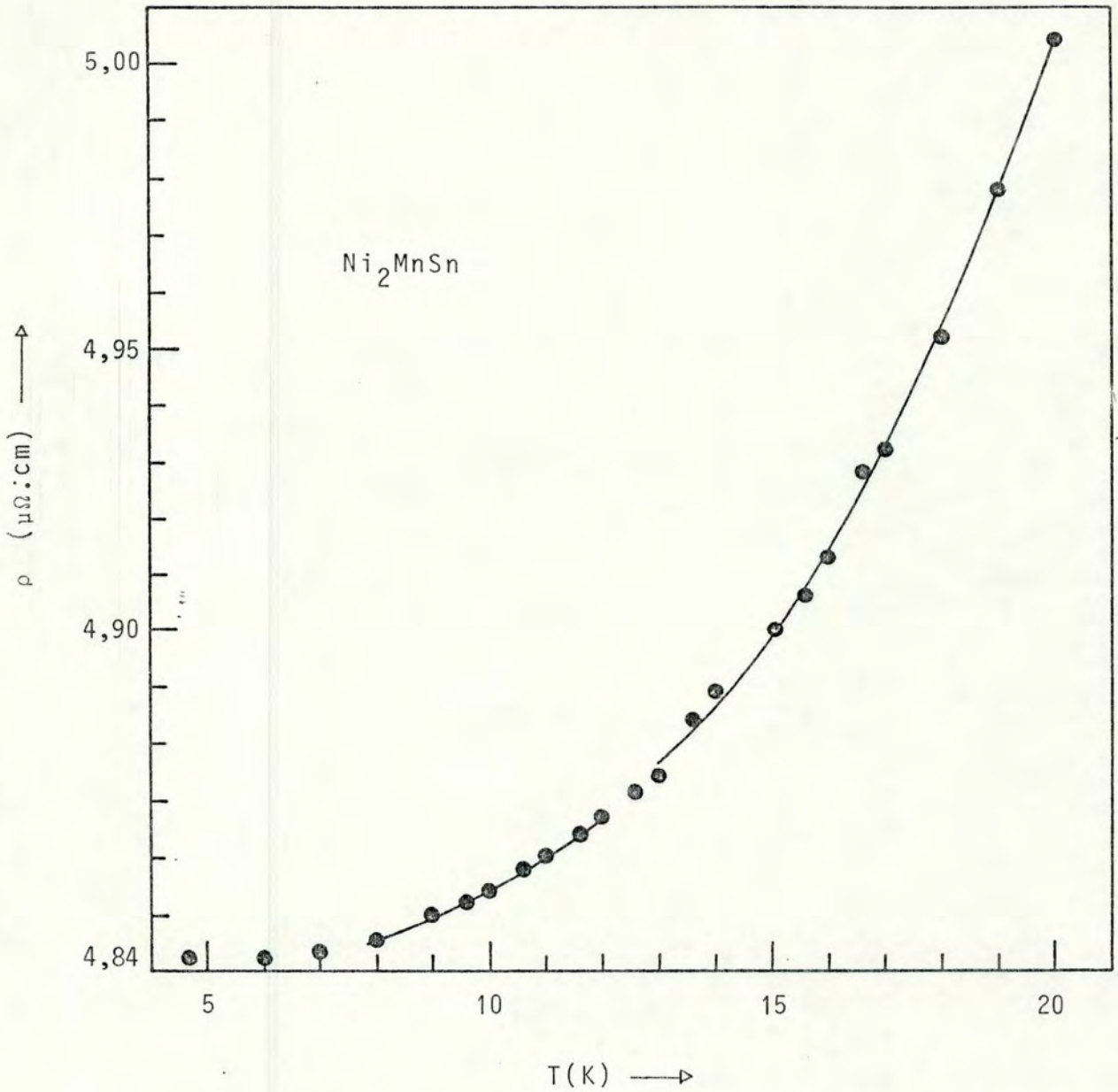


Figura B.1 - Exemplo do ajuste polinomial em baixas temperaturas.

Denominaremos de δ o erro na resistividade ideal devido à indeterminação na resistividade residual: $\rho_0 \pm \delta$; neste trabalho δ ficou em torno de $10^{-3} \mu\Omega\cdot\text{cm}$. O erro Δn será dado por:

$$\Delta n = \frac{\log\left(\frac{\rho_{i1}\rho_{i2} + \delta(\rho_{i1} - \rho_{i2})}{\rho_{i1}\rho_{i2}}\right)}{\log(T_1/T_2)} \quad (B.3)$$

Para exemplificar tomemos dois valores fictícios de resistividades ideais: $\rho_i(T = 8 \text{ K}) = 3,2768 \times 10^{-3} \mu\Omega.\text{cm}$ e $\rho_i(T = 10 \text{ K}) = 10 \times 10^{-3} \mu\Omega.\text{cm}$. Segundo (B.2) obtem-se $n = 5$ e, por (B.3) tem-se que para $\delta = +10^{-3} \mu\Omega.\text{cm}$, $\Delta n = 1,02$; $\Delta n/n \cong 20\%$, e para $\delta = -10^{-3} \mu\Omega.\text{cm}$, $\Delta n = -0,755$; $\Delta n/n \cong -15\%$.

b) Efeito da Imprecisão em G

Sendo $\rho_i = GR_i$ e n dado pela equação (B.2); $dn/dG = 0$, ou seja, a imprecisão em G não afeta o valor de n .

B.1.2 - Propagação de Erros na Determinação de a

Com um procedimento análogo ao utilizado na seção anterior podemos determinar uma expressão para o coeficiente a .

$$2 \log a = \log(\rho_{i1} - \rho_{i2}) - n \log(T_1 - T_2) \quad (B.4)$$

substituindo o valor de n , obtem-se

$$2 \log a = \log(\rho_{i1} - \rho_{i2}) - \frac{\log(T_1 - T_2)}{\log(T_1/T_2)} \log(\rho_{i1}/\rho_{i2}) \quad (B.5)$$

a) Efeito da Indeterminação δ em ρ_0

Considerando δ o erro na resistividade ideal devido à indeterminação em ρ_0 obtemos a seguinte expressão que relaciona a e a'

$$2 \log \frac{a'}{a} = \log \left[1 + \frac{\delta(\rho_{i1} - \rho_{i2})}{\rho_{i1}\rho_{i2}} \right] - \alpha \log \left[1 + \frac{\delta(\rho_{i1} - \rho_{i2})}{\rho_{i1}\rho_{i2}} \right] \quad (\text{B.6})$$

onde

$$\alpha = \frac{\log(T_1 T_2)}{\log(T_1/T_2)} \quad (\text{B.7})$$

e $a' - a = \Delta a$.

Para os dados numéricos considerados na seção anterior, obtemos

$$a' = 1,26 a ; \quad \frac{\Delta a}{a} = 26\%$$

donde se conclui ser a fortemente dependente de δ .

b) Efeito da Imprecisão em G

Substituindo $\rho_i = GR_i$ na equação (B.5) e diferenciando-a em relação a G , obtemos

$$2 \frac{da/dG}{a} = \frac{2}{G} \quad \therefore \quad \frac{da}{a} = \frac{dG}{G} \quad (\text{B.8})$$

ou seja, a imprecisão em G acarreta imprecisão idêntica em $a(4\%)$.

B.2 - Tratamento de Dados em Temperaturas Intermediárias

Na região de temperatura, entre 170 K e 300 K, foi feito um ajuste do polinômio $\rho_i(T) = AT + BT^2$ dos dados experimentais. Para estimar o erro nos coeficientes A e B, tomemos dois pontos quaisquer daquela faixa de temperatura com as respectivas resistividades associadas,

$$\rho_{i1} = GR_{i1} = AT_1 + BT_1^2 \quad (\text{B.9})$$

$$\rho_{i2} = GR_{i2} = AT_2 + BT_2^2 \quad (\text{B.10})$$

resolvendo o sistema de equações encontramos que

$$A = G \frac{R_{i1}T_2^2 - R_{i2}T_1^2}{T_1T_2(T_2 - T_1)} \quad (\text{B.11})$$

e

$$B = G \frac{R_{i1}T_1 - R_{i2}T_2}{T_1T_2(T_2 - T_1)} \quad (\text{B.12})$$

a) Efeito da Imprecisão em G

Derivando as equações (B.11) e (B.12) em relação a G, temos que:

$$dA = \frac{\rho_{i1} T_2^2 - \rho_{i2} T_1^2}{T_1 T_2 (T_2 - T_1)} \frac{dG}{G} = A \frac{dG}{G} \quad (\text{B.13})$$

e

$$dB = \frac{\rho_{i2} T_1^2 - \rho_{i1} T_2^2}{T_1 T_2 (T_2 - T_1)} \frac{dG}{G} = B \frac{dG}{G} \quad (\text{B.14})$$

donde concluímos que os erros em A e B são da mesma ordem de grandeza da imprecisão em G ou seja, 4%.

b) Efeito da Imprecisão δ em ρ_o

Os erros ΔA e ΔB devidos à imprecisão δ em ρ_o serão dados por

$$\Delta A = \beta \delta (T_2^2 - T_1^2) \quad (\text{B.15})$$

e

$$\Delta B = \beta \delta (T_1^2 - T_2^2) \quad (\text{B.16})$$

onde

$$\beta = \frac{1}{T_1 T_2 (T_2 - T_1)} \quad (\text{B.17})$$

Tomando valores típicos da resistividade nesta faixa de temperatura: $\rho_j(T = 170 \text{ K}) = 20 \mu\Omega.\text{cm}$ e $\rho_j(T = 300 \text{ K}) = 40 \mu\Omega.\text{cm}$ obtem-se:

$$\frac{\Delta A}{A} \sim \frac{\Delta B}{B} \sim 10^{-2}\%$$

Logo, erros em A e B devidos a δ são desprezíveis.

B.3 - Erro no Desvio de Regra de Matthiessen

Considerando que o maior erro em ρ_j é devido ao fator geométrico, de acordo com a definição de $\Delta\rho_j$ (eq. (IV.9)) temos que

$$\Delta\rho_j(T, c) \pm \delta(\Delta\rho_j) = (\rho_j(T, C) \pm \delta\rho_j) - (\rho_j(T, 0) \pm \delta\rho_j) \quad (\text{B.18})$$

$$(\text{B.18})$$

na pior hipótese:

$$\delta(\Delta\rho_j) \cong 2 \delta\rho_j \cong 0,08 \rho_j$$

Os desvios de regra observados neste trabalho são menores que $0,08 \rho_j$.

APÊNDICE C - VALORES DE RESISTIVIDADE

TABELA C.1 - Valores para as resistividades ideais (em $\mu\Omega.cm$) na sêrie $Ni_2Mn(Sn_{1-x}In_x)$ para $4,2 \leq T \leq 300$ K.

LIGA T(K)	x = 0	x = 0,02	x = 0,05	x = 0,10	x = 0,15	x = 0,85	x = 0,90	x = 0,95	x = 0,98	x = 1
4,2	0,000	0,000	0,000	0,004	0,004	—	0,001	—	—	0,005
10,0	0,012	0,013	0,016	0,015	0,009	—	0,025	—	—	0,028
15,0	0,058	0,053	0,061	0,064	0,066	—	0,082	—	—	0,079
20,0	0,162	0,147	0,152	0,151	0,155	—	0,161	—	—	0,154
25,0	0,297	—	—	0,271	0,268	0,322	0,274	0,194	0,239	0,260
30,0	0,478	0,471	0,452	0,428	0,436	0,481	0,408	0,305	0,362	0,387
40,0	0,958	0,894	0,916	0,882	0,912	0,893	0,780	0,508	0,720	0,725
50,0	1,575	1,573	1,511	1,441	1,480	1,436	1,287	0,871	1,189	1,198
100,0	6,698	6,246	6,394	6,112	6,115	5,997	5,757	5,286	5,002	5,266
120,0	9,490	8,852	9,089	8,704	9,042	8,455	8,240	7,678	7,431	7,770
140,0	12,508	11,762	12,035	11,649	12,007	11,206	11,057	10,399	10,221	10,644
160,0	15,805	14,912	15,265	14,824	15,246	14,382	14,126	13,405	13,211	13,811
180,0	19,296	18,392	18,735	18,284	18,793	17,592	17,461	16,747	16,506	17,205

TABELA C.1 - Continuação ,

LIGA T(K)	x = 0	x = 0,02	x = 0,05	x = 0,10	x = 0,15	x = 0,85	x = 0,90	x = 0,95	x = 0,98	x = 1
200,0	23,009	21,992	22,355	22,052	22,559	21,169	21,063	20,383	20,150	20,979
220,0	27,137	25,692	26,225	25,873	26,620	24,971	24,942	24,097	23,953	24,946
240,0	31,450	29,782	30,375	29,982	30,852	28,807	29,146	28,219	28,085	29,314
260,0	35,933	33,802	35,175	34,315	35,318	33,252	33,654	32,676	32,521	33,955
280,0	40,930	38,402	39,795	39,003	40,136	38,075	38,535	37,611	37,489	39,093
300,0	46,245	43,242	45,115	44,226	45,328	43,495	44,191	42,775	43,184	44,874

APÊNDICE D

A EXPANSÃO DE SOMMERFELD

A expansão \bar{e} é aplicada a integrais da forma

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon H(\varepsilon) f(\varepsilon) , \quad f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad (D.1)$$

onde $H(\varepsilon)$ vai a zero quando $\varepsilon \rightarrow -\infty$ e diverge não mais rapidamente que algumas potências de ε quando $\varepsilon \rightarrow +\infty$.

Se definirmos

$$K(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} H(\varepsilon') d\varepsilon' \quad (D.2)$$

tal que

$$H(\varepsilon) = \frac{dK(\varepsilon)}{d\varepsilon} \quad (D.3)$$

Integrando por partes

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = K(\varepsilon) f(\varepsilon) \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} K(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (D.4)$$

Obs.: O primeiro termo da expressão (D.4) se anula pelo fato de que $f(\epsilon)$ vai a zero em $+\infty$ mais rapidamente que $K(\epsilon)$, e em $-\infty$ $K(\epsilon)$ vai a zero enquanto $f(\epsilon)$ se tornar igual a unidade.

Assumindo que H é não singular e não varia rapidamente na vizinhança de $\epsilon = \mu$, é razoável expandir $K(\epsilon)$ em uma série de Taylor sobre o ponto $\epsilon = \mu$.

$$K(\epsilon) = K(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\epsilon - \mu)^n}{n!} \left[\frac{d^n K(\epsilon)}{d\epsilon^n} \right]_{\epsilon = \mu} \quad (D.5)$$

observando que:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon = 1 \quad (D.6)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon H(\epsilon) f(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\mu} H(\epsilon) d\epsilon + I \quad (D.7)$$

onde

$$I = \sum_{n=1}^{\infty} \int \frac{(\epsilon - \mu)^{2n}}{(2n)!} \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon \frac{d^{2n-1}}{d\epsilon^{2n-1}} H(\epsilon) \quad (D.8)$$

Fazendo a substituição de variável

$$\frac{(\epsilon - \mu)}{k_B T} = x, \quad d\epsilon = k_B T dx \quad (D.9)$$

$$I = \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx x^{2n}}{(2n)!} (k_B T)^{2n} \frac{1}{k_B T} \frac{d}{dx} \left(-\frac{1}{e^x + 1} \right) k_B T \frac{d^{2n-1}}{d\varepsilon^{2n-1}} H(\varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\mu} \quad (\text{D.10})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H(\boldsymbol{\varepsilon}) f(\boldsymbol{\varepsilon}) d\boldsymbol{\varepsilon} = \int_{-\infty}^{\mu} H(\varepsilon) d\varepsilon + \sum_{n=1}^{\infty} a_n (k_B T)^{2n} \frac{d^{2n-1}}{d\varepsilon^{2n-1}} H(\varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\mu} \quad (\text{D.11})$$

onde

$$a_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^{2n}}{(2n)!} \left[-\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{e^x + 1} \right) \right] dx \quad (\text{D.12})$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bradley, A.J. e Rodgers, J.W. Proc.R.Soc.London A 144, 340 (1934).
2. Potter, H.H. Proc.Phys.Soc. 41, 135 (1929).
3. Webster, P.J. Contemp.Phys. 10, 559 (1969).
4. Cullity, B.D. Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley, 1967.
5. Bacon, G. Neutron diffraction, Oxford University Press, 1962*.
6. Foner, S. Magnetism-Selected Topics, Gordon and Breach Science Publishers, N.Y. (1976).
7. Felcher, G.P., Cable, J.W. e Wilkinson, M.K. J.Phys.Chem. Solids, 24, 1663 (1963).
8. Webster, P.J. e Tebble, R.S. Phil.Mag. 16, 347 (1967).
9. Webster, P.J. Phys.Chem.Solids 32, 1221 (1971).
10. Halpern, O. e Johnson, M.H. Phys.Rev. 59, 960 (1939).
11. Uhl, E.J. Solid St.Chem. 43, 354 (1982).
12. Hames, F.A. J.Appl.Phys. 31, 370 (1960).
13. Terada, M. e Fujita, Y. J.Phys.Soc.Japan 36, 620 (1974).
14. Soltys, J., Van Laar, B. e Maniawski, F. Phys.Stat.Solidi (a) 25, K43 (1973).
15. Kimura, R., Ohoyama, T. e Endo, K. J.Phys.Soc.Japan 16, 1266 (1961).

*Textos de consultas utilizados na elaboração do capítulo I.

16. Ohoyama, T., Webster, P.J. e Tebble, R.S. Brit.J.Appl.Phys. J.Phys.D 1, 951 (1968).
17. Gras, J.M., Chevereau, D. e Dubois, B. C.R.Hebd,Seances Acad.Sci. C 276, 483 (1973).
18. Chevereau, D., Gras, J.M. e Dubois, B. C.R.Hebd.Seances Acad.Sci. C 276, 643 (1973).
19. Kunzler, J.V. Tese de Doutorado, Instituto de Física da UFRGS (1980).
20. Grandi, T.A. Tese de Mestrado, Instituto de Física da UFRGS (1978).
21. Schreiner, W.H. Tese de Doutorado, Instituto de Física da UFRGS (1982).
22. Caroli, B. e Blandin, A. J.Phys.Chem.Solids 27, 503 (1966).
23. Stearns, M.B. Physics Today 34, April (1978).
24. Noda, Y. e Ishikawa, Y. J.Phys.Soc.Japan 40, 690 (1976).
25. Shinohara, T. J.Phys.Soc.Japan 28, 313 (1970).
26. Leiper, W., Geldart, J.W. e Pothier, P.J. Phys.Rev.B 3, 1637 (1971).
27. Campbell, C.C.M. e Stager, C.V. Can.J.Phys. 54, 2197 (1976).
28. Stager, C.V. e Campbell, C.C.M. Can.J.Phys. 56, 674 (1978).
29. Geldart, D.J.W., Campbell, C.C.M., Pothier, P.J. e Leiper, W. Can.J.Phys. 50, 206 (1972).
30. Sobczak, R. J.Mag.Mag.Mat. 24, 325 (1981).
31. McAlister, S.P., Shiozaki, I., Hurd, C.M. e Stager, C.V. J.Phys.F: Metal Phys. 11, 2129 (1981).
32. Ogiba, F. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da UFRGS (1980).

33. Ishida, S., Asato, H., Iwashima, E., Kubo, Y. e Ishida, J.
J.Phys.F: Metal Phys. 11, 1035 (1981).
34. Ishida, S., Ishida, J., Asano, S. e Yamashita, J. J.Phys.
Soc.Japan 45, 1239 (1978).
35. Soltys, J., Van Laar, B. e Maniawski, F. Phys.Stat.Sol.(a)
25, K43 (1974).
36. Soltys, J. Phys.Stat.Sol. (a) 41, K51 (1977).
37. Chambers, R.G. Proc.Phys.Sol. (London) 81, 877 (1963).
38. Nordheim, L. Ann.Phys.(5) 9, 607 (1931).
39. Ziman, J.M. Elétrons and Phonons. Oxford, Clarendon Press,
(1972)*.
40. Wilson, A.H. Proc.R.Soc. (London) A 167, 580 (1938).
41. Baber, W.G. Proc.R.Soc. (London) A 158, 383 (1937).
42. Kasuya, T. Progr.Theor.Phys. 16, 58 (1956).
43. Coles, B.R. Adv.Phys. 7, 40 (1958).
44. Kasuya, T. Progr.Theor.Phys. 22, 227 (1959).
45. Mannari, I. Progr.Theor.Phys. 22, 335 (1959).
46. Goodings, D.A. Phys.Rev. 132, 542 (1963).
47. Bass, J. Adv.Phys. 21, 431 (1972).
48. Blatt, J.F., Schroeder, A.P., Foiles, C.L. e Greig, D.
Thermoelectric Power of Metals. Plenum Press, New York
(1976)*.
49. Taylor, A. e Sinclair, H.B., Proc.Phys.Soc. 57, 126 (1945).
50. Ashcroft, N.W. e Mermin, N.D., Solid State Physics, Saunders
College, Philadelphia (1976)*.

*Textos de consulta utilizados na elaboração dos capítulos II e III.

51. Meaden, G.T. Electrical resistance of metals, Heywood Books, London (1966)*.
52. Ziman, J.M. Principles of the Theory of Solids, Cambridge, Univ.Press (1972)*.
53. Nelson, J.B. e Riley, D.P. Proc.Phys.Soc., 57, 160 (1945).
54. Efazani, M., De Marco, M., Jha, S., Julian, G.M. e Blue, J. W. J.Appl.Phys. 52, 2043 (1981).
55. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons (1976).
56. Kunzler, J.V., Grandi, T.A., Schreiner, W.H., Pureur, P. e Brandão, D.E. J.Phys.Chem.Solids, 40, 427 (1979).
57. Schreiner, W.H., Pureur, P. e Brandão, D.E. Phys.Stat.Sol. (a) 58, K137 (1980).
58. Kunzler, J.V., Grandi, T.A., Schreiner, W.H., Pureur, P. e Brandão, D.E. J.Phys.Chem.Solids, 41, 1023 (1980).
59. Pureur, P. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da UFRGS (1978).
60. Schreiner, W.H., Brandão, D.E., Ogiba, F. e Kunzler, J.V. J.Phys.Chem.Solids, 43, 777 (1982).

*Textos de consulta utilizados na elaboração dos capítulos II e III.