

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Sistemáticas na Resistividade Elétrica
de Ligas de Heusler

Wido H. Schreiner

Tese realizada sob a orientação do
Dr. Delmar E. Brandão, apresentada
ao Instituto de Física da UFRGS em
preenchimento parcial dos requisi-
tos para obtenção do título de Dou-
tor em Ciências.

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

Porto Alegre
1982

UFRGS
Instituto de Física
Biblioteca

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Delmar E. Brandão pela orientação.

Aos Profs. Cylon E.T. Gonçalves da Silva, Adalberto Vasquez, Fernando C. Zawislak e Eustáquio Galvão da Silva pelas proveitosas discussões e por terem aceito fazer parte da banca examinadora desta tese.

Aos membros do Grupo de Resistividade: Paulo Pureur, Julio Kunzler, Fernando Ogiba, Gilberto Fraga, Tarciso A. Grandi, João Edgar Schmidt e Mário N. Baibich pelas muitas sugestões e pela ajuda direta.

Ao Prof. John Rogers e seu Grupo de Física Aplicada pelo apoio nas medidas de ESCA.

Ao técnico do IFUFRGS: Joel, Eri, Bello, Nilo, Iraí, Roberto e Otelo pela assistência na parte experimental.

Ao Lourenço Guimarães pelo hélio líquido.

À Zuleika pela ajuda na bibliografia.

À Ivone pela datilografia dos artigos.

À Sheila e seu pessoal pelo excelente desempenho administrativo nos vários assuntos concernentes e periféricos a esta tese.

Ao Sr. Cleto Tartarelli pelos desenhos.

À Maria Cecilia por ter decifrado os hieróglifos, transformando-os em uma tese legível.

À Ana e ao Waldomiro pelo trabalho de reprodução.

À Direção do IFUFRGS.

A todos que contribuíram.

Nossos agradecimentos.

RESUMO

Discute-se os resultados experimentais de resistividade elétrica de ligas de Heusler, B2 e C1b. Obtêm-se sistemáticas comuns às várias ligas em temperaturas altas e intermediárias e faz-se a sua interpretação. Evidencia-se o surgimento de um espalhamento magnético somente acima de 20 K em algumas ligas, enquanto que outras ligas apresentam resistividades em baixas temperaturas que ainda fogem à interpretação precisa. Pela primeira vez são apresentados resultados de ESCA em ligas de Heusler.

ABSTRACT

Experimental electrical resistivity results in Heusler, B2 and C1b alloys are discussed. The systematics common to the various alloys can be explained in the intermediate and high temperature range. Some alloys show magnetic scattering only above 20 K, while other alloys still present interpretation difficulties in the low temperature range. ESCA results are presented for the first time in Heusler alloys.

TABELA DE CONTEÚDOS

I - INTRODUÇÃO	1
II - TRANSPORTE: A EQUAÇÃO DE BOLTZMANN	3
II.1 - Introdução	3
II.2 - A Equação de Boltzmann	4
II.3 - A Resistividade Elétrica na Aproximação do Tempo de Relaxação	11
III - PROCESSOS DE ESPALHAMENTO	13
III.1 - Espalhamento Elétron-Impureza	13
III.2 - Espalhamento Elétron-Elétron	15
III.3 - Espalhamento Elétron-Fônon	19
III.4 - Espalhamento Elétron-Desordem de Spin	28
III.5 - Espalhamento Elétron-Paramagnon	39
III.6 - Espalhamento Eletrônico por Átomos em Configurações Quase Degeneradas	42
III.7 - Sinopse	43
IV - AS LIGAS DE HEUSLER	45
V - RESULTADOS DE RESISTIVIDADE E ESCA EM LIGAS DE HEUSLER	53
V.1 - Resultados Anteriores	53
V.2 - As Ligas que Compõe este Trabalho	57
V.3 - Resultados de ESCA	78
VI - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	86
VII - FUTUROLOGIA	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
APÊNDICES	105

TABELA DE FIGURAS

Figura IV.1 - A estrutura Heusler $L2_1$.	45
Figura IV.2 - Bandas de energia para os spins majoritários da liga Cu_2MnAl .	50
Figura IV.3 - Curvas de densidade de estados para o Cu_2MnAl .	51
Figura V.1 - Resistividade do Cu_2MnAl .	54
Figura V.2 - Resistividade ideal do Cu_2MnAl .	55
Figura V.3 - Comparação entre dados experimentais de Cu_2NiSn com a lei universal Bloch-Grüneisen. Dados de três amostras.	61
Figura V.4 - Resistividade ideal do Pd_2MnSn .	62
Figura V.5 - Resistividade ideal do Pd_2MnSb .	64
Figura V.6 - Resistividade ideal do Pd_2MnIn (SC).	66
Figura V.7 - $\frac{d\rho}{dT}$ ao redor de T_N para Pd_2MnIn e Pd_2MnAl .	67
Figura V.8 - Resistividade ideal do Pd_2MnAl .	68
Figura V.9 - Resistividade em baixa temperatura do Cu_2MnIn .	69
Figura V.10 - Resistividade ideal do $CuMnSb$ em comparação a outros elementos e ligas.	70
Figura V.11 - Resistividade ideal do $PdMnSb$.	71
Figura V.12 - Resistividade ideal do $NiMnSb$.	74
Figura V.13 - Resistividade ideal das ligas Ni_2MnZn .	75
Figura V.14 - Resistividade das ligas de Heusler.	76
Figura V.15 - Situação energética dos elétrons fotoemitidos.	81
Figura V.16 - Espectro da banda de valência do Pd puro e do Pd_2MnSn .	82
Figura V.17 - As linhas 3d no espectro ESCA do Pd e do Pd_2MnSn .	84

Figura VI.1 - Comparação entre as resistividades devidas a espalhamento elétron-fônon de diversas ligas de Heusler em alta temperatura.	89
Figura VI.2 - ρ_{spd} contra $S(S+1)$ das ligas de Heusler estudadas.	91
Figura VI.3 - Resistividade magnética reduzida contra temperatura reduzida de ligas de Heusler.	93
Figura VI.4 - Superposição dos resultados para Cu_2NiSn , Cu_2MnAl e Cu_2NiSn .	95
Figura VI.5 - Diferença das resistividades ideais das ligas T^5 dividida pelo quadrado da temperatura absoluta em função da temperatura.	96

TABELAS

Tabela V.1 - Detalhes de fabricação das ligas.	59
Tabela V.2 - Parâmetros importantes nas ligas de Heusler.	77
Tabela VI.1 - Resistividades fônicas e magnéticas de oito ligas de Heusler.	88

I - INTRODUÇÃO

É intenção deste trabalho oferecer pela primeira vez uma visão integrada e compreensiva de ligas de Heusler do ponto de vista da resistividade. A tese foi montada não pelo método usual no Brasil que é o de elaborar pesquisa original e torná-la pública no momento da defesa, mas sim, no estilo (p.ex.) frances, que é o de publicar primeiramente as partes em revistas de renome internacional, indo, após, juntar estas partes de forma compreensiva para fins de defesa. Assim sendo, o leitor encontrará como parte principal deste trabalho seis apêndices que compõe o cerne da tese. Muitas vezes, ao decorrer da leitura, será dada referência a estes apêndices para aclarar algum detalhe. Foi possível, desta forma, manter a extensão deste trabalho relativamente curta.

Iniciamos com um capítulo acadêmico de transporte eletrônico, onde introduzimos o leitor à linguagem usualmente empregada. No capítulo III particularizamos os diversos mecanismos de espalhamento eletrônico e suas influências sobre a resistividade. Este capítulo é importante para quem quiser entender os resultados experimentais.

No capítulo IV realizamos uma revisão não muito extensa, mas, assim pensamos, compreensiva das ligas de Heusler em geral, preparando o leitor para o capítulo V, onde os resultados de resistividade e ESCA são apresentados.

A visão daquilo obtível pelos dados e das dúvidas ainda existentes é dada no capítulo VI. Verá o leitor que muito

pode ser feito em Estado Sólido somente com o emprego de uma técnica experimental.

No capítulo VII exercitamos o esporte da futurologia, mostrando até onde chegamos e quais os possíveis caminhos a serem encetados e trilhados daqui para frente.

II - TRANSPORTE: A EQUAÇÃO DE BOLTZMANN

II.1 - Introdução

A resistividade elétrica de um sólido tem ao mesmo tempo um comportamento simples e complexo. Simples, primeiramente, porque é facilmente medida com aparelhagem sem sofisticação e porque se sabe que são os elétrons os responsáveis pelo transporte de carga elétrica. Complexa, porque o transporte das cargas é inúmeras vezes interrompido por mecanismos espalhadores que podem ser de natureza das mais diversas, e, que na maioria das vezes aparecem em conjunto, e, como a resistividade elétrica é extremamente sensível a todos, torna-se especialmente difícil a sua separação experimental como também a sua previsão de comportamento ou interpretação teórica. A riqueza enorme de informações obtível de medidas de resistividade elétrica é dificilmente superável por outras técnicas em Estado Sólido.

Encontramo-nos, portanto, perante portadores perfeitamente conhecidos, acelerados pelo campo elétrico ou gradiente de temperaturas ou ainda campo magnético, sendo espalhados por um sem número de possíveis espalhadores. Se adotarmos o modelo semiclássico, que trata os elétrons dentro do cristal sólido como partículas de velocidade e momentum facilmente calculáveis, estamos perante um problema de estatística de equilíbrio dinâmico, solucionável, ao menos formalmente, pela equação de Boltzmann.

Nas últimas décadas tem-se realizado notáveis esfor-

ços no sentido de resolver o problema do transporte eletrônico de um ponto de vista microscópico, tratando o sistema do sólido de maneira quantum-mecânica. Tais esforços, até hoje, sempre confirmaram os resultados obtidos mais diretamente pela equação de Boltzmann que agora introduziremos.

II.2 - A Equação de Boltzmann

Partimos do modelo semi-clássico onde se assume que elétrons no sólido se comportam como partículas. Neste modelo a velocidade do elétron é obtida através de:

$$\vec{v}_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k}) , \quad (\text{II.1})$$

e onde a equação de movimento é a Newtoniana:

$$\hbar \dot{\vec{k}} = \vec{F} , \quad (\text{II.2})$$

onde \vec{F} é a força que atua sobre o elétron. Esta força pode ser consequência da aplicação de campo ou gradientes térmicos ao sólido. Assume-se as $\epsilon(\vec{k})$ da equação (II.1) conhecidas a partir de cálculos de banda.

Escolhemos agora uma descrição estatística deste gás de elétrons semi-clássico por meio de uma função distribuição $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$, definida de tal forma que o número de elétrons num da do volume hexadimensional $d\vec{k} d\vec{r}$ no tempo t será:

$$\frac{1}{4\pi^3} f(\vec{k}, \vec{r}, t) d\vec{k} d\vec{r} .$$

No caso de equilíbrio, isto é, sem aplicação de "forças" a função distribuição eletrônica não mais dependerá explicitamente de \vec{k} , assim se reduzindo à distribuição $f_0(\epsilon)$ de Fermi:

$$f_0(\epsilon) = \left[e^{\frac{(\epsilon(\vec{k}) - \mu)}{k_B T}} + 1 \right]^{-1} . \quad (\text{II.3})$$

Se conhecessemos $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$ completamente não mais teríamos nenhum problema a resolver e o transporte eletrônico estaria solucionado. Por exemplo, a densidade de corrente em \vec{r} e t seria imediatamente calculada pela integral:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{-e}{4\pi^3} \int \vec{v}_{\vec{k}} f(\vec{k}, \vec{r}, t) d\vec{k} .$$

Como não conhecemos $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$ ao menos podemos nos dedicar ao seu comportamento em forma geral. De acordo com o teorema de Liouville, que afirma que a função distribuição se move no espaço hexadimensional como um fluido incompressível, temos:

$$\frac{d f(\vec{k}, \vec{r}, t)}{dt} = 0 , \quad (\text{II.4})$$

onde $\frac{d}{dt}$ significa o operador derivada total. Explicitando a II.4 vem:

$$\frac{\partial f(\vec{k}, \vec{r}, t)}{\partial t} + \dot{\vec{k}} \cdot \nabla_{\vec{k}} f(\vec{k}, \vec{r}, t) + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{k}, \vec{r}, t) - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{colisões}} = 0 , \quad (\text{II.5})$$

onde tomamos em conta todas as possíveis fontes de variação de $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$, isto é, variação temporal explícita, variação em \vec{k} e em \vec{r} , e, variação devido às colisões dos elétrons. Resumindo e simplificando para o caso de forças independentes do tempo, caímos no estado estacionário, estado que não deve ser confundido com estado de equilíbrio:

$$\vec{k} \cdot \nabla_{\vec{k}} f(\vec{k}, \vec{r}) + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{k}, \vec{r}) - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{colisões}} = 0. \quad (\text{II.6})$$

Esta equação é conhecida como a equação de Boltzmann. Ela nos diz que no estado estacionário em qualquer \vec{r} , para qualquer \vec{k} a variação total de $f(\vec{k}, \vec{r})$ é nula.

O aspecto inocente da equação diferencial (II.6) é apenas aparente. As suas dificuldades se evidenciam quando consideramos melhor o termo das colisões. Introduzimos a probabilidade de espalhamento por unidade de tempo que o elétron seja espalhado de \vec{k} para \vec{k}' , $\sigma(\vec{k}, \vec{k}')$. Assumimos que o espalhamento em questão independe da particular localização do processo, nem que os campos aplicados alteram esta probabilidade. Não conhecemos $\sigma(\vec{k}, \vec{k}')$. Veremos mais tarde como obtemos alguma informação sobre a mesma. Introduzida esta probabilidade podemos escrever o termo de colisão como segue:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{colisões}} = \int \left\{ \sigma(\vec{k}', \vec{k}) f(\vec{k}') [1 - f(\vec{k})] - \sigma(\vec{k}, \vec{k}') f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k}')] \right\} \frac{d\vec{k}'}{4\pi^3} \quad (\text{II.7})$$

isto é, somamos sobre todos os possíveis eventos, tomando cuidado porém, que estamos lidando com elétrons que obedecem ao prin

princípio de Pauli e simplesmente não podem ser espalhados para estados já ocupados por outros elétrons.

Em equilíbrio, quando $f(\vec{k}, \vec{r}) = f_0(\epsilon)$, devemos ter:

$$\sigma(\vec{k}', \vec{k}) f_0(\epsilon') [1 - f_0(\epsilon)] = \sigma(\vec{k}, \vec{k}') f_0(\epsilon) [1 - f_0(\epsilon')] . \quad (\text{II.8})$$

Assumindo ainda a reversibilidade $\sigma(\vec{k}, \vec{k}') = \sigma(\vec{k}', \vec{k})$, o termo de colisão fica:

(II.9)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = \int \sigma(\vec{k}, \vec{k}') f_0(\epsilon) [1 - f_0(\epsilon')] \left\{ \frac{f(\vec{k}') [1 - f(\vec{k})]}{f_0(\epsilon') [1 - f_0(\epsilon)]} - \frac{f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k}')] }{f_0(\epsilon) [1 - f_0(\epsilon')]} \right\} \frac{d\vec{k}'}{4\pi^3}$$

Inserindo agora a (II.9) na (II.6), observamos que estamos lidando com uma equação íntegro-diferencial bastante complexa.

O que normalmente é feito neste ponto é a linearização da equação de Boltzmann. Assume-se campos ou gradientes suficientemente pequenos de forma que a $f(\vec{k}, \vec{r})$ pode ser expandida em torno do seu valor de equilíbrio $f_0(\epsilon)$ até 1ª ordem:

$$f(\vec{k}, \vec{r}) \equiv f_0(\epsilon) + f_1(\vec{k}, \vec{r}) , \quad (\text{II.10})$$

onde f_1 é linear em \vec{E} , \vec{H} ou ∇T . Usando esta expansão e escrevendo a função f_1 , o afastamento de equilíbrio, na forma:

$$f_1(\vec{k}, \vec{r}) = -\phi(\vec{k}, \vec{r}) \frac{\partial f_0(\epsilon)}{\partial \epsilon} , \quad (\text{II.11})$$

após alguma álgebra chega-se a equação seguinte:

$$\begin{aligned} \dot{\vec{k}} \cdot \nabla_{\vec{k}} f(\vec{k}, \vec{r}) + \dot{\vec{v}} \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{k}, \vec{r}) &= \\ &= \frac{1}{k_B T} \int \sigma(\vec{k}, \vec{k}') f_0(\epsilon) [1 - f_0(\epsilon')] [\phi(\vec{k}') - \phi(\vec{k})] \frac{d\vec{k}'}{4\pi^3}, \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

onde lembramos que:

$$\frac{-\partial f_0(\epsilon)}{\partial \epsilon} = \frac{f_0(\epsilon) [1 - f_0(\epsilon)]}{k_B T} \quad (\text{II.13})$$

A equação (II.12) é conhecida como a equação de Bloch e o lado direito dela é chamado de integral de colisão. Trabalhando o lado esquerdo da equação (II.12) usando (II.10) e (II.11) obtêm-se:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) \dot{\vec{v}}(\vec{k}) \cdot \left\{ + [\epsilon(\vec{k}) - \mu] \nabla \ln T + e \left(\vec{E} + \frac{1}{e} \nabla \mu \right) \right\} - \frac{e}{\hbar c} [\dot{\vec{v}}(\vec{k}) \times \vec{H}] \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{k}} &= \\ &= \frac{1}{k_B T} \int \sigma(\vec{k}, \vec{k}') f_0(\epsilon) [1 - f_0(\epsilon')] [\phi(\vec{k}') - \phi(\vec{k})] \frac{d\vec{k}'}{4\pi^3}. \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

Soluções para esta equação ainda são difíceis de obter. O método mais potente e elegante para obter soluções é o variacional de Kohler. Neste, uma função tentativa é utilizada e o resultado otimizado autoconsistentemente. O método tem a vantagem de ser justificável de um ponto de vista termodinâmico. Sua descrição é encontrável em vários livros texto relevantes [1,2].

O atalho mais rápido, porém, que pode ser feito com a equação de Bloch para se chegar a uma boa informação sobre a sua solução é a aproximação do tempo de relaxação $\tau(\vec{k})$. Nesta aproximação escreve-se:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = - \frac{f_1(\vec{k}, \vec{r})}{\tau(\vec{k})}. \quad (\text{II.15})$$

O significado de $\tau(\vec{k})$ é o de uma constante de tempo que rege a aproximação de $f(k,r)$ para $f_0(\epsilon)$ quando cessam campos ou gradientes perturbadores. Esta aproximação é introduzida à força em analogia com outros processos de relaxação que assim se comportam. Usando esta aproximação na (II.14), por exemplo, vem:

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})} = \int \left[1 - \frac{\phi(\vec{k}')}{\phi(\vec{k})} \right] \left[\frac{1 - f_0(\epsilon')}{1 - f_0(\epsilon)} \right] \sigma(\vec{k}, \vec{k}') \frac{d\vec{k}'}{4\pi^3} . \quad (\text{II.16})$$

Esta é uma expressão geral para $\tau(\vec{k})$, mas que nos fornece um tempo de relaxação de significado físico somente se ele é independente do tipo e da força perturbadora aplicada ao sólido que inicialmente causa a saída do equilíbrio.

A equação para o tempo de relaxação simplifica um pouco para o caso de espalhamento elástico:

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})} = \int \left[1 - \frac{\phi(\vec{k}')}{\phi(\vec{k})} \right] \sigma(\vec{k}, \vec{k}') \frac{d\vec{k}'}{4\pi^3} . \quad (\text{II.17})$$

Ainda no caso elástico a probabilidade $\sigma(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}'$ pode ser reescrita na forma:

$$\sigma(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' = \delta(\epsilon - \epsilon') Q(\vec{k}, \vec{k}') d\Omega' d\epsilon , \quad (\text{II.18})$$

onde $Q(\vec{k}, \vec{k}')$ é a probabilidade de transição \vec{k}, \vec{k}' , porém garantindo que $\epsilon(\vec{k}') = \epsilon(\vec{k})$, isto é, uma probabilidade de transição elástica. Se agora para o caso mais simples a superfície de Fermi é esférica com todos os \vec{k} 's de mesmo módulo teremos:

$$Q(\vec{k}, \vec{k}') = Q(k, \theta) \quad (\text{II.19})$$

onde θ é simplesmente o ângulo formado pelos vetores \vec{k} e \vec{k}' . Neste caso simples é possível mostrar que a equação (II.17) passará a ser escrita na forma:

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})} = \int (1 - \cos\theta) Q(k, \theta) d\Omega' . \quad (\text{II.20})$$

$Q(k, \theta) d\Omega'$ define uma probabilidade de transição diferencial, que é a probabilidade que uma partícula de momentum $\hbar\vec{k}$ seja espalhada por um ângulo θ para dentro de um ângulo sólido $d\Omega'$. Neste caso o tempo de relaxação será inversamente proporcional à integral da probabilidade de transição diferencial sobre todos os ângulos, mas tomando em conta o fator $(1 - \cos\theta)$ que pesa mais para espalhamentos à ângulos grandes.

Mais um passo pode ser dado se relacionarmos a probabilidade com a grandeza secção de choque diferencial $\sigma(\theta)$: Para N_i centros espalhadores por unidade de volume:

$$\frac{1}{\tau} = N_i v_F 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos\theta) \sigma(\theta) \sin\theta d\theta . \quad (\text{II.21})$$

Infelizmente a vida não é tão simples assim e esta análise elementar cai por terra para o caso inelástico.

Para fechar esta secção vejamos ainda em que caso esperamos que a aproximação do tempo de relaxação faça sentido. Em princípio ela sempre pode ser feita. Na pior das hipóteses ela nos levará à solução da equação de Boltzmann que nada mais conterá que os efeitos simplificados resultantes da aplicação de campos ou gradientes. Em regra, porém, tal aproximação levará a tempos de relaxação com significado físico somente se a mudan-

ça de energia dos elétrons na colisão for pequena comparado com a energia $k_B T$. (Veja p.ex. Blatt [1])

II.3 - A Resistividade Elétrica na Aproximação do Tempo de Relaxação

A procura da solução da equação de Boltzmann dentro da aproximação do tempo de relaxação tem sua motivação no fato de que a resistividade elétrica é normalmente formulada nesta forma. Mostremos isto da maneira mais simples.

No modelo cinético admitimos que o campo elétrico \vec{E} acelera os elétrons entre sucessivas colisões. O tempo médio entre colisões é τ . Então, o ganho de energia entre colisões será:

$$\delta \epsilon = -e \tau \vec{v} \cdot \vec{E} . \quad (\text{II.22})$$

O ganho de energia aparece como a velocidade de "drift" $\delta \vec{v}$. Fazemos:

$$\delta \vec{v} \cdot \frac{\delta \epsilon}{\delta \vec{v}} = -e \vec{v} \cdot \vec{E} \tau \quad (\text{II.23})$$

$$\delta \vec{v} = -\frac{e\tau}{m} \vec{E} \quad (\text{II.24})$$

Se agora temos n partículas por unidade de volume com esta velocidade de "drift", a densidade de corrente será dada por:

$$\vec{J} = -n e \delta \vec{v} . \quad (\text{II.25})$$

Substituindo o $\delta\vec{v}$, vem:

$$\vec{J} = \frac{ne^2\tau}{m} \vec{E} . \quad (\text{II.26})$$

Assim obtemos para a resistividade a expressão:

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} . \quad (\text{II.27})$$

Pode-se chegar a esta equação de forma mais elaborada. A interpretação dada à eq. (II.27) não é a cinética simples como apresentamos, mas sim: a massa eletrônica é entendida como massa efetiva, o número n é entendido como número efetivo de elétrons na superfície de Fermi, τ tem dentro de si todas as considerações que já fizemos até aqui, e mais, que ρ pode conter anisotropias e portanto tem caráter tensorial.

III - PROCESSOS DE ESPALHAMENTO

Obtida a equação de Boltzmann e mostrados caminhos para sua solução vamos agora nos dedicar a comentar os vários mecanismos de espalhamento que podem ocorrer bem como a sua influência sobre a resistividade elétrica. É evidente que nos ataremos aos processos de maior importância, e sempre com um por vez, para que não ocorra confusão. Vale aqui salientar que nem todos os possíveis processos já foram estudados e que, mesmo naqueles que já foram tratados, nem sempre as conclusões teóricas fecham com as experimentais. O leitor notará que não existe ainda um corpo fechado de teoria em resistividade.

III.1 - Espalhamento Elétron-Impureza

Sólidos puros existem somente na mente dos físicos teóricos. O experimental, ao se preocupar com a resistividade dos metais, normalmente os recebe com pureza de um por dez mil. É claro que o efeito destas impurezas em metais normalmente é pequeno, enquanto que para semi-condutores tal grau de pureza é totalmente desaconselhável.

Vejamos o efeito em metais.

Se a impureza é carregada, i.e., se a impureza tem valência diferente que a matriz, espera-se um potencial do tipo:

$$U(r) = \frac{Ze^2}{r} e^{-\lambda r}, \quad (\text{III.1})$$

ao redor da impureza. Com este potencial pode-se calcular a seção de choque diferencial usando teoria de perturbação na aproximação de Born. Os elétrons de condução são considerados livres. Isto leva a:

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{(|k-k'|^2 + \lambda^2)^2} . \quad (\text{III.2})$$

Realmente se observa a dependência da $\sigma(\theta)$ com Z^2 , a diferença entre valências de matriz e impureza, mas a seção de choque é superestimada levando a resistividades incorretas se substituímos a (III.2) na (II.27) via (II.21). O problema é que o potencial (III.1) não é tão fraco que a aproximação de Born possa ser aplicada indiscriminadamente.

Obtém-se melhor concordância com a experiência usando o método de ondas parciais que se encontra exposto nos livros de quântica standard. Os parâmetros que determinam $\sigma(\theta)$ neste método são os "phase shifts" δ_ℓ que caracterizam o quanto a onda incidente é modificada pelo potencial da impureza. Friedel, neste particular, derivou uma relação de soma extremamente útil à qual os "phase shifts" δ_ℓ devem satisfazer:

$$\frac{2}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell + 1) \delta_\ell = N , \quad (\text{III.3})$$

onde N é a carga que deve ser blindada pelos elétrons de condução. O cálculo de $\sigma(\theta)$ é tedioso, porém exato. Obtém-se:

$$\rho \propto Ni \sum_{\ell=1}^{\infty} \ell \sin^2(\delta_{\ell-1} - \delta_\ell) . \quad (\text{III.4})$$

Esta fórmula ainda mostra de forma muito bonita que, quando temos impureza de metais de transição, que tenha uma ressonância ao nível de Fermi, $\delta_2 \sim \frac{\pi}{2}$, fazendo ρ crescer bastante comparativamente ao caso com impurezas do tipo não-transição.

Se a impureza é neutra, como Au em Ag, por exemplo, o problema de espalhamento eletrônico é quase análogo ao de um elétron num átomo no vácuo. É evidente que importa a energia do elétron comparada com a energia de ionização da impureza. Obtem-se:

$$\rho \propto \frac{N_n \hbar^2 a^*}{m^*}, \quad (\text{III.5})$$

onde N_n é o número de impurezas neutras por unidade de volume, a^* é o raio de Bohr efetivo da impureza e m^* é a massa efetiva do elétron no cristal. Esta equação é bem adequada, mas normalmente a resistividade devido à impurezas carregadas sobrepuja a resistividade devido à impurezas neutras. Vê o leitor que estas resistividades devem influir mais na resistividade residual do metal.

III.2 - Espalhamento Elétron-Elétron

Antes de nos preocuparmos com os espalhamentos elétron-rede vamos abstrair esta e nos dedicar ao gás de elétrons somente, agora visto como um gás de centros espalhadores. Como existem cerca de 10^{23} elétrons por cm^3 imaginamos que as colisões entre os próprios poderiam causar forte efeito sobre a re

sistividade elétrica. A imagem que se faria da água fluindo por um duto sofrendo a ação viscosa, aqui, é, no entanto, totalmente inadequada.

A interação entre elétrons no gás deve também ser pensada como coulombiana blindada:

$$U(r) = e^2/r e^{-\lambda r} , \quad (\text{III.6})$$

onde λ é o parâmetro de blindagem. O caminho para chegar à resistividade passa pela equação de Boltzmann, conhecida a probabilidade de transição elétron-elétron. Para tanto, deixemos um elétron no estado \vec{k}_1 , ser espalhado para o estado \vec{k}_3 na colisão com um elétron no estado \vec{k}_2 que por sua vez vai para o estado \vec{k}_4 . Tal colisão só poderá ocorrer se os estados \vec{k}_1, \vec{k}_2 estão ocupados, e \vec{k}_3, \vec{k}_4 vazios. Para colisões ditas normais, onde os elétrons trocam momentum e energia não podemos esperar contribuição para a resistividade elétrica. O gás como um todo nem toma conhecimento do rearranjo interno entre momentum e energia eletrônica.

Se ocorrerem processos umklapp, onde ocorre troca de momentum entre elétrons e rede, podemos esperar contribuição resistiva. Tal contribuição é grandemente reduzida devido ao duplo princípio de exclusão, já que ambos os estados iniciais devem estar ocupados e ambos os finais desocupados, e todos devem estar no intervalo $k_B T$ de energia próximo à energia de Fermi. Matematicamente vemos isto na expressão da probabilidade de transição:

$$\begin{aligned} \sigma(\vec{k}_1, \vec{k}_2 \rightarrow \vec{k}_3, \vec{k}_4) &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \vec{k}_3, \vec{k}_4 | U(r) | \vec{k}_1, \vec{k}_2 \rangle|^2 \times \\ &\times f(\vec{k}_1) f(\vec{k}_2) (1 - f(\vec{k}_3)) (1 - f(\vec{k}_4)) \times \\ &\times \delta(\epsilon(\vec{k}_3) + \epsilon(\vec{k}_4) - \epsilon(\vec{k}_1) - \epsilon(\vec{k}_2)) , \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$

onde a dupla aplicação do princípio de Pauli aparece na segunda linha e a conservação de energia aparece no delta, já que processos U não mudam a energia. Ao colocar as competentes funções de Bloch:

$$|\vec{k}\rangle = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) , \quad (\text{III.8})$$

na equação (III.7), surgem elementos de matriz que dependem de quantidades que chamamos de integrais de superposição:

$$G = \frac{1}{\Omega} \int_{\text{célula}} u_{\vec{k}_1}^*(\vec{r}) u_{\vec{k}_3}(\vec{r}) e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} d^3r , \quad (\text{III.9})$$

onde \vec{g} , o vetor de rede recíproca, é dado por

$$\vec{g} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3 - \vec{k}_4 , \quad (\text{III.10})$$

e Ω é o volume atômico. Após o cálculo da probabilidade de espalhamento entra-se na equação de Bloch e soluciona-se para a resistividade via método variacional. As contas são enormes e podem ser encontradas, por exemplo, em Ziman [1]. O resultado para o caso $g \cong 2k_F$ fica:

$$\rho_{ee}(T) = \frac{6.1 \times 10^{-38}}{\epsilon_F^3 v_F} \left(\frac{Z}{r_S} \right)^2 \sigma^2 \cdot T^2 \text{ (}\Omega \text{ cm)} , \quad (\text{III.11})$$

onde Z é o número de coordenação da rede recíproca e r_S é o raio da célula Wigner-Seitz. Prevê-se então um comportamento do tipo:

$$\rho_{ee}(T) = AT^2 , \quad (\text{III.12})$$

com um coeficiente A extremamente fraco da ordem de pico ohm.cm. $\cdot K^{-2}$ em concordância boa com os resultados experimentais para os metais [3,4,5] Al e Alcalinos mas difícil de obter quando a qualidade da medida é melhor que a da amostra [6]. Experimentalmente o termo T^2 nos alcalinos ocorre para muito baixas temperaturas (< 4 K), onde o espalhamento elétron-fônon está atenuado.

Para metais de transição a figura é um pouco diferente. Com a existência de duas bandas ao nível de Fermi temos dois tipos de elétrons, os s e os d , com massas efetivas e velocidades muito diferenciadas. Então, mesmo as colisões normais de um elétron s com um elétron d , que pouco se move, tem forte influência na resistividade. Um cálculo para processos N , bastante envolvente, leva à equação:

$$\rho_{ee, sd} \propto \left(\frac{v_s - v_d}{v_d} \right)^2 \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 . \quad (\text{III.13})$$

Este cálculo foi feito pela primeira vez por Baber em 1936 [7]. Observamos que o efeito do espalhamento é tanto maior quanto maior for a diferença entre velocidades (desaparecendo para espalhamentos $s \rightarrow s$), sendo que a funcionalidade prevista ainda é

do tipo T^2 . A previsão III.13) é de força bastante apreciável, e, realmente, os metais de transição apresentam fortes indícios deste tipo de espalhamento mesmo em temperaturas maiores que 4 K (8). Finalizamos, observando que este tipo de espalhamento não está previsto no modelo completamente localizado para metais de transição.

III.3 - Espalhamento Elétron-Fônon

Mostremos este espalhamento eletrônico por vibrações de rede de forma mais detalhada para médias e altas temperaturas. Neste caso é possível usar a aproximação do tempo de relaxação que, como vimos, facilita a vida sobremodo.

Embarcamos na fórmula para o tempo de relaxação que obtivemos no capítulo anterior, caso elástico, superfície de Fermi esférica, eq. (II.20):

$$\frac{1}{\tau} = \int (1 - \cos\theta) Q(\theta) d\Omega' . \quad (\text{III.14})$$

Todo o problema é realizável pois a energia perdida ou ganha pelo elétron é pequena em comparação com $k_B T$ a altas temperaturas do sólido. Interessa calcular $Q(\theta)$ a probabilidade de espalhamento elástica. Portanto devemos nos preocupar com a pergunta como as vibrações de rede são capazes de espalhar os elétrons. Na rede perfeitamente ordenada os elétrons obedecem às funções de Bloch (eq. (III.8)) e absolutamente não ocorre espalhamento. Deve-se procurar nos desvios da ordem, i.e., nas vibrações tér-

micas da rede a causa do espalhamento.

Para efetuar o cálculo assumimos que o potencial $U(\vec{r})$, sentido pelo elétron próximo à determinado sítio seja devido somente àquele sítio. Quer dizer que assumimos que todos os outros elétrons estejam longe do local. Esta aproximação é interessante para os metais alcalinos monovalentes.

Seja então s o sítio em questão e $\vec{R}(\vec{s})$ o deslocamento da posição de equilíbrio. O desvio de potencial sentido pelo elétron será:

$$\begin{aligned} U(\vec{r}) &= V(\vec{r} - \vec{s} - \vec{R}(\vec{s})) - V(\vec{r} - \vec{s}) \\ &= -\vec{R}(\vec{s}) \cdot \nabla_{\vec{r}'} V(\vec{r}') \Big|_{\vec{r}' = \vec{r} - \vec{s}} \end{aligned} \quad (\text{III.15})$$

Devemos lembrar que devido à grande massa dos íons e à pequena massa dos elétrons estes últimos vêem a rede deformada como qu se estacionária.

A probabilidade de transição para o elétron que vai do estado \vec{k}_1 para o estado \vec{k}_2 elasticamente será dada na aproximação de Born:

$$Q(\theta) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \vec{k}_1 | U(\vec{r}) | \vec{k}_2 \rangle \right|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \left| u_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \right|^2 \quad (\text{III.16})$$

Como \vec{k} não muda em módulo a eq. (III.16) é clara e dependerá de θ somente. Usando funções de Bloch para o elétron, vem:

$$u_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} = - \int \vec{R}(\vec{s}) \cdot \nabla V(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}_1}^* u_{\vec{k}_2} d\vec{r} \quad (\text{III.17})$$

Reescrevendo a integral em termos de N átomos com volume Ω , vem:

$$\begin{aligned} U_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} &= - \sum_{\vec{s}} \vec{R}(\vec{s}) e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{s}} \int_{\Omega} \psi_{\vec{k}_1}^* \psi_{\vec{k}_2} \nabla V(\vec{r}) d\vec{r} = \\ &= - \sum_{\vec{s}} \vec{R}(\vec{s}) e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{s}} \cdot \vec{I} \end{aligned} \quad (\text{III.18})$$

Agora, obviamente:

$$\left| U_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \right|^2 = \sum_{\vec{s}} \sum_{\vec{t}} e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot (\vec{s} - \vec{t})} (\vec{R}(\vec{s}) \cdot \vec{I}) (\vec{R}(\vec{t}) \cdot \vec{I})^* \quad (\text{III.19})$$

A integral \vec{I} é fixa para certo espalhamento $\vec{k}_1 \rightarrow \vec{k}_2$. Em altas temperaturas podemos assumir distribuição randômica de $\vec{R}(\vec{s})$ e $\vec{R}(\vec{t})$ de modo que:

$$\left| U_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \right|^2 = \sum_{\vec{s}} \left| \vec{R}(\vec{s}) \cdot \vec{I} \right|^2 = \frac{N}{3} \overline{R^2} I^2 \quad (\text{III.20})$$

O deslocamento quadrático médio pode ser calculado no modelo de Einstein, que assume que todos os sítios vibrem independentemente como:

$$2\pi^2 v_E^2 M \overline{R^2} = \frac{3}{2} k_B T, \quad (\text{III.21})$$

com

$$h v_E = k_B \Theta_E, \quad (\text{III.22})$$

ficamos finalmente com:

$$|U_{\vec{k}_1, \vec{k}_2}|^2 = \frac{M^2 N I^2}{k_B M \Theta_E^2 2\pi^2} T \quad [\text{Einstein}] \quad (\text{III.23})$$

Se agora formos mais realistas devemos tomar duas providências: primeiramente descrever $\vec{R}(\vec{s})$ em termos de coordenadas coletivas e após usar o modelo de Debye. Assim, vem:

$$\vec{R}(\vec{s}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{s}} \vec{a}(\vec{q}), \quad (\text{III.24})$$

onde \vec{q} são os vetores de onda. Achamos para $U_{\vec{k}_1, \vec{k}_2}$ o seguinte:

$$U_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} = -\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{s}} \sum_{\vec{q}} e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{q}) \cdot \vec{s}} \cdot (\vec{a}(\vec{q}) \cdot \vec{I}) \quad (\text{III.25})$$

$$= -\sqrt{N} (\vec{a}(\vec{q}) \cdot \vec{I}) \quad \because (\vec{q} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1 - \vec{G}) \quad (\text{III.26})$$

Quando \vec{G} é zero teremos espalhamento normal. Fazendo agora a média para todas as direções e tamanhos de $\vec{a}(\vec{q})$, vem:

$$|U_{\vec{k}\vec{k}}|^2 = \frac{1}{3} N |\overline{\vec{a}(\vec{q})}|^2 I^2 \quad (\text{III.27})$$

Em altas temperaturas podemos fazer uso do fato que a energia térmica é igualmente dividida entre modos normais de vibração:

$$\frac{1}{2} M \omega_{\vec{q}}^2 |\overline{\vec{a}(\vec{q})}|^2 = \frac{3}{2} k_B T, \quad (\text{III.28})$$

Usando ainda duas relações do modelo de Debye:

$$\omega_q = vq \quad v = \frac{\Theta_D k_B r_s}{\hbar(6\pi^2)^{1/3}} \quad \text{(III.29)}$$

obtemos, finalmente:

$$|U_{k,k}|^2 = \frac{N\hbar^2}{k_B(6\pi)^{1/3}} \left(\frac{T}{M \Theta_D^2} \right) \frac{I^2}{r_s^2 q^2} \quad \text{[Debye]} \quad \text{(III.30)}$$

Este resultado difere do de Einstein pelo Θ_D em lugar do Θ_E e aparecendo o q^2 no denominador que favorece espalhamentos com vibrações de rede com $|\vec{q}|$ pequeno.

Para obter o tempo de relaxação entramos com os resultados (III.23) ou (III.30) na (III.14).

$$\frac{1}{\tau_E} = \frac{2\pi\hbar}{k_B} \left(\frac{T}{M \Theta_E^2} \right) \int I^2 (1 - \cos\theta) d\Omega' \quad \text{[Einstein]} \quad \text{(III.31)}$$

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{2\pi\hbar}{r_s^2 k_B (6\pi)^{1/3}} \left(\frac{T}{M \Theta_D^2} \right) \int \frac{I^2}{q^2} (1 - \cos\theta) d\Omega' \quad \text{[Debye]} \quad \text{(III.32)}$$

Driblamos as contas, agora, escrevendo:

$$\rho_{ef}^{(T)} = \frac{C_E}{M k_B \Theta_E^2} T \quad \text{[Einstein]} \quad \text{(III.33)}$$

$$\rho_{ef}^{(T)} = \frac{C_D}{M k_B \Theta_D^2} T \quad \text{[Debye]} \quad \text{(III.34)}$$

Nos números C_E e C_D estão embutidos os cálculos que driblamos. Mais detalhes podem ser encontrados no artigo de Jones [9]. 0

que importa é que se espera em altas temperaturas um comportamento linear da resistividade com a temperatura, fato aliás com provado experimentalmente.

A teoria para a resistividade em baixas temperaturas é inevitavelmente mais complicada que a que acabamos de descrever. Isto se deve ao fato que as trocas de energia entre elétrons e rede tomam importância extrema e essencial. O cálculo é extenso e demorado. O leitor interessado deve se referir aos livros texto de boa qualidade para acompanhar os detalhes. Faz-se o cálculo variacional, já que a aproximação do tempo de relaxação não é aplicável. São feitas várias aproximações:

- a) não há phonon-drag;
- b) superfícies de Fermi esféricas;
- c) modelo de Debye para o espectro fônico;
- d) somente ocorrem processos N;
- e) interação com fônons longitudinais, somente.

Destas aproximações a mais forte é a d) que não considera processos U.

O resultado destes cálculos é expresso na forma:

$$\rho_{ef} = 4C \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 J_5 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right). \quad (\text{III.35})$$

Esta equação é conhecida como fórmula de Bloch-Grüneisen, pois foi Bloch quem primeiro a obteve e Grüneisen o primeiro a mostrar o ajuste correto entre teoria e experiência. A $J_5 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)$ é chamada de integral de Debye que se encontra tabelada.

Os limites assintóticos são:

$$\rho_{ef} = \frac{CT}{\Theta_D} \quad T \gg \Theta_D \quad (\text{III.36})$$

$$\rho_{ef} = 497.6 C \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \quad T \ll \Theta_D \quad (\text{III.37})$$

A (III.36) meramente repete o visto na (III.34). Pela (III.37) prevê-se então uma funcionalidade T^5 para a resistividade elétron-fônon em baixa temperatura, fato comprovado largamente na experiência com metais alcalinos e nobres [10].

Todo o trabalho feito até aqui no espalhamento elétron-fônon não é aplicável diretamente para metais que apresentem elétrons com velocidades de grupo muito diferente ao nível de Fermi, como ocorre nalguns metais de transição. A corrente continua sendo transportada com total predominância pelos elétrons tipo s, mais móveis. A interação elétron-fônon pode promover elétrons entre bandas. Como a densidade de estados d ao nível de Fermi é muito maior que a dos estados s, é imediatamente claro que o espalhamento s-d domina o espalhamento s-s, já que a probabilidade de transição leva em conta as densidades de estado iniciais e finais. Foi Mott quem primeiro observou tal possibilidade. Foi Wilson quem primeiro fez os cálculos [11]. Os resultados são obtidos após contas sem fim. Obtêm-se a seguinte expressão:

$$\rho_{ef, sd} = A \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \left[J_3 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) - J_3 \left(\frac{\Theta_M}{T} \right) \right]. \quad (\text{III.38})$$

Wilson supõe duas bandas parabólicas. De resto as mesmas aproxi

mações usadas na obtenção da fórmula Bloch-Grüneisen são empregadas. Se as duas bandas não se interceptam no espaço recíproco, deve haver um valor q_M mínimo para que iniciem transições s-d. Este q_M está expresso na temperatura Θ_M ($k_B \Theta_M = \hbar \omega_M = \hbar v q_M$). Em baixa temperatura espera-se assim um comportamento exponencial na resistividade com a temperatura. Os metais de transição não evidenciam tal comportamento. Acima de Θ_E espera-se funcionalidade T^3 para a resistividade. Imagina-se hoje que este efeito de espalhamento s-d é menos importante que o elétron-elétron nos metais de transição. A questão, no entanto, está aberta.

Em alta temperatura a equação (III.40) prevê um comportamento linear. As curvas experimentais à primeira vista dão a impressão de linearidade. Mesmo porém Cu, Ag, Au, etc apresentam leves curvaturas explicáveis pela dilatação térmica. W, Pt, Pd mostram curvaturas mais acentuadas não explicáveis pela dilatação. Mott interpreta estes resultados novamente pelo modelo de espalhamento s-d. A probabilidade de transição, como já frisamos depende da densidade de estados nas duas bandas dentro de uma faixa $k_B T$ na superfície de Fermi. Nos metais de transição a densidade de estados $N(\epsilon)$ varia muito, próximo a ϵ_F . Portanto, não é legítimo aplicar a fórmula de Wilson em alta temperatura. Deve-se, isto sim, tomar em conta que $N(\epsilon)$ varia muito, e isto se sentirá mais em altas temperaturas. A previsão de Mott é:

$$\rho_{ef}(\text{alta}) \propto T(1 - AT^2), \quad (\text{III.39})$$

com A positivo ou negativo dependendo de como varia a $N(\epsilon)$ ao nível de Fermi. O ajuste da eq. (III.39) com Pd e Pt é satisfato-

tório [12].

É possível estender este modelo para o caso de metais de transição ferromagnéticos. Descreve-se a polarização magnética por um aumento de spins \uparrow na banda d às expensas dos spins \downarrow . Assumindo a banda d aproximadamente parabólica, temos que a densidade de estados será proporcional a [1,2]:

$$Nd \propto \left(1 \pm \frac{M}{M_0}\right)^{1/3}, \quad (\text{III.40})$$

para elétrons de spin $\uparrow(+)$ e $\downarrow(-)$, e onde M é a magnetização do metal que vai a M_0 em $T = 0$. A resistividade prevista é, então:

$$\rho_{ef} = \rho_{ss} + \rho_{sd} \left(1 \pm \frac{M}{M_0}\right)^{1/3}. \quad (\text{III.41})$$

Como as correntes fluem em paralelo:

$$\rho = \rho_{ss} + \rho_{sd}^{1/2} \left\{ \left(1 - \frac{M}{M_0}\right)^{1/3} + \left(1 + \frac{M}{M_0}\right)^{1/3} \right\}. \quad (\text{III.42})$$

Se $\frac{M}{M_0}$ for pequeno pode-se expandir na (III.42) e obter:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \propto -\frac{1}{9} \left(\frac{M}{M_0}\right)^2 \quad (\text{III.43})$$

O ferromagneto Ni apresenta uma concordância qualitativa com a eq. (III.43). Outros ferromagnetos não permitem esta interpretação via banda pois os elétrons d se comportam de modo preferencialmente localizado.

III.4 - Espalhamento Elétron-Desordem de Spin

Trataremos agora do espalhamento magnético dos elétrons. Este espalhamento é pensado da seguinte forma: Encontramo-nos no modelo localizado do magnetismo, i.é., assumimos que os sítios tenham momento magnético restrito ao local. Abandonasse o modelo itinerante sendo que o momento magnético no sítio surge porque a camada 3d(ou 4f) está incompleta. Mesmo quando se assume a formação de banda d ela não é pensada magnetizada. Os elétrons de condução, portadores de corrente são os do tipo sp, os quais, por meio da interação sd, podem ser fortemente espalhados. A interação sd, chamada de interação de troca, foi imaginada por Zener [13]. A interação é escrita na forma hamiltoniana por um hamiltoniano de Heisenberg:

$$\mathcal{H}_{ex} = \sum_{ni} J_{ni} \vec{S}_n \cdot \vec{\sigma}_i, \quad (\text{III.44})$$

onde J_{ni} é conhecida como integral de exchange, \vec{S}_n é o spin localizado no sítio n e $\vec{\sigma}_i$ é o spin do elétron de condução.

Começamos então novamente pela equação de Boltzmann linearizada (II.14) (com ∇T e $H = 0$) com (II.15). A energia envolvida no espalhamento magnético é pequena e portanto a aproximação do tempo de relaxação é um bom começo. Assumimos, de forma geral, que os elétrons de condução em princípio são espalhados diferentemente dependendo de sua orientação de spin $\uparrow\downarrow$. Temos:

$$\begin{aligned}
 - \frac{e\hbar}{m^*} \vec{k} \cdot \vec{E} \frac{\partial f^0(\epsilon_{\uparrow}(\vec{k}))}{\partial \epsilon} &= \frac{f_{\uparrow}(\vec{k}) - f^0(\epsilon_{\uparrow}(\vec{k}))}{\tau_{\uparrow}} + \frac{f_{\uparrow}(\vec{k}) - f_{\downarrow}(\vec{k})}{\tau_{\uparrow\downarrow}} \\
 - \frac{e\hbar}{m^*} \vec{k} \cdot \vec{E} \frac{\partial f^0(\epsilon_{\downarrow}(\vec{k}))}{\partial \epsilon} &= \frac{f_{\downarrow}(\vec{k}) - f^0(\epsilon_{\downarrow}(\vec{k}))}{\tau_{\downarrow}} + \frac{f_{\downarrow}(\vec{k}) - f_{\uparrow}(\vec{k})}{\tau_{\uparrow\downarrow}}
 \end{aligned}
 \tag{III.45}$$

Observamos nesta equação três tipos diferentes de tempos de relaxação; o dos elétrons \uparrow , o dos elétrons \downarrow e aquele que toma em conta o "spin-flip" que tende a equalizar as duas correntes eletrônicas. Para obter as informações sobre os tempos de relaxação voltamos à eq. (II.14):

$$- \frac{e\hbar \vec{k} \cdot \vec{E}}{m^*} \frac{\partial f^0(\epsilon_{\uparrow})}{\partial \epsilon} = \frac{V}{2\pi^3} \frac{1}{k_B T} \sum_i \int [\phi_{\uparrow}(\vec{k}) - \phi_i(\vec{k}')] \sigma(\vec{k}_{\uparrow}, \vec{k}'_i) d\vec{k}' \tag{III.46}$$

com outra equação análoga para elétrons de spin \downarrow . O índice i significa $s\uparrow$, $s\downarrow$, $d\uparrow$ ou $d\downarrow$ como é o caso em metais de transição. Escolhendo para ϕ a solução do tipo:

$$\phi_i(k) = \alpha_i \vec{k} \cdot \vec{E} , \tag{III.47}$$

que é uma escolha sem muita justificativa mas que permite cálculos de forma analítica e leva a resultados razoáveis, e ainda que as superfícies de Fermi sejam esféricas, obtêm-se após alguma geometria:

$$\vec{k}' \cdot \vec{E} = \frac{\vec{k} \cdot \vec{E}}{k} k' \cos \theta , \tag{III.48}$$

onde θ é o ângulo entre \vec{k} e \vec{k}' . Entrando com este resultado na (III.46), vem:

$$\begin{aligned}
-\frac{e\hbar\vec{k}\cdot\vec{E}}{\partial\varepsilon} \frac{\partial f^0(\varepsilon_{\uparrow})}{\partial\varepsilon} &= \frac{\vec{k}\cdot\vec{E}}{k_B T} \frac{v}{2\pi^3} \left\{ \alpha_{\uparrow} \left[\int (1 - \frac{k'}{k} \cos\theta) \sigma(\vec{k}_{\uparrow}, \vec{k}'_{\uparrow}) d\vec{k}' + \right. \right. \\
&+ \int (1 - \frac{k'}{k} \cos\theta) \sigma(\vec{k}_{\uparrow}, \vec{k}'_{\downarrow}) d\vec{k}' + \int \sigma(\vec{k}_{\uparrow}, \vec{k}'_{d_{\uparrow}}) d\vec{k}' + \\
&\left. \left. \int \sigma(\vec{k}_{\uparrow}, \vec{k}'_{d_{\downarrow}}) d\vec{k}' \right] + (\alpha_{\uparrow} - \alpha_{\downarrow}) \int \cos\theta \frac{k'}{k} \sigma(\vec{k}_{\uparrow}, \vec{k}'_{\downarrow}) d\vec{k}' \right\} \quad (\text{III.49})
\end{aligned}$$

Nesta equação desprezamos $\alpha_{d_{\uparrow}}$ e $\alpha_{d_{\downarrow}}$ para os elétrons d, cuja massa efetiva é muito maior que a dos elétrons s. Temos outra equação similar para os elétrons de spin \downarrow . Na equação (III.49) vemos as várias possibilidades de espalhamento dos elétrons. No lado direito da equação temos os termos 1 e 3 que não envolvem "spin-flip" do elétron de condução. Se o espalhamento for por fônons ou por elétrons já conhecemos os resultados para os tempos de relaxação. Os termos 2 e 4 representam espalhamento com "spin-flip", estes sendo espalhamentos magnéticos (certamente). Os resultados do espalhamento para o 1º termo foram calculados na aproximação do campo médio por Kasuya [14], para o 1º e 2º termos por Van Peski-Tinbergen e Dekker [15], e por de Gennes e Friedel [16]. Em baixas temperaturas os cálculos envolvem ondas de spin e foram feitos por Kasuya [17], Mannari [18] e Mills e Lederer [19]. O 4º termo foi calculado por Goodings [20]. O 5º termo foi estudado para o caso de espalhamento elétron-elétron por Bourquardt et al [21] e para o espalhamento elétron-magnon por Fert [22].

Tendo agora uma visão dos vários caminhos vamos particularizar. Antes disso devemos voltar ao nosso hamiltoniano de Heisenberg, eq. (III.44). A integral de troca neste hamiltoniano

niano é dada por:

$$J_{12} = - \langle \psi_s(1) \psi_d(2) \left[\frac{e^2}{r_{12}} \right] \psi_s(2) \psi_d(1) \rangle , \quad (\text{III.50})$$

onde s e d significam o caráter orbital dos elétrons em questão. Escrevendo-se as funções de onda em termos de funções atômicas $\phi(r)$:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{t,v,i} a_{tvi} \phi_{tvi}(\vec{r}) , \quad (\text{III.51})$$

com t representando o caráter orbital e v a direção $\uparrow\downarrow$ de spin. Os operadores criação e aniquilação para elétrons de condução para o estado $k_{\uparrow\downarrow}$ são obtidos na forma:

$$a_{s,k_{\uparrow\downarrow}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_v e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} a_{s_{\uparrow\downarrow}i} , \quad (\text{III.52})$$

e outra análoga para $a_{s,k_{\uparrow\downarrow}}^+$. O hamiltoniano (III.44), após alguma manipulação, fica:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ex} = & \frac{1}{N} \sum_{n,k,k'} J(\vec{k}-\vec{k}') e^{i(\vec{k}'-\vec{k}) \cdot \vec{R}_n} \left[S_n^2 (a_{k_{\uparrow}}^+ a_{k_{\uparrow}} - a_{k_{\downarrow}}' a_{k_{\downarrow}}) + \right. \\ & \left. + S_n^+ a_{k_{\downarrow}}^+ a_{k_{\uparrow}} + S_n^- a_{k_{\uparrow}}^+ a_{k_{\downarrow}} \right] . \end{aligned} \quad (\text{III.53})$$

Este hamiltoniano é conhecido como hamiltoniano de Kasuya. Sua dedução é encontrável em Kasuya [23]. Ele é tomado como base no estudo do espalhamento eletrônico pelos spins localizados da rede.

Em altas temperaturas a aproximação do campo molecular (CM) se mostra adequada e o hamiltoniano de Heisenberg é escrito na forma:

$$\mathcal{H}_{ex,CM} = \sum_{ni} J_{ni} \langle \vec{S}_n \rangle \cdot \vec{\sigma}_i, \quad (\text{III.54})$$

sendo a magnetização obtida pelo valor médio:

$$\sigma = \langle \vec{S}_n \rangle = \sum_{S_Z=-S}^{+S} S_Z w_{S_Z}, \quad (\text{III.55})$$

onde w_{S_Z} dá a probabilidade de ocupação do S_Z via estatística de Boltzmann, e é aí onde entra a dependência com a temperatura.

Nesta aproximação calcula-se a probabilidade de transição elástica e entra-se na equação (II.20) para a obtenção da resistividade. Normalmente esta resistividade devida à interação com íons localizados recebe o nome de desordem de spin, pois é a desordem no sistema de spins que causa o espalhamento.

Kasuya realizou este cálculo [14] para a desordem de spin considerando somente processos $\vec{k}_\uparrow \rightarrow \vec{k}'_\uparrow$ de elétrons s . (Veja eq. (III.49) 1º termo). Seu resultado é expresso como:

$$\rho_{spd} = \frac{3\pi m^*2}{Ne^2 \hbar^2} (S - \sigma)(S + \sigma + 1) \frac{J_{eff}^2}{\epsilon_F} \quad (\text{III.56})$$

Van-Peski Tinbergen e Dekker realizaram este cálculo [15] admitindo também o "spin-flip" (veja eq.(III.49) 1º e 2º termos) dos elétrons de condução. O resultado é parecido:

$$\rho_{\text{spd}} = \frac{2m^* k_F}{ne^2 \pi \hbar^3 N} J^2 \left\{ S(S+1) - \sigma^2 - \sigma \tanh \left[\frac{3T_C}{2TS(S+1)} \right] \right\} \quad (\text{III.57})$$

De Gennes e Friedel também obtêm fórmula equivalente para a resistividade partindo de método um pouco diferente [16]:

$$\frac{\rho(\sigma)}{\rho(0 \text{ K})} = 1 - \frac{\sigma^2}{S(S+1)} \quad T < T_C \quad (\text{III.58})$$

$$\rho_{\text{spd}} = \frac{k_F (m G)^2}{4\pi e^2 \xi \hbar^3} S(S+1) \quad T > T_C \quad (\text{III.59})$$

As três deduções mostram resistividades magnéticas constantes acima de T_C governadas por $S(S+1)$. Abaixo de T_C as fórmulas diferem um pouco entre si e, achamos, que devem ser tomadas como informação qualitativa já que envolvem uma aproximação razoavelmente drástica que é a do campo molecular.

Há uma excelente revisão experimental, hoje já um pouco antigo, de Coles [24] que trata exatamente deste problema da resistividade por desordem de spin em uma série de elementos e compostos metálicos.

Indo na direção de baixas temperaturas devemos abandonar a aproximação do campo médio. Nesta região os espalhamentos eletrônicos se devem aos magnons. Estes são excitações coletivas de desvio de spin do cristal que transportam energia e momentum. Quanto mais baixa a temperatura tanto mais longo o comprimento de onda médio dos magnons. O que determina o espalhamento são então o número e o tipo de magnons envolvidos.

Veremos agora o espalhamento elétron-magnon de quatro

modos diferentes. Primeiramente veremos o espalhamento $s \rightarrow s$. Em segundo lugar o espalhamento magnético $s \rightarrow d$. Na terceira parte veremos a resistividade para o caso anisotrópico, fechando a seção com o estudo do modelo de duas correntes.

No espalhamento dos elétrons s numa banda única por magnons seguimos as idéias de Mannari [18]. A interação s - d é pensada exatamente como já descrevemos no hamiltoniano de Kasuya (III.53), porém Mannari não calcula a probabilidade de transição como vínhamos fazendo, mas por um método desenvolvido por L. van Hove [25]. A desordem de spin em baixa temperatura é descrita em termos de ondas de spin de vetor de onda q e energia $\hbar\omega_{\vec{q}} = \frac{\hbar^2 q^2}{2\mu}$, μ sendo a massa efetiva do magnon. Mannari entra na equação de Boltzmann linearizada (II.14) fazendo uma aproximação meio forte (considera ϕ da eq. (II.11) constante) e encontra após algumas contas:

$$\rho_{\text{Mag}} = \frac{3\pi^5}{16} \frac{S}{e^2} \left(\frac{\mu}{m}\right)^2 \frac{k_B^2 T^2 N^2 J^2(0) \hbar}{\epsilon_F^4 k_F}, \quad (\text{III.60})$$

que, estimada para o caso do Ni, daria:

$$\rho_{\text{Mag}} = 11 \times 10^{-6} \times T^2 \text{ (}\mu\Omega \text{ cm)} . \quad (\text{III.61})$$

Kasuya [17] obtém resultado teórico equivalente, sendo sua dedução muito menos transparente. Mills e Lederer obtém o mesmo para o caso de magnetismo não localizado [19].

Prevê-se, portanto, dependência quadrática com a temperatura neste tipo de resistividade, dependência esta que depende do tipo de relação de dispersão dos magnons. A dependên

cia quadrática é realmente observada para os metais ferromagnéticos, porém o coeficiente de (III.61) é menor que o obtido experimentalmente.

Num modelo mais realista de um metal magnético deve-se admitir a existência de duas bandas, s e d, ao nível de Fermi, como no caso do Gd que tem momentos magnéticos localizados (4f) e duas bandas (6s e 5d) ao nível de Fermi.

Goodings [20] foi o primeiro a tratar este problema, assumindo bandas s e d com superfícies esféricas de Fermi, sendo que os vetores de onda eletrônicos \vec{k}_s e \vec{k}_d ao nível de Fermi são diferentes. Imediatamente se vê que o espalhamento s-d necessita de um magnon de vetor de onda mínimo. Como os vetores de onda dos magnons aumentam com o aumento da temperatura espera-se que a resistividade magnética s-d apareça a temperaturas mais altas que a s-s que acabamos de descrever.

O cálculo de Goodings parte como sempre da probabilidade de transição s-d. Cuidado é tomado no caso de redes não-bravais onde aparece também o ramo ótico de ondas de spin. Conhecida a probabilidade de transição entra-se na eq. de Boltzmann linearizada. Assume-se equilíbrio térmico para os magnons, i.é., não há "magnon drag". Goodings aplica o princípio variacional na solução para a resistividade. A fórmula final infelizmente não é nada transparente e são feitos cálculos numéricos para o caso de ferromagnetos cúbicos e hexagonais. Várias estimativas são feitas durante os cálculos.

Os resultados básicos mostram que para Ni, Fe e Co este tipo de resistividade começa em torno de 20-30 K tornando-se daí em frente apreciável e bem mais forte que o ρ_{ss} que domina

abaixo de 20 K. Resultados análogos são obtidos para os ferromagnetos hexagonais. Infelizmente os resultados não são expressos (ou expressáveis) em termos de funcionalidades em T.

Para o caso de ferromagnetos anisotrópicos foi Niira [26] o primeiro a desenvolver uma teoria para a magnetização em baixas temperaturas. Havendo anisotropia magnética apreciável no cristal, como é o caso do Dy, Tb, etc, as ondas de spin só poderão surgir acima de certa temperatura, i.é., há uma certa energia finita para excitar ondas de spin. O estudo levou Niira a uma magnetização que varia com T na forma:

$$\Delta M = AT^{3/2} e^{-\Delta/T}, \quad (\text{III.62})$$

onde a exponencial governa a entrada em cena dos magnons e está intimamente ligada às constantes anisotrópicas do cristal. Mackintosh [27] simplesmente aplicou este resultado ao de Mannari, e, tentando uma resistividade fenomenológica:

$$\rho_{\text{Mag}}^{(T)}(\text{aniso}) = AT^2 e^{-\Delta/T}, \quad (\text{III.63})$$

conseguiu fitagens excelentes para vários ferromagnetos anisotrópicos. Sze et al. [28] mais tarde conseguiram uma clara evidência experimental na resistividade do Tb que fita extremamente bem a equação:

$$\rho = \rho_0 + 2.43 \times 10^{-7} T^5 + 2.544 \times 10^{-3} T^2 e^{-21,5/T} \quad (\mu\Omega \text{ cm}) .$$

Vê-se claramente o termo fônico e o termo quadrático de Mannari

(coeficiente mais forte, porém) modulado pela exponencial. Não encontramos na literatura uma derivação da eq. (III.63), mas a existência do fenômeno parece claramente estabelecida.

Um belo refinamento para o espalhamento elétron-magnon surgiu por volta de 1967 com o grupo de Campbell em Orsay. Retomou-se idéias antigas de Mott e passou a se chamar de modelo de duas correntes. É puramente fenomenológico e leva a resultados que fitam bem os resultados experimentais para ferromagnetos com impurezas diluídas. Argumenta-se que num ferromagneto os elétrons de condução s conduzem corrente diferentemente dependendo de sua orientação de spin. Esta diferença surge das diferentes probabilidades de espalhamento s-d que os elétrons de diferentes orientações de spin possuem (veja argumentação a pag. 27). À temperaturas nulas a condução ocorre por duas correntes independentes, sendo a resistividade residual dada por:

$$\frac{1}{\rho_0} = \frac{1}{\rho_{0\uparrow}} + \frac{1}{\rho_{0\downarrow}} . \quad (\text{III.64})$$

Com o aumento da temperatura dois efeitos devem ser considerados: a resistividade ideal em cada banda aparece, mas também surgem colisões não resistivas que levam elétrons de um estado de spin para outro, tendendo a equalizar as correntes. É o modelo de duas correntes com mixagem de spin. Esta mixagem é não resistiva pois conserva momentum eletrônico, porém formalmente pode-se introduzir um tempo de relaxação $\tau_{\uparrow\downarrow}$ que governa este mecanismo e também formalmente pode-se calcular uma resistividade $\rho_{\uparrow\downarrow}$. Na verdade o que acontece é que a banda s_{\uparrow} ou s_{\downarrow} conduz di

ferentemente a diferentes temperaturas e, além disto, a própria banda se altera com a temperatura. Tal alteração é formalmente atribuída a mixagem. Cálculos teóricos sobre o termo de "spin-mixing" foram realizados para dois tipos de espalhamento: elétron-elétron e elétron-magnon. Bourquardt et al. [21] calcularam a contribuição elétron-elétron que mostraram ser desprezível a $\rho_{\uparrow\downarrow}$. Fert [22] calculou a contribuição ao $\tau_{\uparrow\downarrow}$ para o espalhamento via magnon. Ele parte da (III.45) e do 5º termo da eq. (III.49) e usa a interação de Kasuya para calcular a probabilidade de transição. As aproximações usadas são as seguintes:

- a) elétrons livres de $\vec{k}_{F\uparrow}$ e $\vec{k}_{F\downarrow}$;
- b) $|\vec{k}_{F\uparrow} - \vec{k}_{F\downarrow}| = |q_1| \ll |\vec{k}_F|$;
- c) relação de dispersão $\epsilon \propto q^2$ para magnons;
- d) nenhum "magnon-drag".

O cálculo, cujos detalhes podem ser encontrados na Dissertação de I. Aveline [29], leva a uma resistividade $\rho_{\uparrow\downarrow}$ do seguinte tipo:

$$\begin{aligned} \text{a) } T \ll \theta_1 & \quad \rho \propto e^{-\theta_1/T} \\ \text{b) } T \gg \theta_1 & \quad \rho \propto T \ln T / \theta_1 \end{aligned} \quad \text{(III.65)}$$

onde θ_1 está relacionado com q_1 , via:

$$\theta_1 = \frac{\hbar^2}{2k_B \mu} q_1^2. \quad \text{(III.66)}$$

Os resultados evidenciam forte concordância da resistividade do Fe, por exemplo, tanto em ordem de grandeza de $\rho_{\uparrow\downarrow}$ como na sua funcionalidade com a temperatura em geral. Mais tarde, em 1975

[30] Fert e Campbell colocaram este modelo em bases teóricas mais sólidas. Os melhores testes das validades dessa teoria foram realizadas experimentalmente com ligas binárias.

Antes de encerrar esta secção do espalhamento eletrônico por magnons não queremos deixar de citar outros refinamentos teóricos já realizados. Trata-se de pensar o ferromagneto mais realista, composto por domínios. Tais domínios provocam surgimento de magnons bidimensionais que habitam a parede de Bloch. Estes magnons superficiais surgem além dos magnons de volume, mas podem ser excitados a temperaturas mais baixas que os últimos. Cabrera [31] calcula o espalhamento devido a estes magnons. Obtém ele expressões para a resistividade $\rho_{||}$ e ρ_{\perp} a parede de Bloch que varia com a temperatura com $T^{3/2}$ e $T^{1/2}$, respectivamente. Frente a isto o experimental vê-se diante a um sério dilema: que tipo de resistividade causa realmente o espalhamento elétron-magnon?

III.5 - Espalhamento Elétron-Paramagnon

Abandonamos agora o modelo de spin localizado para estudar um espalhamento algo sofisticado que é o dos elétrons por excitações conhecidas como paramagnons.

No modelo usualmente empregado para discussão do magnetismo itinerante assume-se que ocorre um balanço energético entre a energia cinética dos elétrons d e da energia coulombiana com a qual os elétrons da banda interagem. A susceptibilidade da banda com interação é obtida por:

$$\chi = \frac{\chi^0}{1 - uN(\epsilon_F)} \quad (\text{III.67})$$

onde χ^0 é a susceptibilidade de Pauli (não interagente), u é a integral de Coulomb e $N(\epsilon_F)$ é a densidade de estados na banda ao nível de Fermi. A quantia:

$$S = [1 - uN(\epsilon_F)]^{-1},$$

é chamada de fator de reforço (enhancement) de Stoner. Quando $uN(\epsilon_F) = 1$ a susceptibilidade vai a infinito e a banda fica instável tornando-se magnética.

Há certos metais como o Pd e a Pt que apresentam susceptibilidades muito aumentadas com relação a χ^0 . Nestes metais, imagina-se que $uN(\epsilon_F)$ está próximo de 1, estando a banda próxima ao limite de instabilidade. Nesta situação espera-se encontrar flutuações na densidade de spins. Tais flutuações são regidas pela estatística e dependem da temperatura, aparecem e são atenuadas rapidamente; são os chamados paramagnons. Pode-se imaginá-los como magnons de vida curta.

São pensados dois tipos de paramagnons: os extensivos que ocupam o volume do cristal e os localizados que aparecem próximos a impurezas, como é o caso do Ni diluído em Pd.

Os efeitos principais dos paramagnons uniformes ou extensivos aparecem no reforço da susceptibilidade, do calor específico em baixa temperatura na resistividade e no abaixamento da temperatura crítica de supercondutores.

Em breves palavras retraçamos a teoria do espalhamen

to eletrônico por paramagnons como foi desenvolvido por Lederer e Mills [32] e Mills [33]. A interação neste caso não é localizada:

$$\mathcal{H}_{sd} = V_{ce1} \int \vec{S}(r) \cdot \vec{\sigma}(r) d^3r, \quad (\text{III.68})$$

onde $\vec{S}(r)$ e $\vec{\sigma}(r)$ são os operadores densidade de spin nas bandas d e s respectivamente. Retêm-se os termos em \mathcal{H}_{sd} que descrevem o "spin-flip" dos elétrons s . Estes dominam a condução no metal. Calcula-se taxa de espalhamento $\sigma(\vec{k}, \vec{k}')$ usando teoria de perturbação. A eq. de Boltzmann é solucionada na aproximação do tempo de relaxação. A fórmula obtida para a resistividade é bastante complexa, infelizmente, e envolve uma integral sobre a densidade espectral das flutuações de spin. Como tal densidade não é conhecida faz-se algumas aproximações inteligentes e chega-se a uma fórmula na forma:

$$\rho_{ep} = A(uN(\epsilon_F))T^2 \quad (\text{III.69})$$

A medida que a temperatura aumenta prevê a teoria, Mills [33], que a potência que governa a funcionalidade da temperatura cai para 1.2.

O coeficiente A é fortemente influenciado por u e $N(\epsilon_F)$, podendo assumir valores grandes. Há possibilidade de relacionar A com χ [32].

As evidências experimentais de Schindler e Rice [34] no Pd são convincentes. A resistividade se comporta da forma prevista. Para os actinídeos a situação também é favorável e a teo-

ria de flutuação de spin parece funcionar bem. Um excelente "review" sobre este assunto foi realizado por Coqblin et al. [35]. Na parte que tange à resistividade, observa-se dependência com T^2 forte em baixa temperatura, dependência esta que vai de T^2 para T , indo após saturar no limite T alto.

III.6 - Espalhamento Eletrônico por Átomos em Configurações Quase Degeneradas

Este tipo de espalhamento assemelha-se ao espalhamento por impurezas que tratamos em (III.1). Ocorre que metais de terras raras e de transição tendem a ter vários estados de carga próximos em energia. Há vários estudos que confirmam este ponto. É bem conhecido, por exemplo, o caso dos metais de valências intermediárias também. Os íons do metal, estando em configurações diversas, antepõe secções de choque diversas aos elétrons de condução. Com o aumento da temperatura as populações dos íons nas diferentes configurações tendem a mudar. Afeta-se portanto a resistividade com a temperatura.

Elliott [36] foi o primeiro a explorar este ponto. Estuda ele a resistividade que surge do espalhamento inelástico dos elétrons, que, ao serem espalhados, provocam mudança de configuração bem como aquela elástica que aparece devido à desordem causada por átomos que já estão em configurações diversas. O tratamento é feito para o caso de dois níveis de energia separadas por Δ . A distribuição de Boltzmann dá a população dos níveis. Calcula-se a probabilidade de espalhamento $\sigma(\vec{k}, \vec{k}')$ pensan

do o potencial perturbativo como coulombiano blindado (veja III.1). O cálculo é feito usando a equação de Boltzmann no tempo de relaxação. Os dois tipos de espalhamento, o elástico e o inelástico, apresentam efeitos de mesma ordem de grandeza com mesma dependência em temperatura:

$$\rho_{\text{Conf}} = \rho_0 \operatorname{sech}^2 \frac{\Delta}{2k_B T} \quad (\text{III.70})$$

Fazendo estimativas realistas, mostra Elliott, que esta resistividade pode ser bem mais forte que a resistividade fônica.

Meisel e Cote [37] retomam esta idéia e pensam poder explicar com este mecanismo certas anomalias na resistividade das ligas Al5, do Pr e suas ligas e do Ce. Mostram eles que em certas regiões de temperatura a resistividade se assemelha à funcionalidade AT^2 com A extremamente forte.

III.7 - Sinopse

Neste ponto é bom parar um pouco para pensar. Bombardeamos o leitor com uma série de mecanismos de espalhamento eletrônico. E não tratamos de todos. Por exemplo, não nos referimos ao espalhamento por defeitos nos cristais, que são muitos e variados, cada um entrando na resistividade a seu modo. Não nos referimos aos casos em que um tipo de espalhamento interfere no outro. Estes também são muitos. Não nos referimos ao caso dos amorfos que apresentam resistividades estranhas e espetaculares. Não nos referimos ao efeito Kondo que causava mistérios até a

década de 60. Não nos referimos à supercondutividade que é muito importante na vida do físico do estado sólido.

Tentamos dar ao leitor uma visão unificada dos vários processos que pensamos importantes para este trabalho. A visão unificada não é facilmente concretizada pois os autores são diversos, as épocas abrangem oito dezenas de anos e a linguagem muda de artigo para artigo. Se conseguimos nosso intento sô o leitor saberá julgar.

IV - AS LIGAS DE HEUSLER

As ligas ternárias X_2YZ foram pela primeira vez feitas por Heusler em 1903 [38] e imediatamente chamaram a atenção dos físicos do estado sólido, pois na forma do Cu_2MnAl , p.ex., se obtinha ligas magnéticas a partir de metais não magnéticos (Mn na temperatura ambiente é paramagnético). A caracterização estrutural dessas ligas foi realizada por Bradley e Rodgers em 1934 [39]. Descobriu-se que os átomos X ocupam uma rede cúbica simples, sendo que Y e Z alternadamente se colocam no corpo centrado dos cubos, formando uma superestrutura ordenada como se vê na figura IV.1. Hoje esta configuração leva o nome de estrutura $L2_1$.

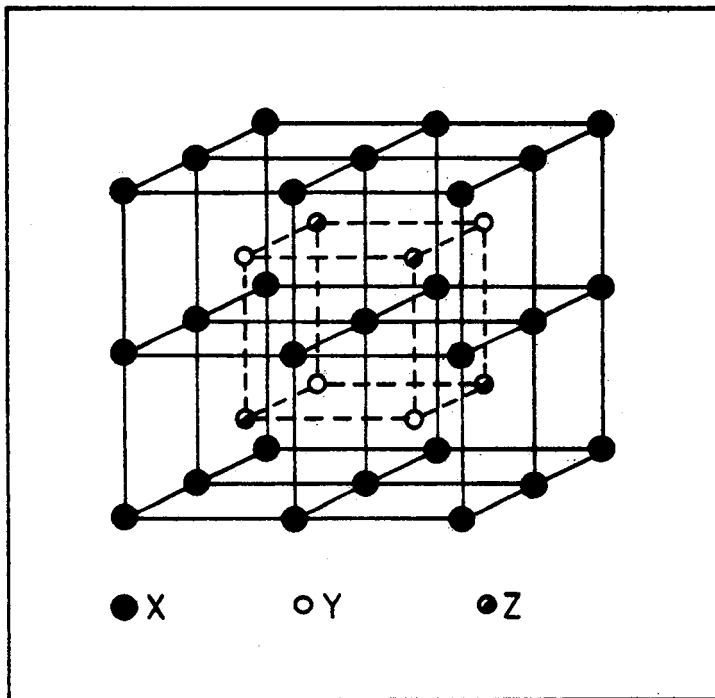


Figura IV.1 - A estrutura Heusler $L2_1$.

A atratividade das ligas de Heusler, hoje, ainda em parte se deve ao seu caráter magnético, tanto é, que se consegue ligas com praticamente todos os tipos de ordenamento magnético e temperaturas críticas que abrangem várias centenas de graus Kelvin, somente mudando os componentes X, Y e Z. Além do mais existe uma curiosidade para a qual não temos explicação por enquanto, que se refere ao momento magnético. As ligas que contêm Mn como elemento Y mostram $\sim 4 \mu_B$ localizados sobre este sítio, valor este que não é afetado pela localização do nível de Fermi da liga.

Uma boa compilação de várias ligas de Heusler e de suas características pode ser encontrada na tese de Kunzler [40].

A caracterização do comportamento magnéticos das ligas representa certamente um dos grandes esforços. Não é possível aqui citar referências, pois a maioria contém algum detalhe de magnetometria volumétrica. Mas no caso das experiências com espalhamento elástico de neutrons existem trabalhos muito sérios de caracterização, e aí não podemos deixar de citar o cientista mais em evidência: Webster, e algumas das suas referências [41,42,43,44]. Os neutrons, como se sabe, respondem na difração não apenas à ordem estrutural como também à ordem magnética.

Considerando os parâmetros de rede das Heusler observa-se que os momentos magnéticos estão localizados e afastados de mais de 4 \AA . Tal afastamento impossibilita o surgimento de ordenamento magnético por via direta. Dos mecanismos indiretos, a interação s-d é aquela que sempre tem sido tomada pelos físicos como a mais plausível e provável. Assume-se que os elétrons

de condução, tipo sp, se polarizam devido ao momento magnético localizado, tipo d, e transportam esta informação ao outro momento magnético seguinte. Como a polarização dos elétrons de condução é de tipo oscilatório, o ordenamento pode ser ferro ou antiferromagnético entre vizinhos, levando aos vários tipos de magnetismo.

Deste modelo e de suas conseqüências surgiu um outro grande atrativo das ligas de Heusler. A polarização eletrônica pode ser sentida no núcleo de qualquer sítio da rede via campo hiperfino. Este fato originou o maior número de trabalhos de Heusler dos físicos que medem estes campos via NMR, correlação angular, Mössbauer ou outra técnica. Um excepcional volume de dados sobre campos hiperfinos em vários sítios de várias ligas é conhecido. Dois trabalhos de "review" já surgiram sobre este assunto [45,46] mas estes estão hoje um pouco ultrapassados. Um trabalho recente neste campo é o de Schaf [47] realizado no Instituto de Física da UFRGS em 1979. Apesar do grande esforço não se conseguiu até hoje a concordância efetiva dos resultados experimentais com as previsões teóricas. Pouco se duvida, porém, da idéia de que é a interação s-d a responsável pelos acoplamentos entre momentos magnéticos nestas ligas, não se descartando outros acoplamentos com influência menor.

Um esforço isolado, mas importante, foi realizado por Ishikawa e Noda [48] no espalhamento inelástico de neutrons. Desenvolveram excelente trabalho na determinação da relação de dispersão de magnons no Cu_2MnAl , Ni_2MnSn e Pd_2MnSn e realizaram cálculos muito interessantes a partir das experiências sobre as interações de acoplamento entre vizinhos magnéticos próximos e afas

tados.

Outro esforço se concentra simplesmente na metalurgia das ligas, já que nem todas as ternárias com estequiometria correta caem na estrutura $L2_1$. Também aqui há muitos trabalhos de forma que não os citamos.

Curiosamente os experimentais dedicaram pouco esforço ao comportamento volumétrico ("bulk properties") das ligas de Heusler. Medidas tradicionais do estado sólido tais como resistividade, efeito Hall, calor específico, poder termoelétrico e condutividade térmica são encontradas muito esparsamente. Esta deficiência de dados experimentais prejudica seriamente o melhor conhecimento destas ligas. No entanto, nos últimos anos há sinais de que estas lacunas serão preenchidas [49,50].

Do lado teórico podemos observar três esforços distintos. Primeiramente podemos citar os cálculos de Soltys que envolvem o comportamento estrutural das ligas. É intuito destes estudos a melhor compreensão de quando uma liga X_2YZ cairá na estrutura $L2_1$ [51]. Em segundo lugar, e mais importante, nota-se o esforço de cálculos de campos hiperfinos a partir de modelos simplificados. Citamos aí os modelos de Caroli e Blandin [52], Daniel e Friedel [53], Jena e Geldart [54] e Blandin e Campbell [55]. Todos os modelos tentam usar a teoria do RKKY ou Friedel-Anderson para explicar os valores e sinais de campos hiperfinos. O lado fraco destes cálculos é que as teorias são válidas para o caso assintótico. Em segundo lugar surgem blindagens próprias à liga que dependem da diferença de valência dos elementos empregados, e, como tais blindagens se somam aos efeitos do RKKY (e não são bem conhecidos) os ajustes entre teoria e expe-

rimento são somente fenomenológicos. Um excelente "review" é feito na tese de J.Schaf [47].

Em terceiro lugar e de maior importância para este trabalho surgem os trabalhos de cálculos da estrutura eletrônica das ligas de Heusler, cálculos estes realizados pelo "grupo Ishida". Este grupo dedicou um tremendo esforço usando o método de ondas planas aumentadas simetrizadas (SAPW) no cálculo via computador da estrutura de bandas do Cu_2MnAl [56] do Ni_2MnSn e Pd_2MnSn [57]. Cálculos de estrutura de bandas sempre são extremamente complexos e os resultados nem sempre condizem com o esforço. Também, como há vários métodos completamente distintos, alguns são mais indicados para certos materiais que outros. Nas ligas de Heusler tem-se pouca informação sobre a estrutura eletrônica experimentalmente. Deve-se portanto tomar estes resultados como um importante guia, sem no entanto esperar demais.

E o que nos ensinam os resultados? Dividindo os elétrons em categorias de spin majoritário e minoritário as curvas $\epsilon(\vec{k})$ apresentam o nível de Fermi numa zona dominada por bandas sp. Longe abaixo encontramos curvas achatadas que correspondem às bandas d do Mn e dos átomos x (Cu, Ni, Pd). Acima do nível de Fermi encontramos curvas chatas que correspondem à banda d do Mn. Esta banda, de spin minoritário, encontra-se praticamente vazia. Reproduzimos na figura IV.2 os resultados para o Cu_2MnAl .

As curvas da densidade de estados evidenciam o mesmo, isto é, que o nível de Fermi se encontra numa região de baixa densidade de estados que separa duas regiões, uma ocupada e outra não, de altas densidades de estado. A figura IV.3 mostra estas evidências. A diferença entre as três ligas são poucas, mas

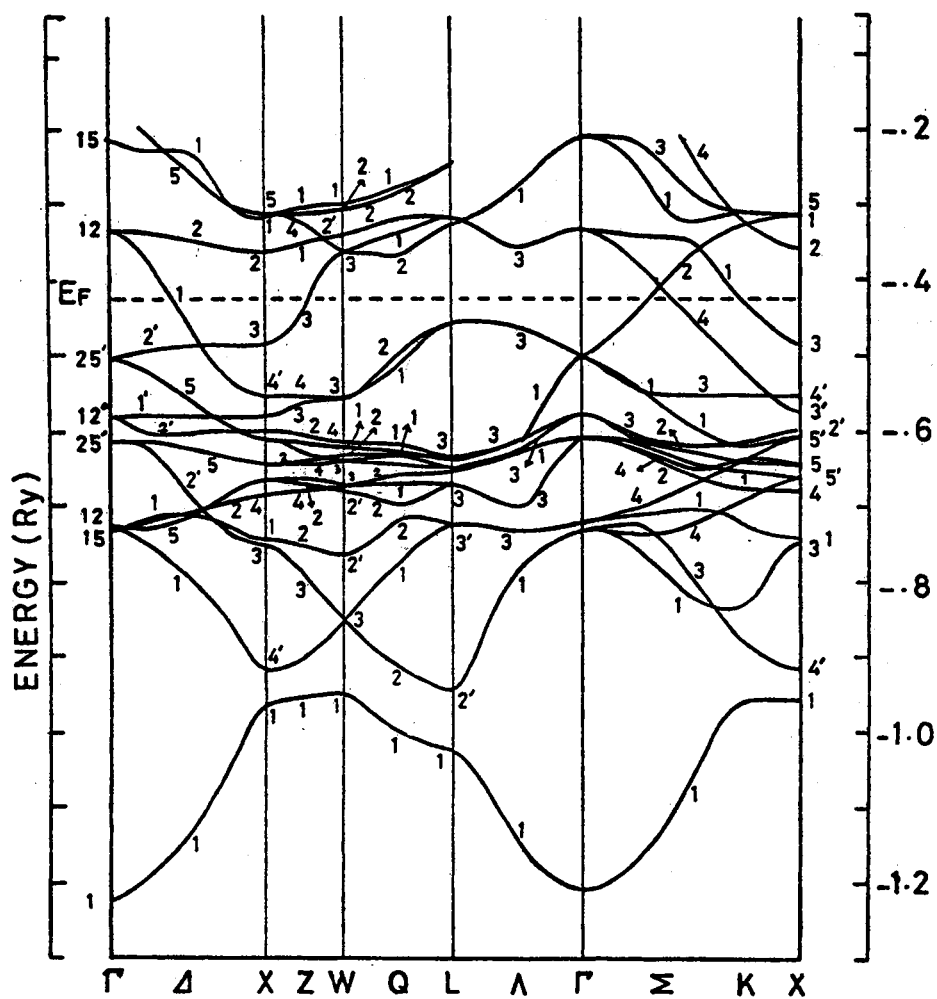


Figura IV.2 - Bandas de energia para os spins minoritários da liga Cu₂MnAl.

existem, segundo os cálculos, a nível de spins minoritários so mente.

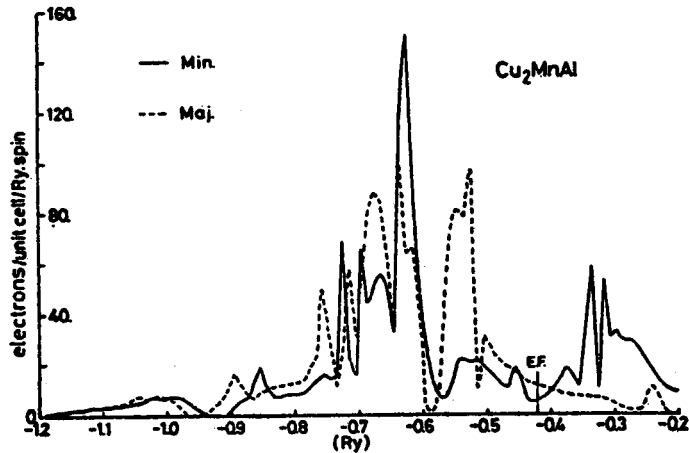


Figura IV.3 - Curvas de densidade de estados para o Cu_2MnAl .

Mais recentemente o grupo Ishida, usando um esquema de interpolação, mapeou, via computador, as várias folhas da superfície de Fermi destas mesmas três ligas [58]. Também aqui é feita a divisão entre elétrons de spin majoritários e minoritários. As três ligas apresentam superfícies para spin majoritário muito semelhantes com clara dominância de superfícies "hole-like". Diferenças surgem para as superfícies de spin minoritário. Os autores clamam por experimentos que mapeiem a superfí-

cie de Fermi para fins de comparação com os cálculos. Não reproduzimos as figuras aqui.

V - RESULTADOS DE RESISTIVIDADE E ESCA EM LIGAS DE HEUSLER

V.1 - Resultados Anteriores

Dois trabalhos importantes e pioneiros no estudo da resistividade elétrica em ligas de Heusler foram realizados por Kunzler et al. em 1979 e 1980 [59,60]. É a primeira medida realmente comprometida de que se tem notícia. Trata-se de estudar por completo a liga Cu_2MnAl na forma pura ou com "impurezas" na forma $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)$. De certa forma, iniciar com medidas de resistividade nesta liga se caracteriza por uma escolha muito feliz como veremos logo mais.

Cu_2MnAl é uma Heusler ferromagnética com $T_C = 630$ K. Ela tem estrutura $L2_1$ a temperaturas elevadas, mas, por meio de "quenching", pode-se levá-la a apresentar esta estrutura também em temperaturas ambiente e abaixo. Na forma ordenada a liga foi medida e apresentou uma curva conforme figura V.1. Uma outra forma de apresentar os resultados é separar a resistividade em seus valores residual e ideal (Regra de Matthiessen):

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_i(T), \quad (\text{V.1})$$

num gráfico log-log de $\rho_i \times T$ conforme figura V.2.

Cu_2MnAl apresenta as seguintes peculiaridades resistivas:

a) em baixa temperatura $\rho_i(T)$ varia com T^5 , que não é usual para ferromagnetos.

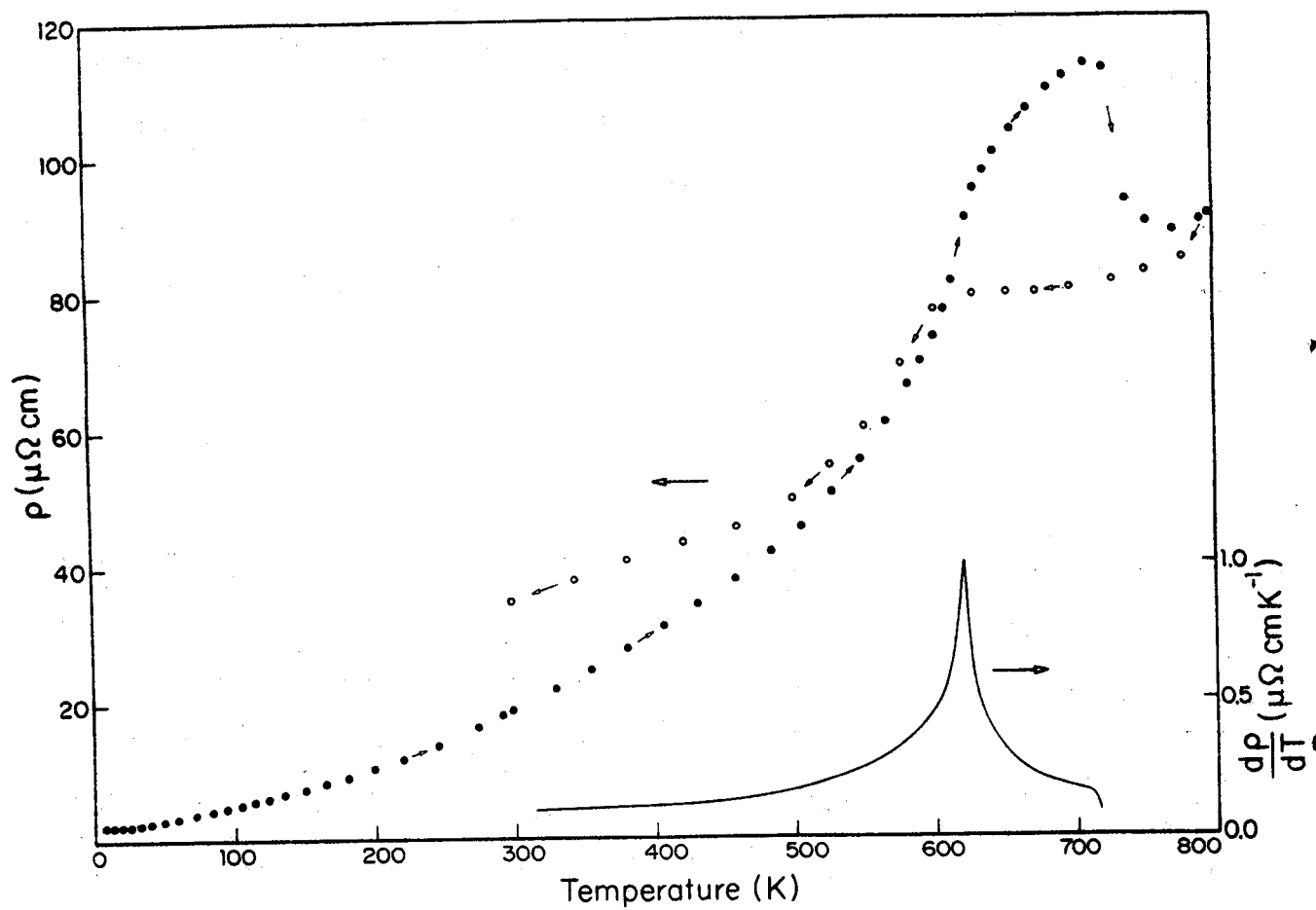
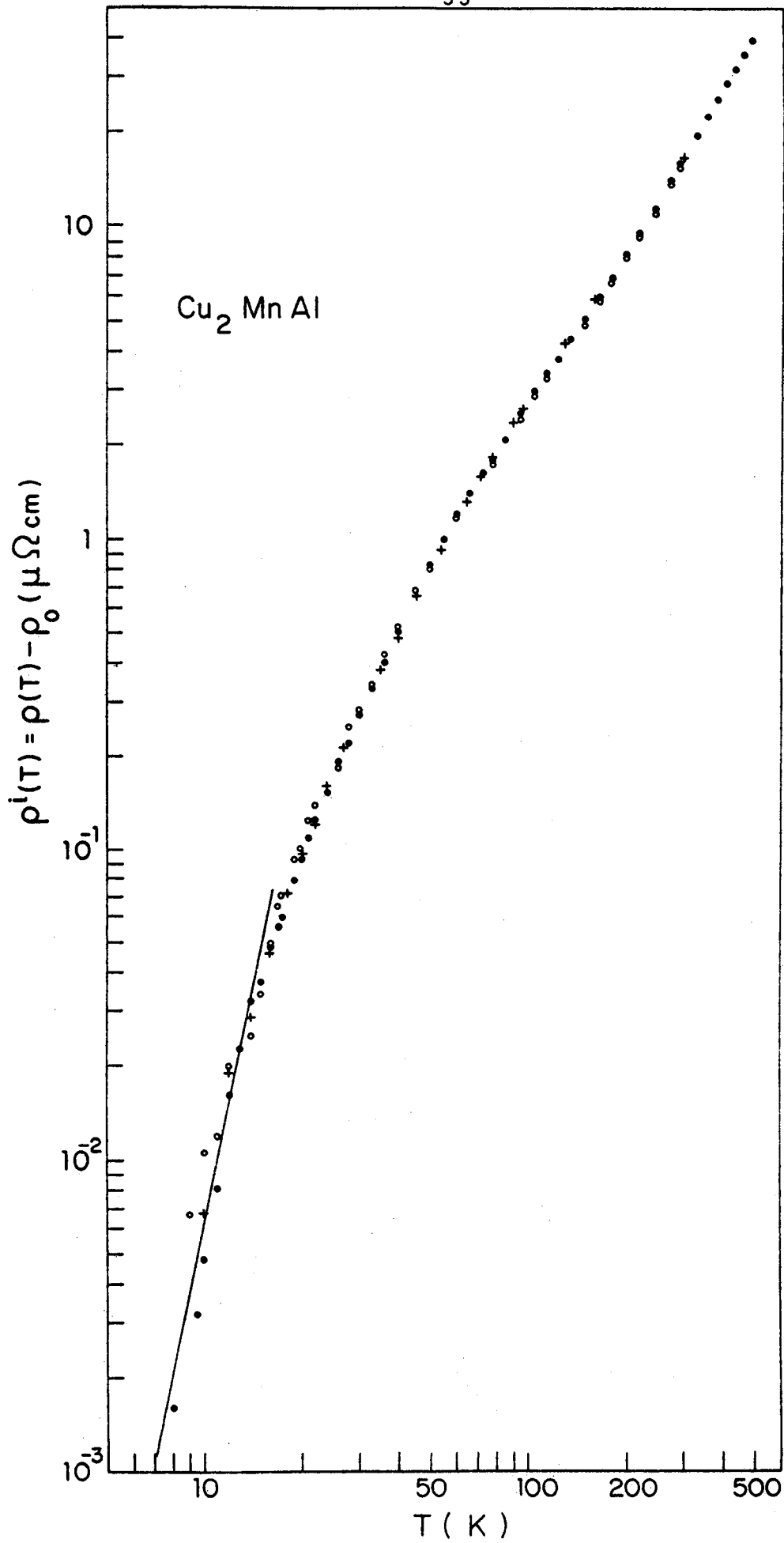


Figura V.1 - Resistividade do Cu_2MnAl .

Figura V.2 - Resistividade ideal do Cu_2MnAl .

b) entre 270 e 485 K é válido o "fitting" fenomenológico

$$\rho_i(T) = AT + BT^2 . \quad (V.2)$$

O termo dominante quadrático é atribuído a espalhamento magnético, enquanto que o linear é atribuído a fônons.

c) acima de T_C a liga fica instável, impedindo o estudo detalhado. (Mais tarde verificou-se que esta instabilidade ocorre já abaixo de T_C)

d) a curva $d\rho/dT$ fornece a temperatura de Curie em concordância com a literatura.

Kunzler et al. interpretaram estes resultados na seguinte forma: a funcionalidade T^5 em baixa e o valor razoável de A na eq. (V.2) permitem uma interpretação da resistividade em termos de espalhamento elétron-fônon. Tais funcionalidades são previstas e foram descritas na secção III.3. O termo BT^2 na eq. V.2 foi atribuído ao espalhamento por desordem de spin. Este espalhamento, no entanto, não está presente de forma detectável em baixa temperatura, e isto é muito feliz já que permite a interpretação precisa do espalhamento elétron-fônon. Isto quer dizer que o espalhamento magnético ou "morre" em baixas temperaturas ou fica tão fraco que não é mais medido.

O teste mais forte da interpretação do espalhamento por desordem de spin em temperaturas intermediárias foi realizado na medida das ligas $Cu_2Mn(Al_{1-x}Sn_x)$. Seguiu-se na interpretação o argumento de Coles [24] que escreve a resistividade na forma:

$$\rho = (P_d + P_x + P_f + P_s)F, \quad (V.3)$$

onde os P's são operadores perturbação que são causadas por de feitos, impurezas, fônons e spin, respectivamente. F depende da estrutura de banda. No modelo de desordem de spin, F é considerado constante, enquanto que as variações em $\rho_i(T)$ dependem do P_s . No modelo de Mott, P_s é pensado nulo e toda a variação de $\rho_i(T)$ se deve a F (veja eq. (III.40) em diante). Fazendo-se ligas com "impurezas" controladas, $P_x F$ deve ser constante no modelo de desordem de spin. A experiência demonstra claramente que a adição de impurezas de forma diluída não provoca desvio da regra de Matthiessen, o que fortalece a hipótese de espalhamento por desordem de spin no Cu_2MnAl . Assim, esta liga mostrou se comportar como se os elétrons de condução fossem espalhados intrabanda via fónon e em temperaturas intermediárias de forma aditiva pela desordem no sistema de spins localizados.

V.2 - As Ligas que Compõe este Trabalho

A tese presente é parte de um plano de pesquisa mais amplo que envolve as ligas de Heusler. Este plano certamente envolverá elementos do Grupo de Resistividade do Instituto de Física da UFRGS por mais alguns anos.

Na parte que corresponde a esta tese visou-se ã continuidade dos estudos iniciados na Cu_2MnAl . Foram, assim, atacadas várias ligas de Heusler com composição de elementos X e Z diferentes, que, após analisadas, efetivamente aumentaram o nos

so espectro de conhecimento largamente, como veremos a seguir. Além disto realizaram-se algumas excursões (com maior e menor sucesso) para fora do domínio das Heusler, como seja as ligas B2 e as Cl_b . A seqüência aqui apresentada é a histórica. Não descrevemos criostatos, técnica de medida, controladores de temperatura e equipamento. O leitor interessado deve para tanto se valer da tese de Kunzler que detalha estes aspectos claramente [40]. No entanto, salientamos que todas as ligas foram fabricadas ao mínimo em duplicata e analisadas por raio-x, metalografia e resistividade. A tabela V.1 detalha modos de fabricação utilizados.

a) Cu_2NiSn

Dentre as Heusler a liga Cu_2NiSn ocupa um lugar especial por ser diamagnética. Isto quer dizer que os átomos de Ni que no metal puro apresentam um pequeno momento magnético aqui não mais tem esta característica.

Os detalhes de fabricação desta liga podem também ser encontrados no Apêndice 1. Sob análise de raio-x detecta-se que esta liga é $L2_1$ com pequena precipitação de outra fase. A curva de resistividade pode ser apreciada na figura V.14. Em baixa temperatura se evidencia o alto ρ_0 desta liga. Nesta mesma gama de temperaturas Cu_2NiSn repete o efeito da Cu_2MnAl . Em temperaturas intermediárias, porém, a forte resistividade magnética está ausente como se espera para uma liga diamagnética. Acima de $160^\circ C$ Cu_2NiSn se decompõe e volta a se recompor em $500^\circ C$. Detalhes disto podem ser encontrados no Apêndice 1 com análises de raio-X, termogravimetria e resistividade. Neste estudo, inclusive, conse

TABELA V.1 - Detalhes de fabricação das ligas.

Liga	Fusão	Tratamento Térmico		Análises Experimentais Realizadas (X)						
		Tempo	Temperat. (°C)	Perda <0.5%	Raio-X	Metalogr.	Resistividade	ESCA	Microanálise	DTA
Cu ₂ NiSn	Forno elétrico	2 d	700	X	X	X	X			X
Pd ₂ MnSn	Forno indução	3 d	750	X	X	X	X	X		
Pd ₂ MnSb	Forno indução	3 d	750	X	X	X	X			
Pd ₂ MnIn (SC)	Forno indução	3 d	800	X	X	X	X	X		
Pd ₂ MnIn (Q)	Forno indução	3 d	800 (Q)	X	X	X	X			
Pd ₂ MnAl	Forno indução	3 d	800	X	X	X	X			
Pd ₂ MnSb	Forno indução	5 d	650	X	X	X	X			
CuMnSb	Forno indução	5 d	650	X	X	X	X			
NiMnSb	Forno indução	27 d	650	X	X	X	X			
Cu ₂ MnIn	Forno elétrico (Vários tempos)	2 d	534 (Q) +300	X	X	X	X		X	

gue-se aplicar corretamente a teoria de Markowitz [61].

Na figura V.3 apresentamos os pontos experimentais do Cu_2NiSn num gráfico de resistividade reduzida contra temperatura reduzida em confronto com a linha que representa a lei de Bloch-Grüneisen também reduzida (veja eq. (III.35)). Detalhes sobre este procedimento podem ser encontrados no Apêndice 2. O confronto mostra boa concordância entre teoria do espalhamento elétron-fônon para metal de banda s com os resultados experimentais na Cu_2NiSn .

b) Pd_2MnSn

As ligas baseadas no Pd são o chão de P.J.Webster. Seguimos suas receitas para produzir o Pd_2MnSn [41], que é um ferromagneto com $T_C = 189$ K. A fabricação é encontrada no Apêndice 3. A curva de resistividade do Pd_2MnSn pode ser encontrada na figura V.14. A derivada experimental ao redor de T_C pode ser vista no Apêndice 3, em boa concordância com determinações com outros métodos [41]. Separando as resistividades conforme eq. (V.1) obtemos baixas resistividades residuais, ao redor de $4 \mu\Omega$ cm, e resistividades ideais conforme figura V.4.

Esta liga não apresenta a lei T^5 em baixa temperatura, mas sim uma funcionalidade aproximada T^3 , bem mais forte. Um fator a destacar é o "disparo" do mecanismo de espalhamento que faz com que notemos movimento forte na resistividade até 2 K, o que não ocorre no Cu_2MnAl e no Cu_2NiSn . Em temperaturas intermédias pode também ser feito o "fitting" expresso na eq. (V.2).

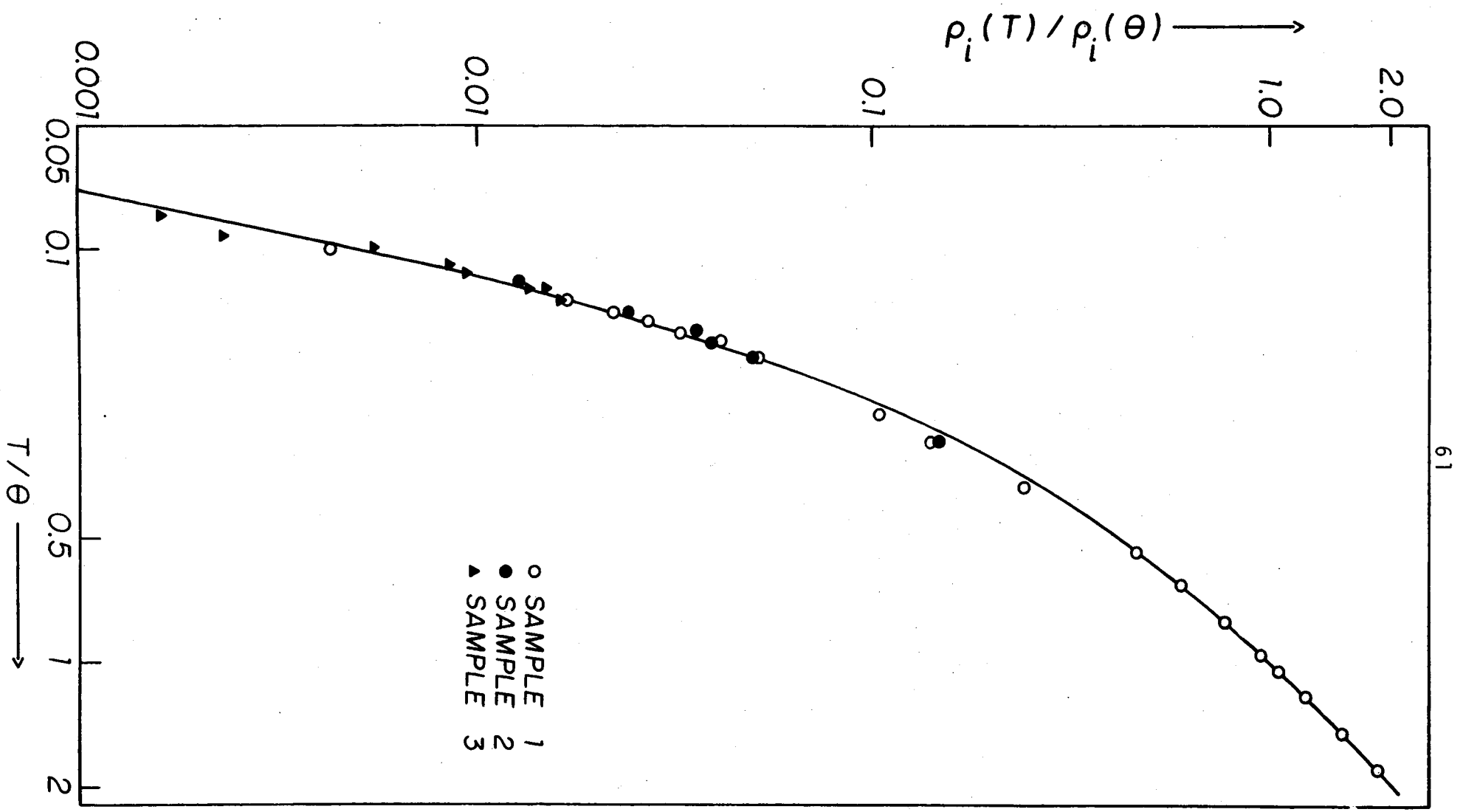
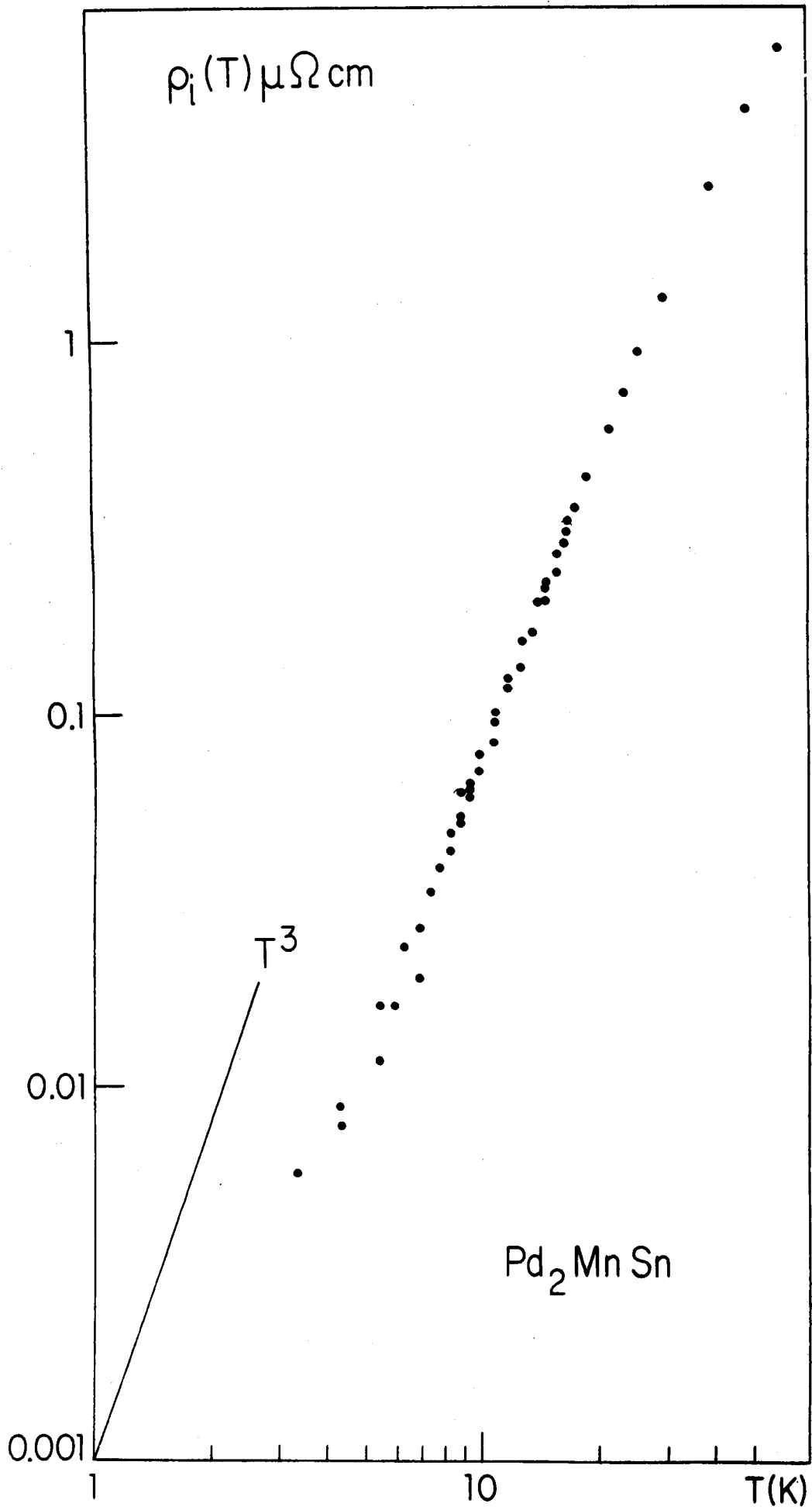


Figura V.3 - Comparação entre dados experimentais da Cu_2NiSn com a lei universal Bloch-Grüneisen. Dados de três amostras.

Figura V.4 - Resistividade ideal do Pd_2MnSn .

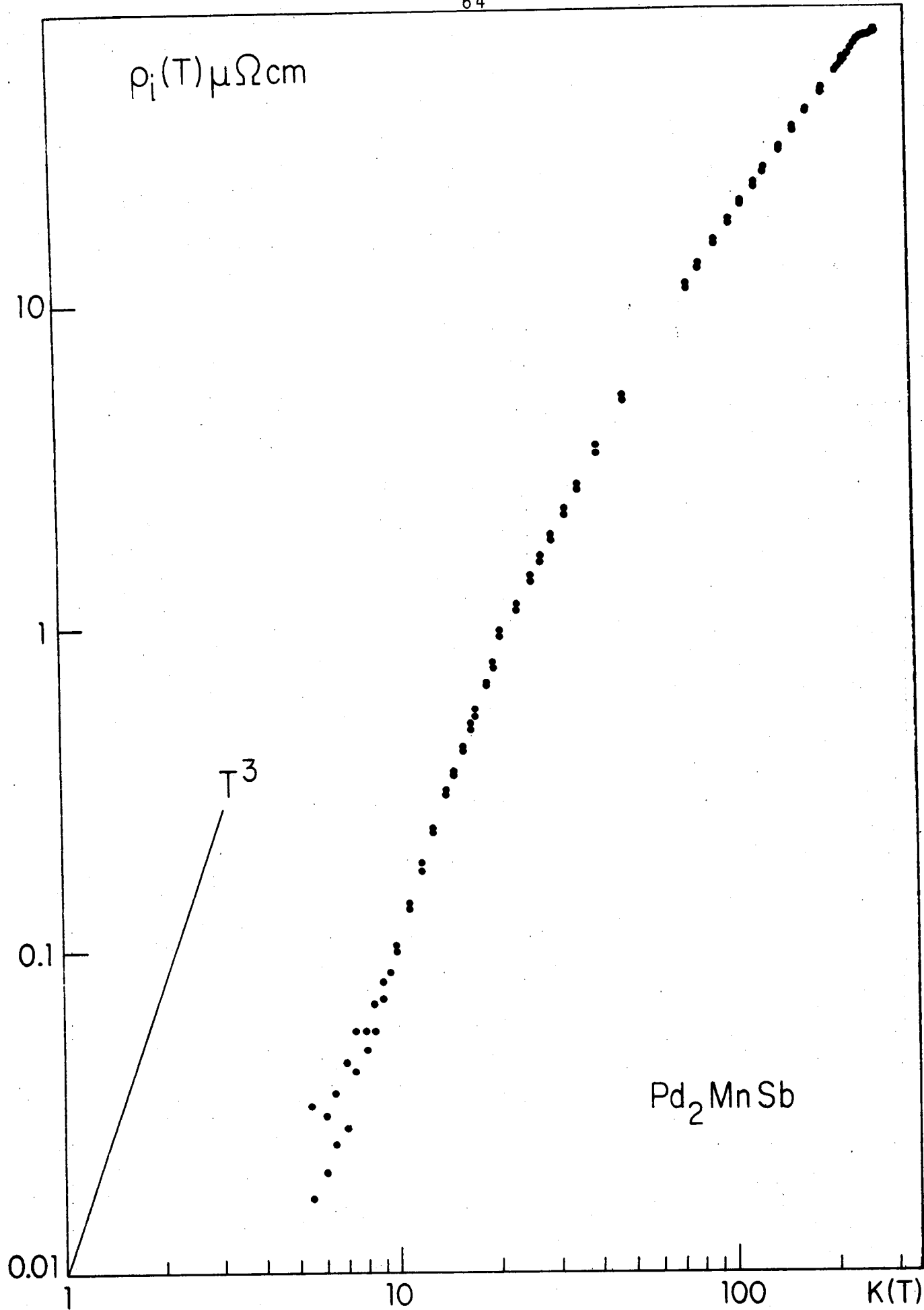
c) Pd_2MnSb

O Pd_2MnSb é, em vários aspectos, muito similar ao Pd_2MnSn . Ferromagneto de $T_C = 247$ K apresenta um bom ordenamento $L2_1$. Sua preparação pode ser encontrada no Apêndice 3. Um fator experimental que se deve ressaltar, que não é citado na literatura, é o grande calor exotérmico de formação das ligas de Pd em geral. A curva de resistividade do Pd_2MnSb pode ser encontrada na figura V.14. A resistividade residual é mais alta que a do Pd_2MnSn e a $\rho_i(T)$ também obedece uma lei T^3 em baixa conforme figura V.5. Aqui também vale o "fitting" da eq. (V.2).

d) Pd_2MnIn (S.C. - slow cooled)

Esta liga é um caso a parte. É um antiferromagneto de $T_N = 142$ K. Conforme o leitor já deve ter notado, não há tratamentos teóricos adequados para os antiferromagnetos no que tange às resistividades. O problema básico reside no fato que o antiferromagneto tem zonas de Brillouin distintas para a rede magnética e para a rede atômica. As complicações daí emergentes têm causado dificuldades. Até mesmo as resistividades residuais dos antiferromagnetos são causa de polêmica.

Conforme já se lê em Webster [41], Pd_2MnIn , dependendo do tratamento térmico, pode apresentar maior ou menor desordem B2. Nesta estrutura B2 os átomos Y e Z não mais aparecem ordenados formando a superestrutura, mas sim aleatoriamente. Fica assim a estrutura cúbica simples com uma base desordenada de PdMn ou PdIn. Resfriando a liga Pd_2MnIn lentamente (S.C.) de 800°C esta desordem B2 é mantida num mínimo, enquanto que um resfriamento rápido (Q) fá-la crescer. Não se sabe, hoje, como

Figura V.5 - Resistividade ideal do Pd_2MnSb .

controlar melhor este desordenamento. Detalhes da preparação do Pd_2MnIn (S.C.) aparecem no Apêndice 3. Sua curva de resistividade pode ser encontrada na figura V.14. A resistividade residual é alta, como ocorre em todos os antiferromagnetos [10]. A resistividade ideal vem representada na figura V.6. Esta se apresenta extremamente forte com funcionalidade que se aproxima de T^2 . O ajuste fenomenológico V.2 não se aplica a esta liga antiferromagnética.

e) Pd_2MnIn (Q - quenched)

O aumento da desordem na liga Pd_2MnIn vem acompanhado de vários fatos interessantes na resistividade. A ρ_0 aumenta como se espera, de $\sim 4 \mu\Omega \text{ cm}$. A $\rho_i(T)$ muda um pouco sua funcionalidade. A forma da derivada experimental da resistividade ao redor de T_C muda por completo como se vê na figura V.7. O valor de T_N na desordenada é $\sim 40 \text{ K}$ mais baixo que na Pd_2MnIn (S.C.). O coeficiente angular da reta da resistividade acima de T_N cai com o aumento da desordem.

f) Pd_2MnAl

A liga com alumínio tem como característica a ausência completa de ordem Mn-Al. Isto quer dizer que a liga na estequiometria correta com qualquer tratamento térmico cai na estrutura B2. Apesar disso a liga é antiferromagnética [42] com $T_N = 247 \text{ K}$.

Em tudo a Pd_2MnAl é semelhante à Pd_2MnIn (Q) no que tange à resistividade. A curva de resistividade está representada na figura V.14. Em baixa temperatura a ρ_i apresenta uma funcionalidade T^2 pura conforme mostra a figura V.8. A derivada da

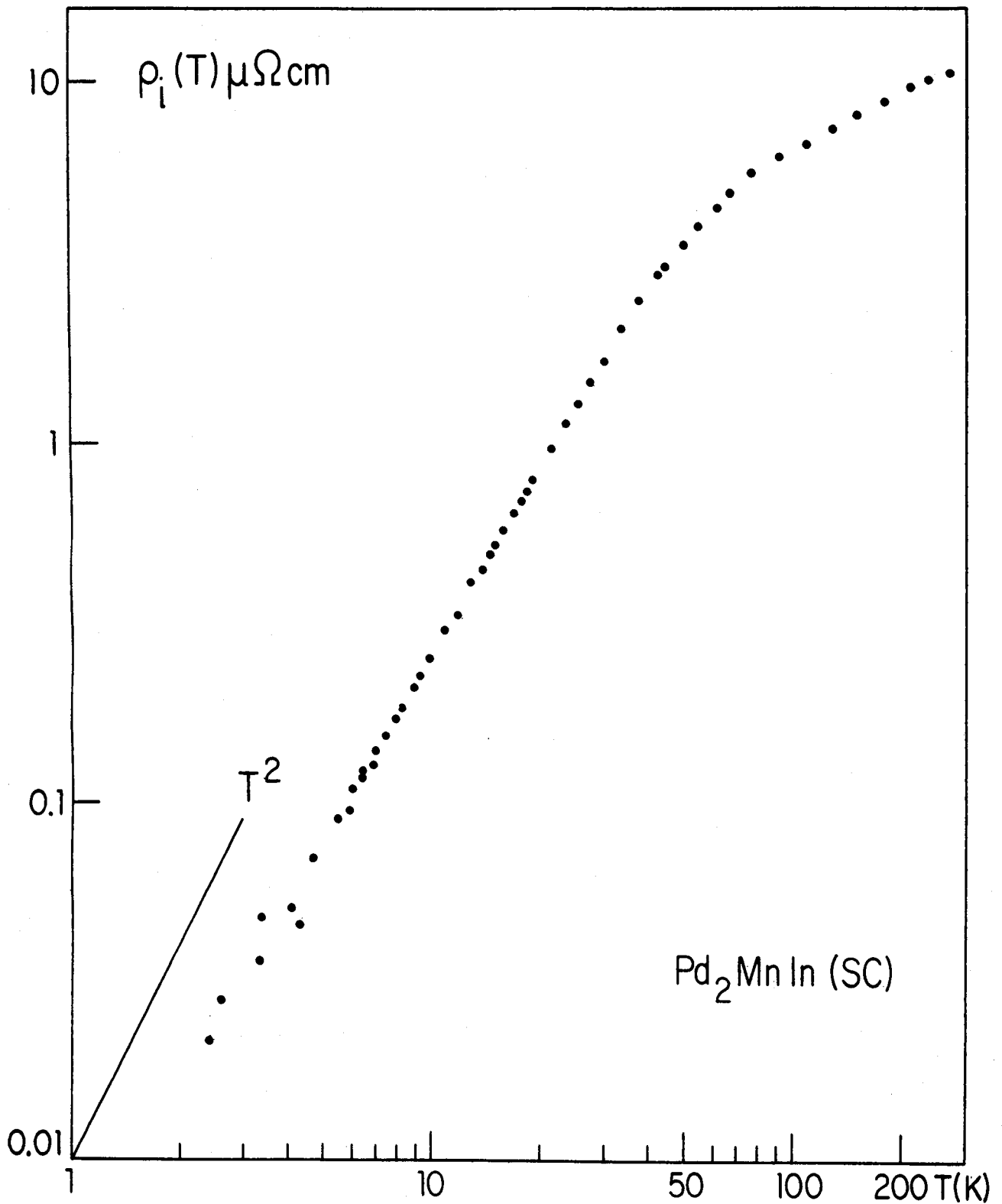


Figura V.6 - Resistividade ideal do Pd_2MnIn (S.C.).

resistividade é encontrada na figura V.7 ao redor de T_N .

$$\frac{1}{\rho_c} \frac{\Delta \rho_i}{\Delta T} \text{ (K}^{-1}\text{)}$$

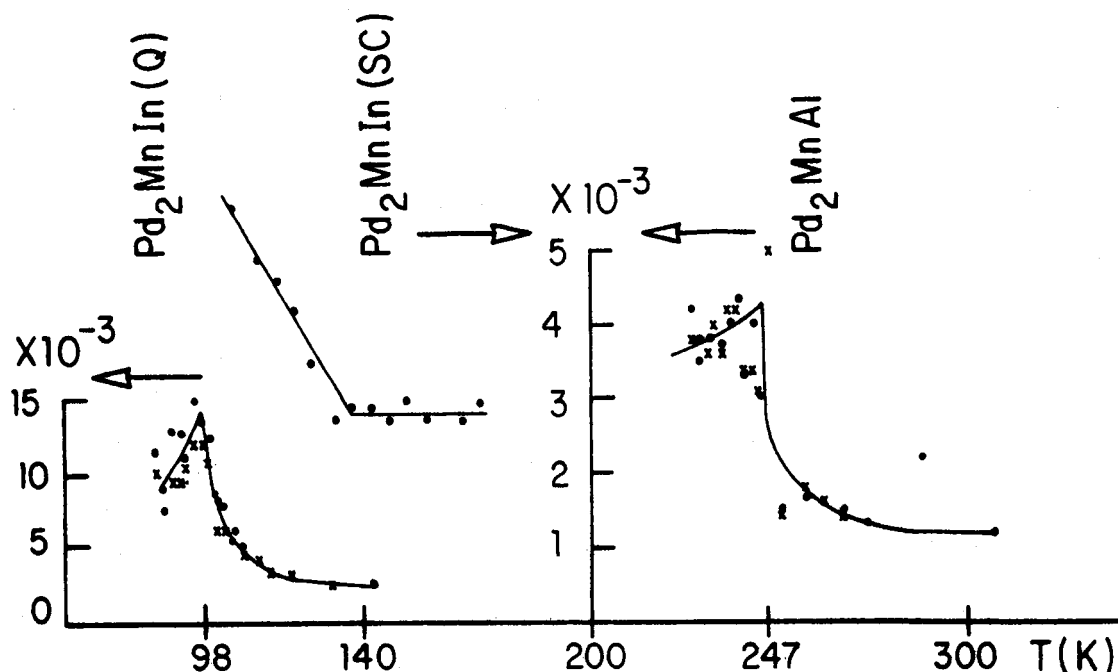


Figura V.7 - $\frac{d\rho}{dT}$ ao redor de T_N para Pd_2MnIn (ordenado e desordenado) e para Pd_2MnAl . A ordenada central refere-se ao Pd_2MnIn (S.C.) e ao Pd_2MnAl .

g) Cu_2MnIn

Apesar de várias tentativas, seguindo as receitas de Coles et al. [62] e Tenhover et al. [63], que são diversas, não conseguimos fabricar uma liga pura L2_1 . As ligas de melhor análise de raio-x apresentam uma curva de resistividade em baixa temperatura como vemos na figura V.9.

Apresentamos estas curvas mais como curiosidade pois a Física em ligas com precipitações não é boa. Mas valem como uma lembrança ao leitor das várias facetas da resistividade. Cla

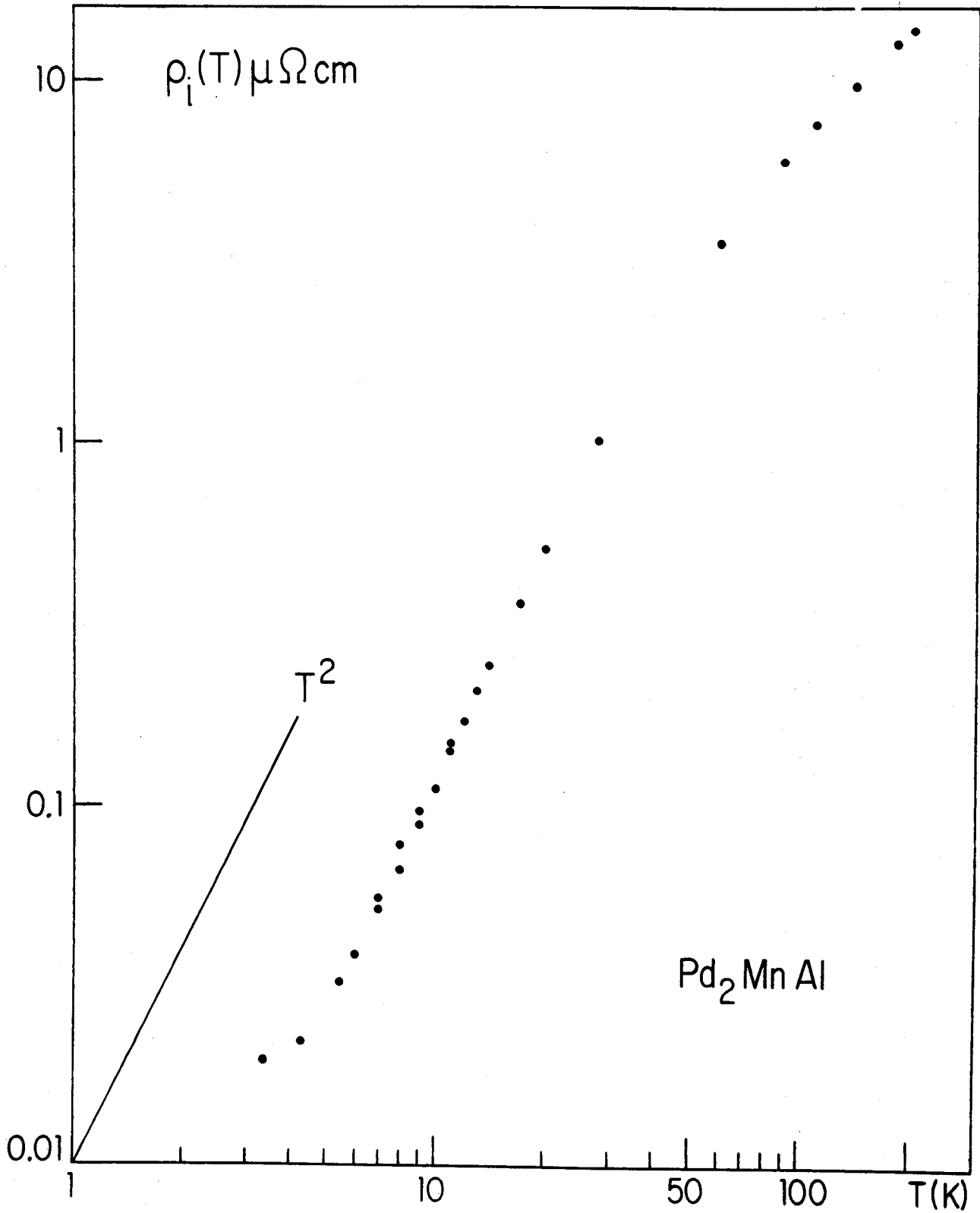


Figura V.8 - Resistividade ideal do Pd_2MnAl .

ramente, abaixo de 4 K, temos uma transição abrupta que s̄o pode ser de origem supercondutora. Estimamos que tal transiç̄o se de veria ao In que ̄e supercondutor a 3.8 K. Devemos ter segregaç̄o de In nesta liga. Esta suposiç̄o foi amplamente confirmada numa microanálise no microsc̄pio eletr̄nico da UFMG numa gentileza de Grandi [64]. Constatada esta segregaç̄o a análise da curva de re sistividade perde seu sentido.

Mesmo assim reproduzimos uma curva de resistividade de um monocrystal de Cu_2MnIn publicada recentemente por K.Kondo et al. [65] na figura V.14. N̄o existem informaç̄o es sobre a resis tividade em baixa temperatura desta liga.

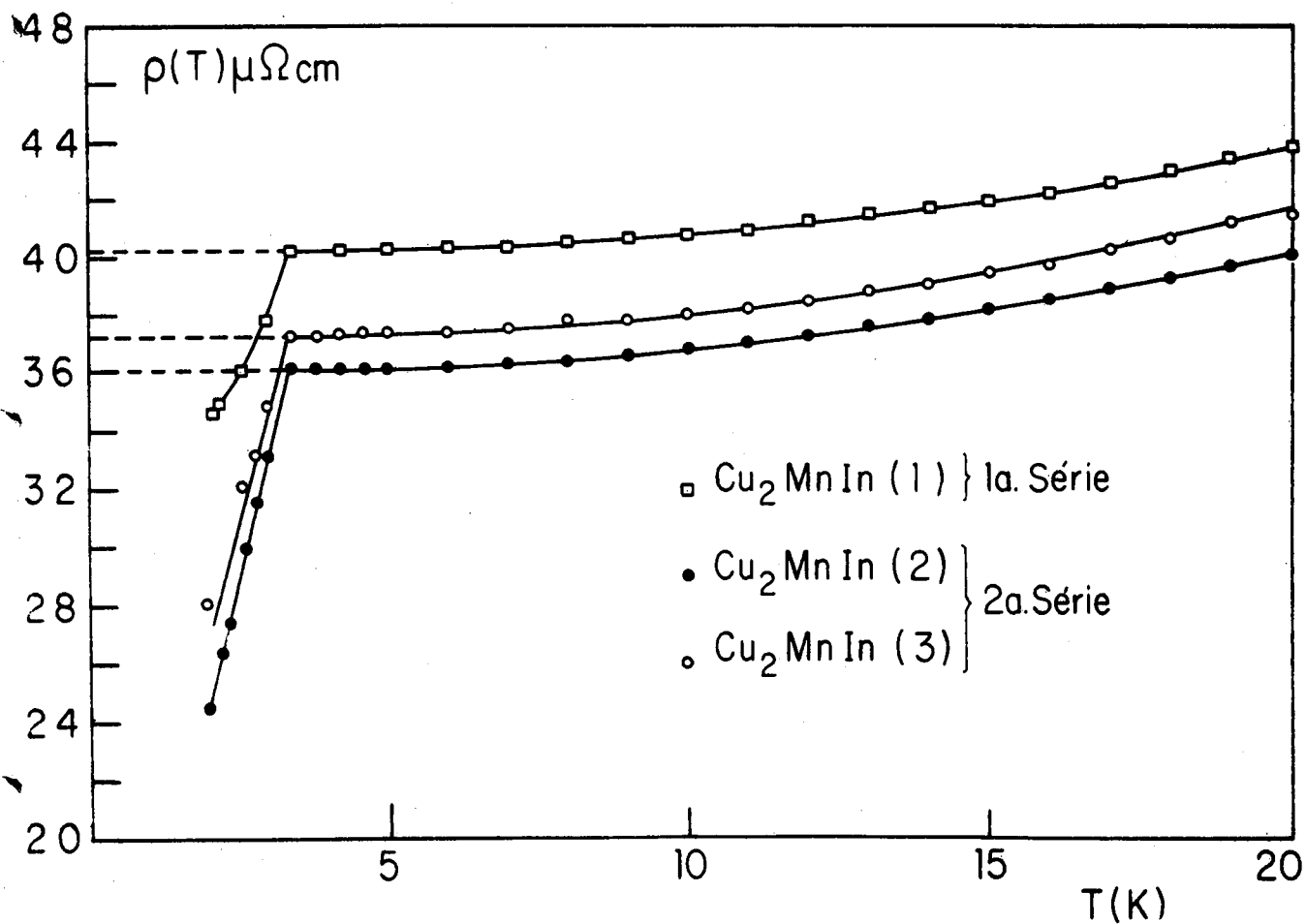


Figura V.9 - Resistividade em baixa temperatura do Cu_2MnIn .

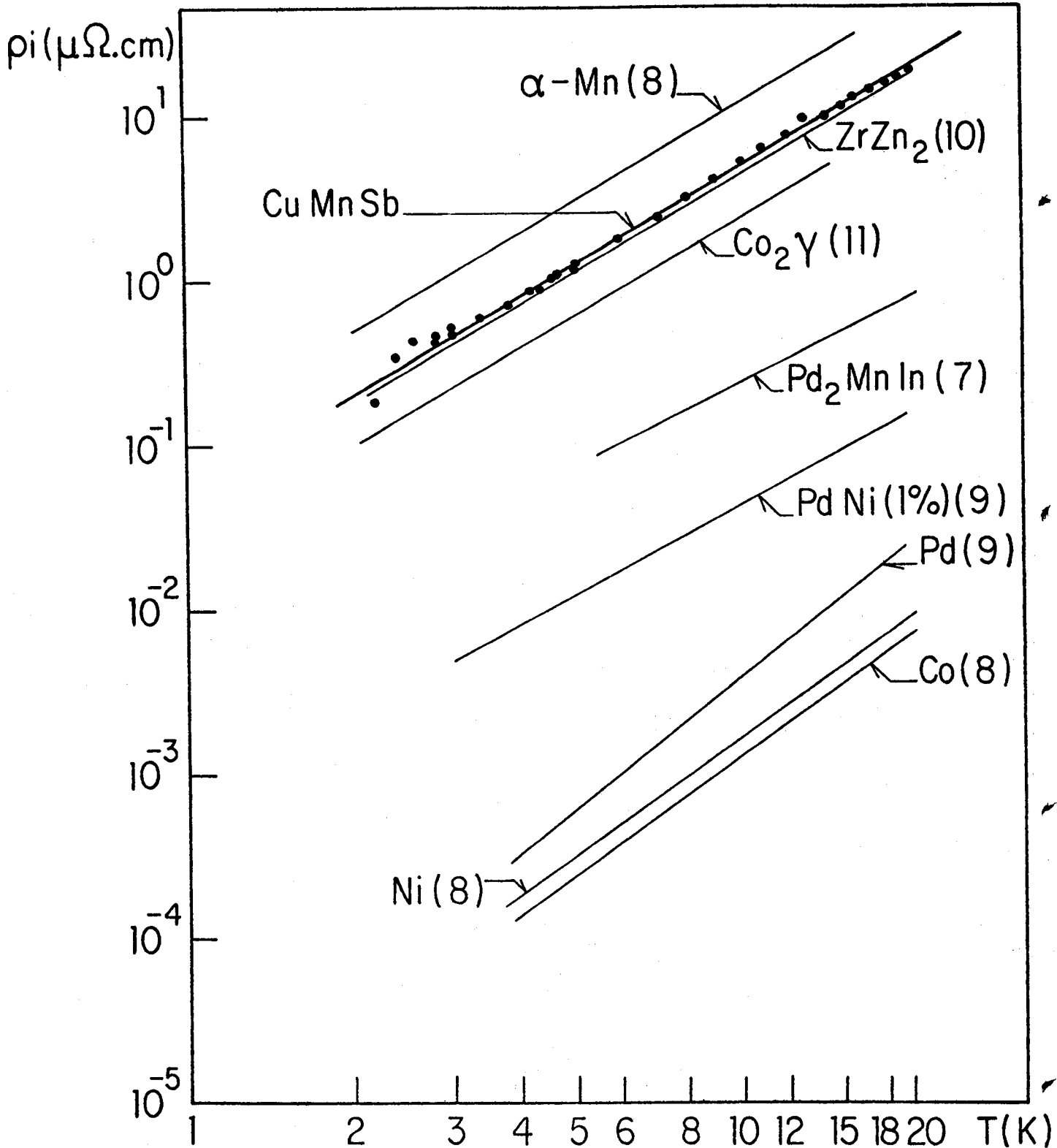


Figura V.10 - Resistividade ideal do CuMnSb em comparação a outros elementos e ligas. Referências no Apêndice 4.

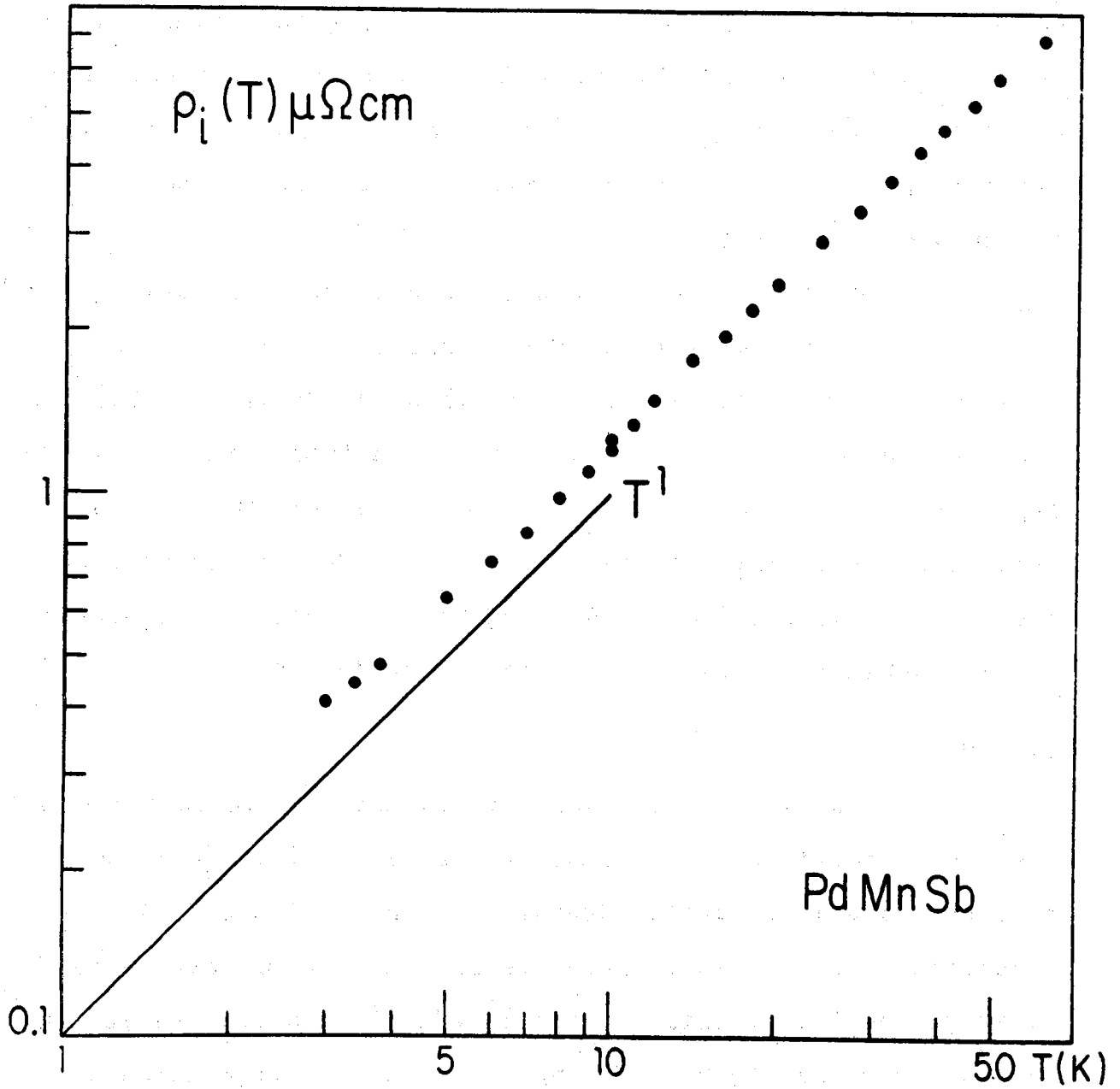


Figura V.11 - Resistividade ideal do PdMnSb.

h) CuMnSb

Esta liga ternária apresenta a estrutura Cl_b que é to da similar a $L2_1$, apenas estando vagos metade dos sítios do elemento X. Apesar desta similaridade não conseguimos encontrar pontos em comum na resistividade. A fabricação da liga CuMnSb está descrita no Apêndice 4. O ordenamento é muito bom, mas a liga é difícil pois o Sb tem a característica de deixar as amostras extremamente quebradiças.

CuMnSb é um antiferromagneto e a curva de resistividade de ρ a figura V.14 mostra isto claramente. Temos alta ρ_0 e o T_N a 50 K em boa concordância com outras técnicas de medida [66]. A funcionalidade da $\rho_i(T)$ é T^2 pura em baixa temperatura com um espetacular altíssimo coeficiente. A figura V.10 mostra uma comparação entre várias resistividades ideais de diferentes elementos e compostos. De 200 a 300 K CuMnSb apresenta comportamento linear também com um alto coeficiente angular de $\rho \times T$.

i) PdMnSb

Esta liga Cl_b apresenta problemas de precipitação de fase. Na literatura encontramos referências a isto [66] e o constatamos nos difratogramas. Conforme se vê na figura V.14 ela apresenta um ρ_0 elevado, apesar de ser um ferromagneto. A resistividade ideal apresenta funcionalidade T^1 em baixa temperatura como se vê na figura V.11. Não medimos esta liga acima de T ambiente. O T_C desta liga é realmente elevado pois fica em 500 K [66].

j) NiMnSb

Esta liga é ferromagnética com $T_C = 750$ K. Devido a

este alto valor restringimos as medidas à região de baixas temperaturas. A liga apresenta precipitação de outras fases conforme também se vê na literatura [66]. Apesar disso a ρ_0 é aceitável. A figura V.12 mostra a resistividade ideal do NiMnSb. A funcionalidade da $\rho_i(T)$ é T^2 nesta região.

k) Ni_2Mn (In,Sn,Sb)

As ligas ferromagnéticas de Heusler baseadas no Ni foram, enquanto decorria este trabalho, fabricadas e analisadas detalhadamente por Ogiba, Kunzler e Fraga [60,67,68]. Não fazem parte deste trabalho, mas, os resultados interessam na discussão e no levantamento de sistemáticas.

A sua fabricação é encontrada com detalhes na dissertação de Ogiba [67] ou na tese de Kunzler [60]. A liga com Sb apresenta dificuldades no fabrico, fato que se reflete no ρ_0 . As curvas de resistividade das três ligas podem ser encontradas na figura V.14. Os detalhes da $\rho_i(T)$ são mostrados na figura V.13.

Afortunadamente Ni_2MnSn novamente repete a Cu_2MnAl com uma funcionalidade T^5 . Ni_2MnIn e Ni_2MnSb apresentam uma funcionalidade T^3 . Em temperaturas intermediárias todas as ligas apresentam um bom "fitting" segundo a eq. (V.2), mostrando os espalhamentos magnéticos e fônicos. Acima de T_C só Ni_2MnIn apresenta boa linearidade. Sabe-se que Ni_2MnSb apresenta mudanças estruturais acima de T_C [67].

e) Visão Geral

Todas as informações importantes descritas até aqui podem ser encontradas na figura V.14 e na tabela V.2 a seguir. Nesta tabela enumeramos as diversas ligas com uma série de parâmetros importantes. Vê o leitor que estamos na frente de uma miscelânea de números e curvas. É possível extrair alguma "física" disto? É o que resta saber!

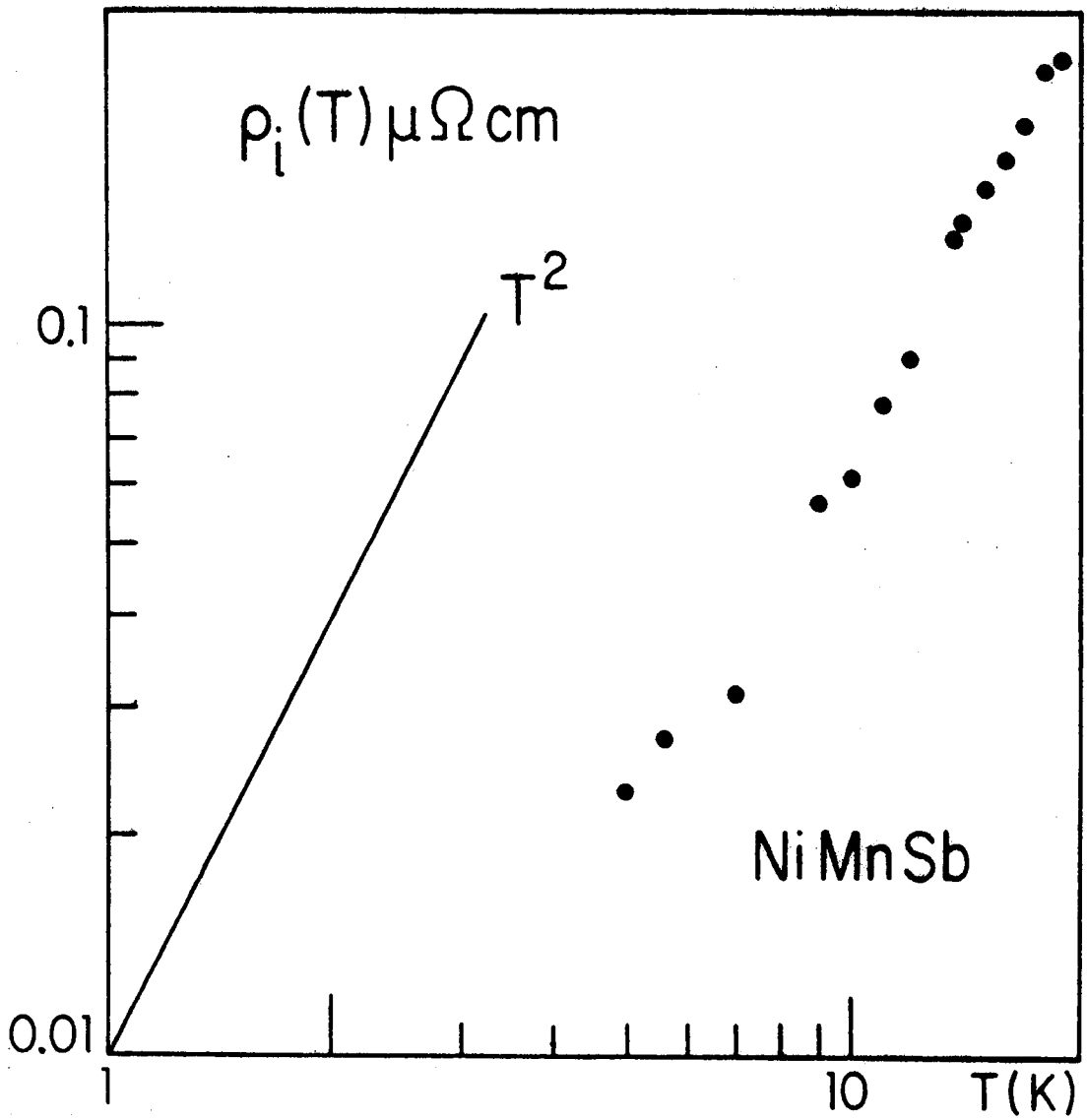


Figura V.12 - Resistividade ideal do NiMnSb.

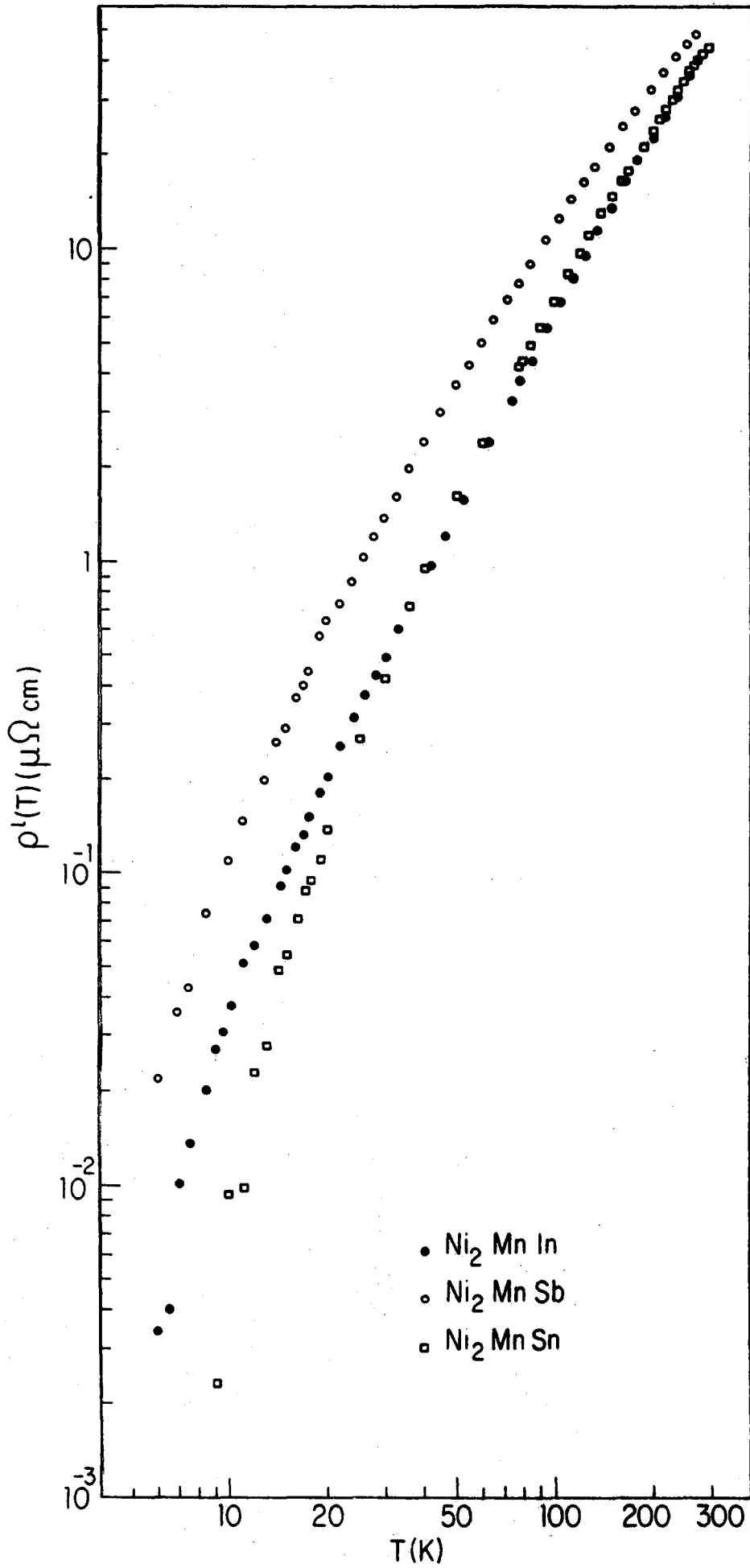


Figura V.13 - Resistividade ideal das ligas Ni_2MnZ .

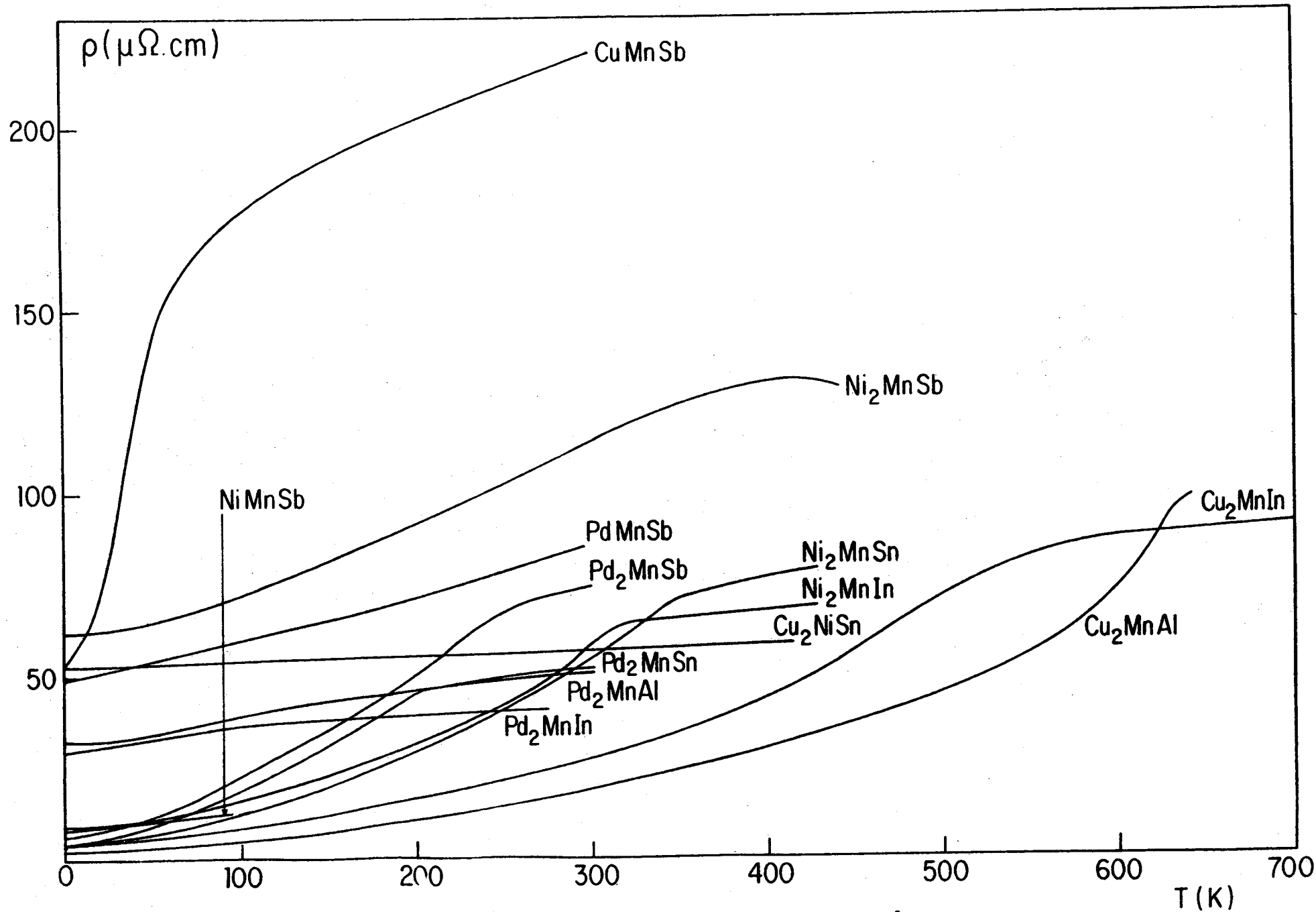


Figura V.14 - Resistividade das ligas de Heusler.

TABELA V.2 - Parâmetros importantes nas ligas de Heusler.

Liga	a_0 (Å)	T_C (K) (T_N)	$\rho_i(T) = aT^n$ ($\mu\Omega$ cm)		ρ_0 ($\mu\Omega$ cm) (menor valor obtido)	$\Delta\rho/\Delta T$ ($\mu\Omega$ cm/K) $T > T_C$
			a	n		
Pd_2MnSb	6.424	247	8.2×10^{-5}	3.07	6.650	10.8×10^{-2}
Pd_2MnSn	6.383	189	1.0×10^{-4}	2.83	3.018	7.1×10^{-2}
Pd_2MnIn (SC)	6.373	(142)	5.6×10^{-3}	1.67	30.260	2.0×10^{-2}
Pd_2MnIn (Q)	6.373	(100)	6.0×10^{-4}	1.86	34.70	1.41×10^{-2}
Pd_2MnAl	6.165	(240)	9.0×10^{-4}	2.14	32.18	1.66×10^{-2}
$PdMnSb$	6.246	500	12.21×10^{-2}	1.0	8.79	-
Ni_2MnSb	6.001	334	7.5×10^{-5}	3.18	61.58	-
Ni_2MnSn	6.052	344	1.1×10^{-7}	4.9	4.84	-
Ni_2MnIn	6.068	323	1.73×10^{-5}	3.3	9.30	3.3×10^{-2}
$NiMnSb$	5.922	750	6.0×10^{-4}	2.05	8.08	-
Cu_2MnAl	5.949	630	6.4×10^{-8}	5.0	2.21	-
Cu_2MnIn	6.188	506	-	-	-	4.5×10^{-2}
$CuMnSb$	6.095	(55)	5.1×10^{-2}	2.0	51.9	17.7×10^{-2}
Cu_2NiSn	5.966	-	2.3×10^{-8}	5.1	49.0	1.42×10^{-2}

V.3 - Resultados de ESCA

Um ponto extremamente importante para a análise do comportamento resistivo é o conhecimento da situação da estrutura eletrônica da liga ao nível de Fermi. O leitor atento terá nota do no capítulo III que todos os cálculos são feitos a partir de modelos que explicitam claramente a situação ao nível de Fermi.

Dever-se-ia para fins de interpretação dos dados acreditar nos cálculos teóricos do grupo Ishida, conforme descrevemos em IV?

Na verdade o espectro ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) não mapeia a superfície de Fermi. Pode, isto sim, dar uma boa idéia sobre a situação da densidade de estados ocupados próximo ao nível de Fermi, bem como sobre a existência ou não de uma banda tipo d ao nível de Fermi. Mas isto já satisfaz ao físico da resistividade. Os dados obtíveis da análise por ESCA são portanto importantíssimos.

Inicialmente empregada na análise química a técnica ESCA é hoje largamente utilizada em sólidos, metais e ligas binárias. Nas ligas Heusler nunca fora aplicada.

Na experiência de ESCA, conhecida também como XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), um feixe monocromado de raios-X incide na amostra em contato elétrico com o espectrômetro. Estes raios-X tem energia suficiente para arrancar ou fotoemitir elétrons da amostra. Os elétrons arrancados podem vir de qualquer nível de caroço ou de qualquer nível eletrônico de ban

da do átomo ou metal respectivamente.

O espectro da energia cinética contra intensidade de números de elétrons reflete de forma clara a situação energética dentro da amostra. O número de elétrons emitidos em determinada energia nos informa sobre a densidade de ocupação dos estados ou bandas no sólido.

Os níveis deixados vagos pelos elétrons fotoemitidos são preenchidos de duas maneiras: fluorescência de raios-X ou processos Auger. No primeiro caso elétrons de níveis menos energéticos ocupam a vacância emitindo um fóton. No segundo, ocorre a fotoconversão interna e ocorre a emissão de um segundo elétron, o elétron Auger, que se somará aos elétrons XPS e será visível no espectro final.

A situação energética para fins de calibração correta da energia do elétron dentro da amostra é a seguinte:

- $h\nu$, a energia do raio-X monocromático é transmitida ao elétron.
- Parte desta energia, ϵ_b , a energia de ligação, é usada na promoção do elétron ao nível de Fermi.
- No entanto, os elétrons ao nível de Fermi não abandonam a amostra e mais uma energia, a função trabalho, ψ , característica do material é gasta.
- O resto fica sob forma de energia cinética do elétron, ϵ_k .

Na forma de equação temos:

$$h\nu = \epsilon_b + \psi + \epsilon_k \quad (V.4)$$

Esta equação seria válida se todo o espectrômetro fosse feito do material da amostra. Como tal não é o caso, deve-se lembrar que a amostra está em contato elétrico com o espectrômetro. Seus níveis de Fermi se nivelam, mas surge um potencial de contato. O elétron fotoemitido sofre a ação deste potencial ao ir da amostra ao detector. O que se mede então é uma outra energia cinética ϵ_k^{sp} relativa da amostra ao espectrômetro. A figura V.15 mostra a relação entre os dois casos.

Sob forma de equação teremos:

$$h\nu = \epsilon_b + \psi^{sp} + \epsilon_k^{sp} . \quad (V.5)$$

Note-se que a ϵ_b em ambas as equações ((V.4) e (V.5)) é a mesma. Há padrões de calibração reconhecidos que permitem a mesma linguagem para todos os espectroscopistas de ESCA do mundo. No caso de ligas, no entanto, o bom mesmo é conhecer os espectros dos elementos puros e da liga no mesmo espectrômetro.

O espectrômetro usado nos espectros abaixo foi o ESCA 36 da Mc Pherson do Grupo de Física Aplicada da UNICAMP. Detalhes se encontram no Apêndice 5. Foram medidas as ligas Pd_2MnSn e Pd_2MnIn com resultados equivalentes. Vamos portanto nos ater aos resultados do Pd_2MnSn . Não se costuma discutir o espectro completo, mas sim só os detalhes de interesse direto. Para tanto vamos primeiro ao resultado que diz respeito à banda de valência do Pd_2MnSn . A figura V.16 mostra em comparação direta as bandas de valência do Pd puro e do Pd_2MnSn , obtidas no mesmo espectrômetro. O que o leitor está vendo são as contagens dos elétrons com máxima energia cinética que emergem da amostra. Vários

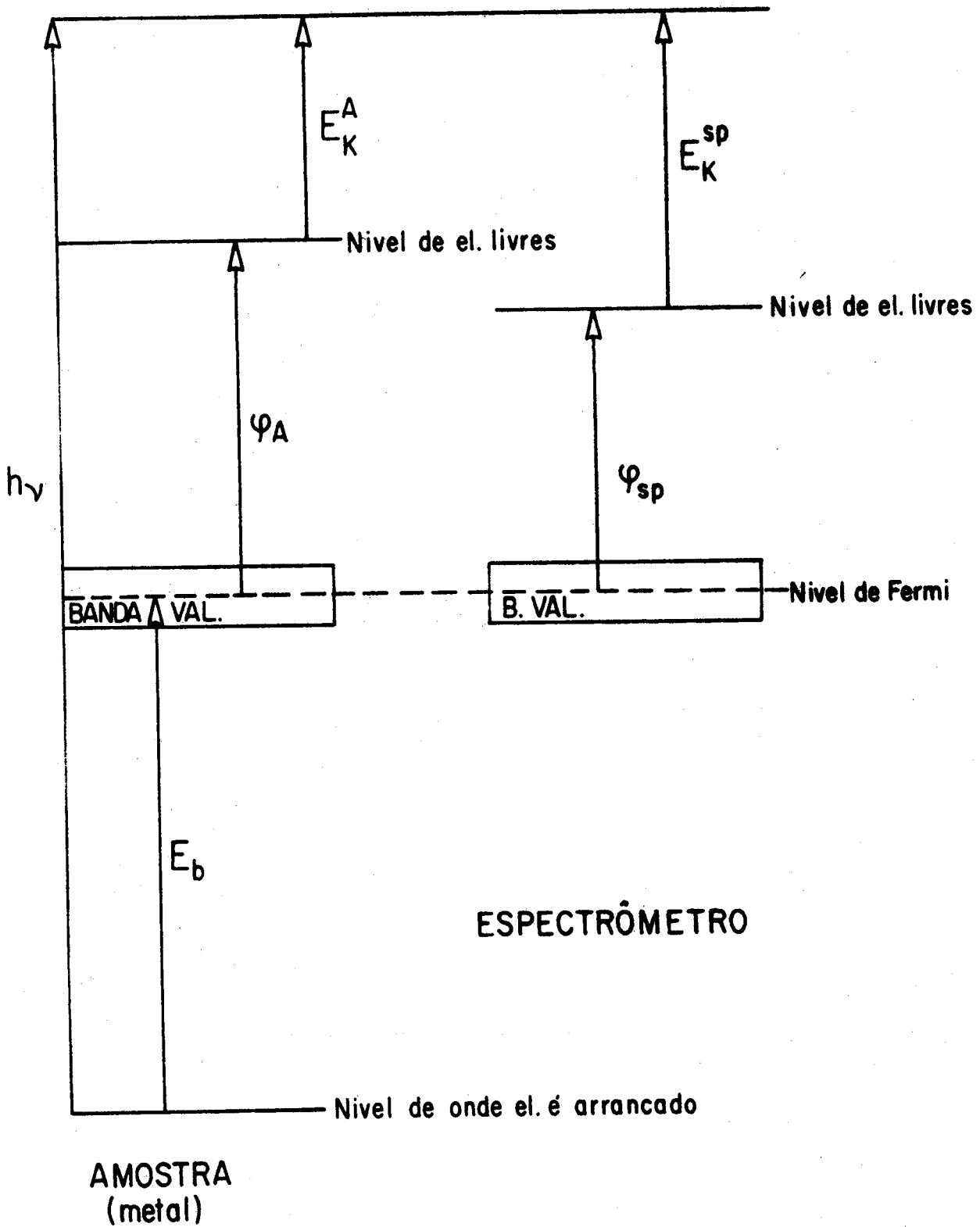


Figura V.15 - Situação energética dos elétrons fotoemitidos.

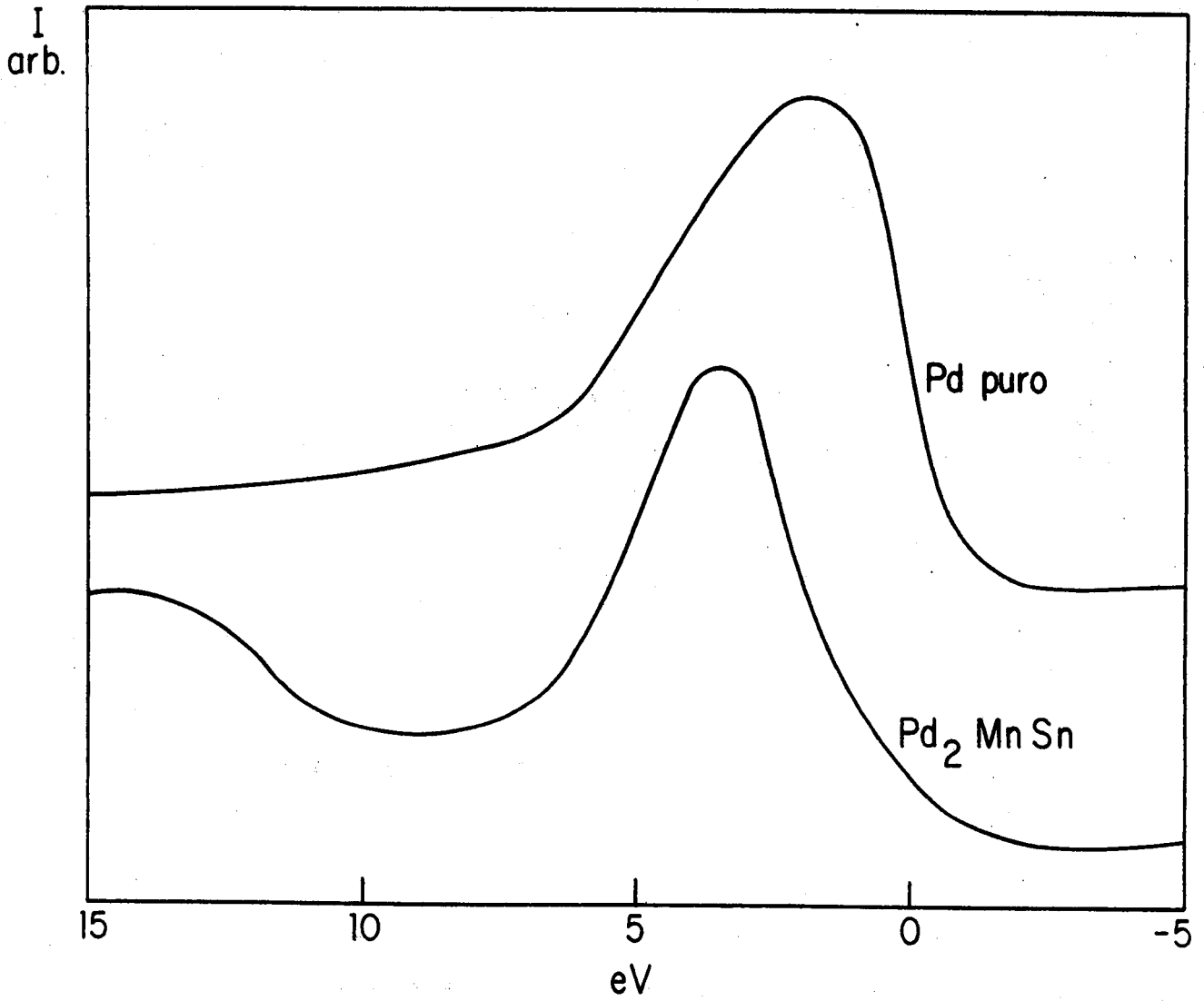


Figura V.16 - Espectro da banda de valência do Pd puro e do Pd₂MnSn.

aspectos chamam a atenção.

O espectro da banda de valência do Pd puro é largo e, como o nível de Fermi fica numa região de alta densidade de estados, assimétrico. A inclinação, isto é, a não abrupticidade se deve à resolução do espectrômetro. Já o espectro da banda de valência do Pd₂MnSn apresenta aspectos bastante diferenciados. A banda é mais estreita, e, mais importante, simétrica. O nível de Fermi fica numa região de baixa densidade de estados. Isto é evidência experimental de que no Pd₂MnSn ao nível de Fermi devemos esperar dominância de bandas tipo s-p.

Mais evidências podem ser buscadas na figura V.17, onde apresentamos o espectro de alta resolução das "linhas de caroço" 3d do Pd no caso puro e no caso do Pd₂MnSn.

O primeiro detalhe a chamar a atenção é o deslocamento energético das linhas no sentido de maior ligação no caso do Pd₂MnSn. Tal deslocamento hoje tem interpretação precisa em correlação com o calor de formação de ligas [69]. O segundo ponto é o desaparecimento de dois satélites das duas linhas 3d ($\frac{3}{2}$ e $\frac{5}{2}$). A linha 3d^{3/2} à esquerda aparece mais assimétrica por ter um satélite embutido.

Estes satélites são explicados no caso do Pd puro pela simples presença de uma banda 5d aberta ao nível de Fermi [70,71]. Ao ser fotoemitido o elétron deixa uma lacuna positiva no caroço do átomo de Pd em questão. Este se torna uma vez mais positivo e todos os níveis de energia sofrem deslocamentos. A banda de valência localmente sofre o mesmo efeito. Outros elétrons ocorrem para blindar o átomo ionizado. No caso de banda aberta a blindagem pode ocorrer de dois modos: preenchendo a ban

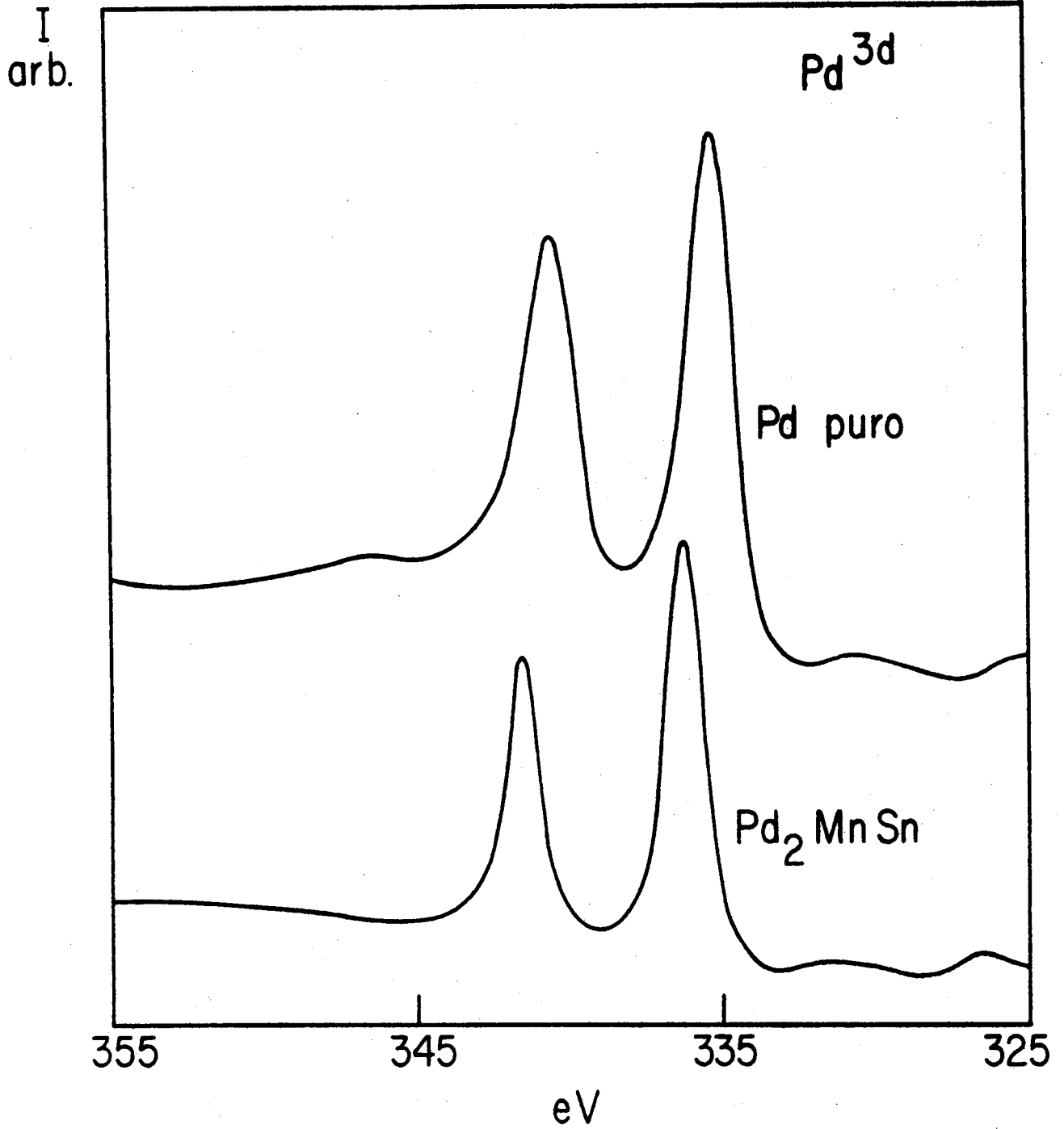


Figura V.17 - As linhas 3d no espectro ESCA do Pd e do Pd₂MnSn.

da, isto é, por um elétron do tipo d, ou não preenchendo a banda, isto é, por um elétron do tipo sp. Dependendo da blindagem a ϵ_b da eq. (V.5) muda. Surgem os satélites.

No caso de banda fechada são ocorre um tipo de blindagem, tipo sp, e os satélites desaparecem das linhas 3d do Pd no Pd₂MnSn. Esta é mais uma forte evidência de que nesta liga as bandas do tipo sp dominam ao nível de Fermi.

VI - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Conhecido o comportamento resistivo de grande número de ligas de Heusler e afins, e de posse dos dados preciosos de ESCA sobre duas ligas é possível chegar-se a alguma sistemática ou algum modelo simples que explique os resultados?

Começemos com o modelo.

Conhecemos até agora três ligas: Cu_2MnAl , Ni_2MnSn e Cu_2NiSn , as duas primeiras ferromagnéticas e a última diamagnética que apresentam um comportamento T^5 em baixa temperatura (7 + 15 K). Esta funcionalidade é medida e prevista somente para metais de banda s (ou sp) com elétrons de condução espalhados intrabanda por fônons. É difícil de resistir por longo tempo ao argumento de que estas três ligas ternárias, em princípio mais complicadas que os metais nobres e alcalinos, se comportem de maneira extremamente simples, apresentando somente elétrons tipo sp ao nível de Fermi. É claro que a topologia da superfície de Fermi deve ser complexa, pois as ligas não são monovalentes.

E quanto ao Pd_2MnSn que apresenta uma funcionalidade tipo T^3 em baixa temperatura, e bem mais forte, o que devemos imaginar? Tudo será diferente? Parece que não! Os cálculos de de banda do grupo Ishida nos levam à conclusão de que grandes diferenças entre Cu_2MnAl , Ni_2MnSn e Pd_2MnSn não existem. Neste sentido o resultado de ESCA também é precioso, levando fortemente à mesma conclusão. As conclusões de Hamzić et al [49] que conseguem uma curva universal no poder termoelétrico para Pd_2MnSn , Ni_2MnSn e Cu_2MnAl também suportam fortemente este modelo.

Concluimos que Pd_2MnSn também se comporta como um metal simples com dominância de elétrons tipo sp ao nível de Fermi. A funcionalidade T^3 deve portanto provir de outro mecanismo de espalhamento.

Não nos parece muito ousado estender esta simplicidade básica às outras ligas de Heusler que medimos, já que temos pelo menos uma evidência na série do Cu, na série do Ni e na série do Pd.

Com isto em mente deixemos de lado, por enquanto, o comportamento resistivo das ligas de Heusler em baixa temperatura, e vejamos o que se pode obter dos resultados em média e alta temperatura.

Consideremos as sete ligas ferromagnéticas $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}, \text{In})$, $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}, \text{Sn}, \text{Sb})$, $\text{Pd}_2\text{Mn}(\text{Sn}, \text{Sb})$ e a antiferromagnética Pd_2MnIn . Todas as ferromagnéticas, exceto Cu_2MnIn , que não medimos, apresentam, abaixo de T_C , grandes intervalos de temperatura onde é válida a equação (V.2) ($\rho(T) = AT + BT^2$). Algumas delas apresentam um comportamento linear acima de T_C . A Tabela VI.1 mostra os dados.

O termo AT e a derivada $\frac{d\rho_i(T)}{dT}$ acima de T_C apresentam, onde possível, boa concordância. Imediatamente podemos associar a este termo a parte fônica do espalhamento em altas temperaturas. Centrando a atenção neste espalhamento notamos uma sistemática que mostra que em cada série o adição de elétrons na liga ($\text{In} \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{Sb}$) provoca um aumento no coeficiente, i.é., a liga fica mais resistiva. Das equações (II.27) e (III.34) vemos que a resistividade fônica é controlada pelo tempo de relaxação e pelo número efetivo de elétrons que participam da condução.

TABELA VI.1 - Resistividades fônicas e magnéticas de oito ligas de Heusler.

Liga	$A \times 10^{-2} (\mu\Omega \text{ cm K}^{-1})$	$B \times 10^{-4} (\mu\Omega \text{ cm K}^{-2})$	Intervalo (K)	T_C (K)	$\frac{d\rho_i(T)}{dT} \times 10^{-2} (\mu\Omega \text{ cm K}^{-1})$
Cu_2MnAl	1.17	1.44	273-485	630	-
Cu_2MnIn	-	-	-	520	4.5
Ni_2MnIn	2.71	4.23	150-300	323	3.3
Ni_2MnSn	4.46	3.94	150-300	344	-
Ni_2MnSb	10.4	2.73	150-300	334	-
Pd_2MnIn	-	-	-	(142)	2.0
Pd_2MnSn	9.2	6.1	105-180	189	7.1
Pd_2MnSb	11.4	5.3	105-240	247	10.8

Colocando todas as ligas num mesmo p̄ quanto ao tempo de relaxação resulta a figura VI.1, onde colocamos $\rho_{ef} M \theta_D^2$ na ordenada contra M na abcissa. Os detalhes deste procedimento podem ser encontrados no Apêndice 6.

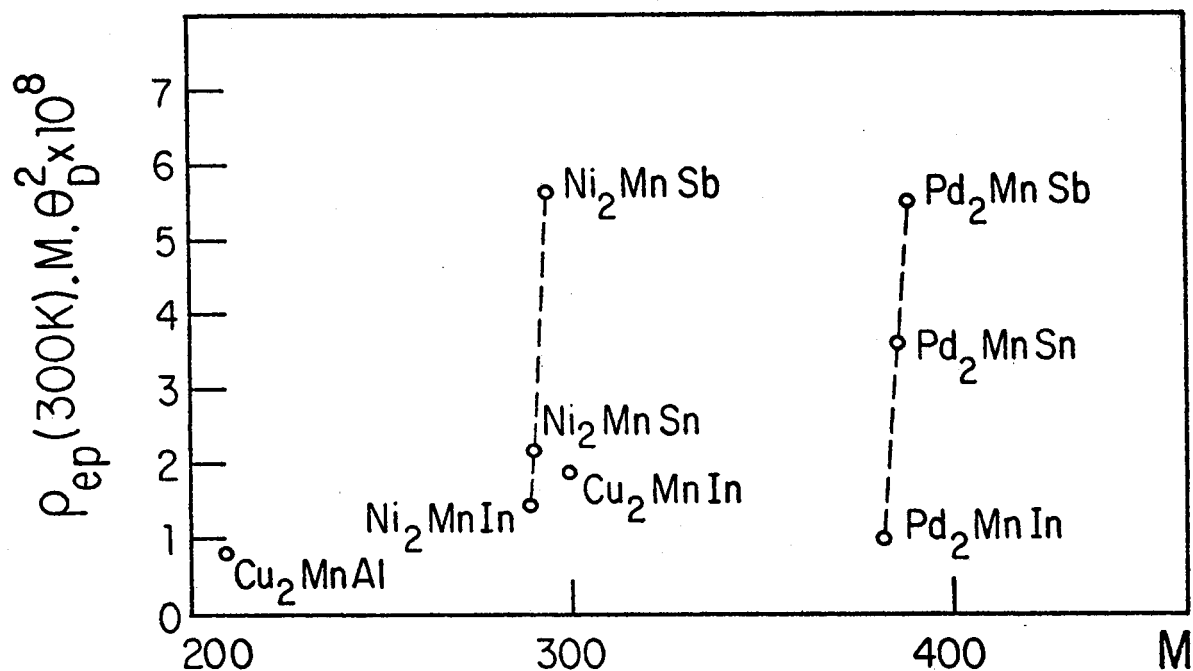


Figura VI.1 - Comparação entre as resistividades devido a espalhamento elétron-fônon de diversas ligas de Heusler em alta temperatura.

A ordenada varia inversamente com o número efetivo de elétrons de condução (veja (III.34) e (II.27)). Vê-se então que a adição de elétrons diminui o número efetivo de elétrons de condução.

Tal comportamento está em correta concordância com os resultados dos cálculos do grupo Ishida que mostram que as superfícies de Fermi do Pd_2MnSn , Cu_2MnAl e Ni_2MnSn são dominantemente "hole-like", isto é, adicionando elétrons a superfície se contraí. Temos aí então resultados experimentais suportando conclusões teóricas ou vice-versa.

Do ponto de vista do espalhamento magnético podemos tomar dois caminhos. O primeiro é o de admitir válido o modelo de desordem de spin e escrever a resistividade acima de T_C como:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{\text{spd}} + AT \quad (\text{VI.1})$$

A hipótese do espalhamento por desordem de spin está fortemente fundamentada nos resultados experimentais [60,48,49]. Conhecida a parte linear acima de T_C e a ρ_0 pode-se obter ρ_{spd} , a resistividade de desordem de spin. Nas ligas que não tem boa linearidade acima de T_C a ρ_{spd} pode ser estimada por meio do termo BT^2 da eq. (V.2) em T_C (no Apêndice 6 comparamos estes dois procedimentos). Mapeando estas ρ_{spd} para as diversas ligas contra $S(S+1)$ (conforme eqs. (III.56), (III.57) e (III.59)) como o fizeram Weiss e Marotta [72] obtemos a figura VI.2.

Nesta figura fica evidente que a resistividade de desordem de spin tem a sua força norteadada pelo elemento X que compõe a liga de Heusler. Esta sistemática está em concordância com a sistemática das temperaturas críticas das mesmas ligas. Confe

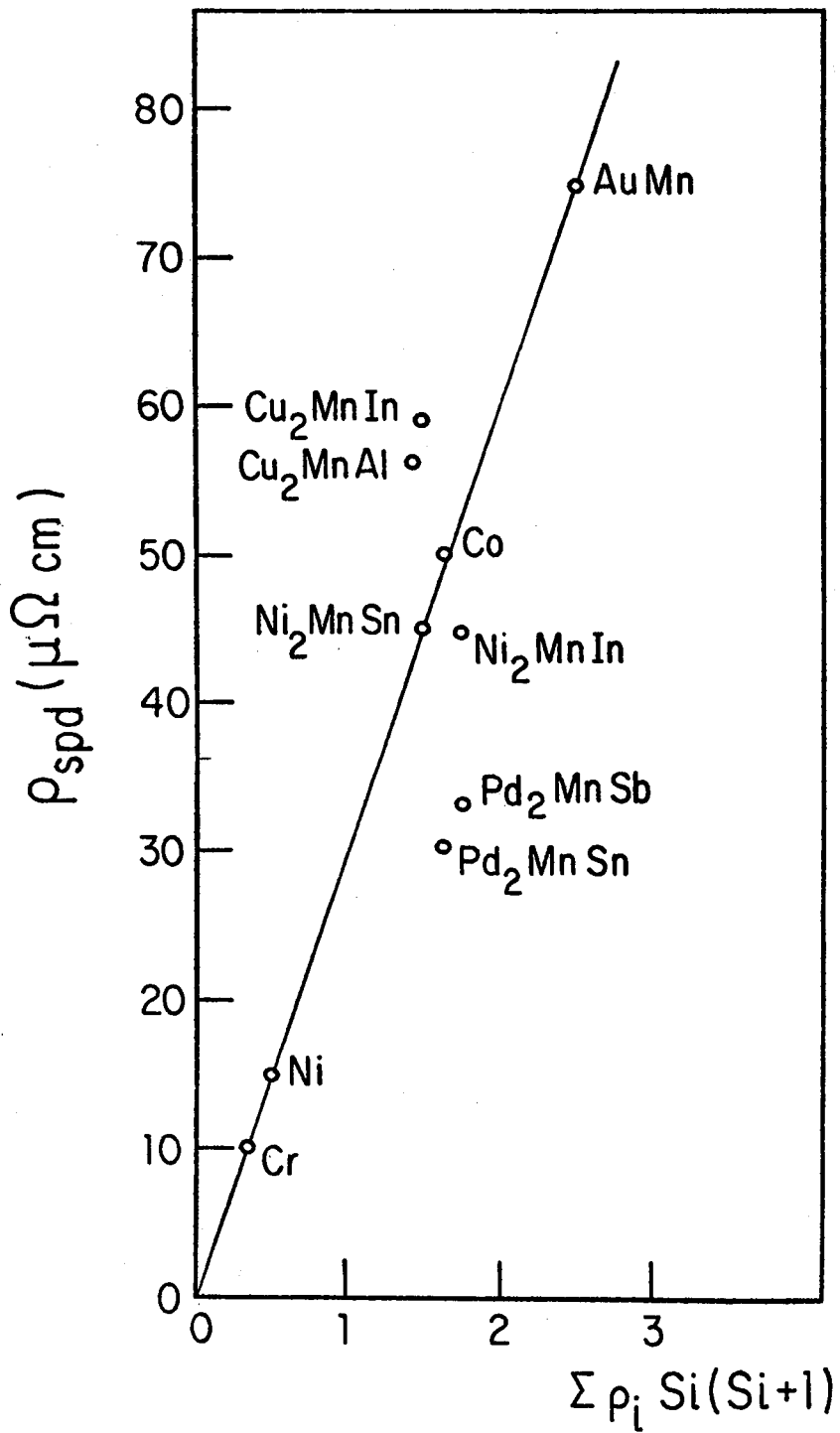


Figura VI.2 - ρ_{spd} contra $S(S+1)$ das ligas de Heusler estudadas.

re também com a sistemática descoberta por Ishikawa e Noda quanto ao acoplamento entre vizinhos [48].

O segundo modo de proceder para o espalhamento magnético é tomar a parte fônica ρ_{mag} acima de T_C e extrapolá-la para temperaturas abaixo. A parte que sobra deve ser devida ao espalhamento magnético. Mapeando agora $\frac{\rho_{\text{mag}}(T)}{\rho_{\text{mag}}(T_C)} \times \frac{T}{T_C}$, como se faz nos gráficos de magnetização contra temperatura, obtemos a curva da figura VI.3. Sô podemos efetivamente obter tal curva para as ligas que apresentam linearidade acima de T_C .

O resultado é evidência de que a resistividade magnética das ligas ferromagnéticas de Heusler tem comportamento semelhante, ou, há uma certa universalidade. Isto no fundo é dizer o mesmo que já está expresso na eq. (V.2), que também é obedecida universalmente. Obviamente esta segunda análise não evidencia a dependência do ρ_{spd} com o elemento X.

Em conclusão, é possível encontrar sistemáticas nas ligas de Heusler, bem como explicá-las, para as resistividades devido à fônons e à desordem de spin em temperaturas altas e intermediárias.

Em baixas temperaturas a situação é mais complexa. Como vimos no capítulo III, todos os espalhamentos, exceto o elétron-fônon interbanda, levam à funcionalidades em $\rho_i(T)$ muito parecidas. Assim, quem mede resistividade fica feliz se descobre resistividades ideais com T^4 ou T^5 pois o processo de espalhamento é facilmente identificável. Já funcionalidades menores

não permitem interpretação imediata.

Observemos inicialmente as ligas que apresentam a funcionalidade T^5 em baixa. O processo de espalhamento está claro

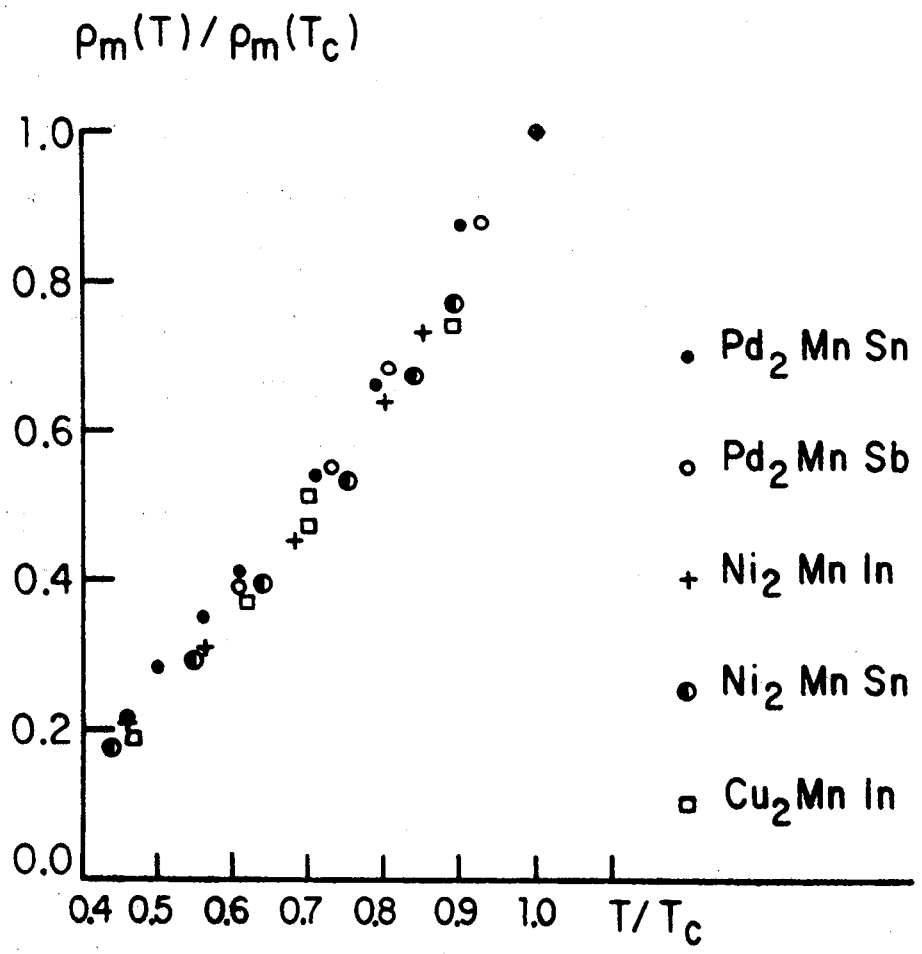


Figura VI.3 - Resistividade magnética reduzida contra temperatura reduzida de ligas de Heusler. Cu₂MnIn conforme ref. [65].

re também com a sistemática descoberta por Ishikawa e Noda quanto ao acoplamento entre vizinhos [48].

O segundo modo de proceder para o espalhamento magnético é tomar a parte fônica ρ_{mag} acima de T_C e extrapolá-la para temperaturas abaixo. A parte que sobra deve ser devida ao espalhamento magnético. Mapeando agora $\frac{\rho_{\text{mag}}(T)}{\rho_{\text{mag}}(T_C)} \times \frac{T}{T_C}$, como se faz nos gráficos de magnetização contra temperatura, obtemos a curva da figura VI.3. Sô podemos efetivamente obter tal curva para as ligas que apresentam linearidade acima de T_C .

O resultado é evidência de que a resistividade magnética das ligas ferromagnéticas de Heusler tem comportamento semelhante, ou, há uma certa universalidade. Isto no fundo é dizer o mesmo que já está expresso na eq. (V.2), que também é obedecida universalmente. Obviamente esta segunda análise não evidencia a dependência do ρ_{spd} com o elemento X.

Em conclusão, é possível encontrar sistemáticas nas ligas de Heusler, bem como explicá-las, para as resistividades devido à fônons e à desordem de spin em temperaturas altas e intermediárias.

Em baixas temperaturas a situação é mais complexa. Como vimos no capítulo III, todos os espalhamentos, exceto o elétron-fônon interbanda, levam à funcionalidades em $\rho_i(T)$ muito parecidas. Assim, quem mede resistividade fica feliz se descobre resistividades ideais com T^4 ou T^5 pois o processo de espalhamento é facilmente identificável. Já funcionalidades menores não permitem interpretação imediata.

Observemos inicialmente as ligas que apresentam a funcionalidade T^5 em baixa. O processo de espalhamento está claro

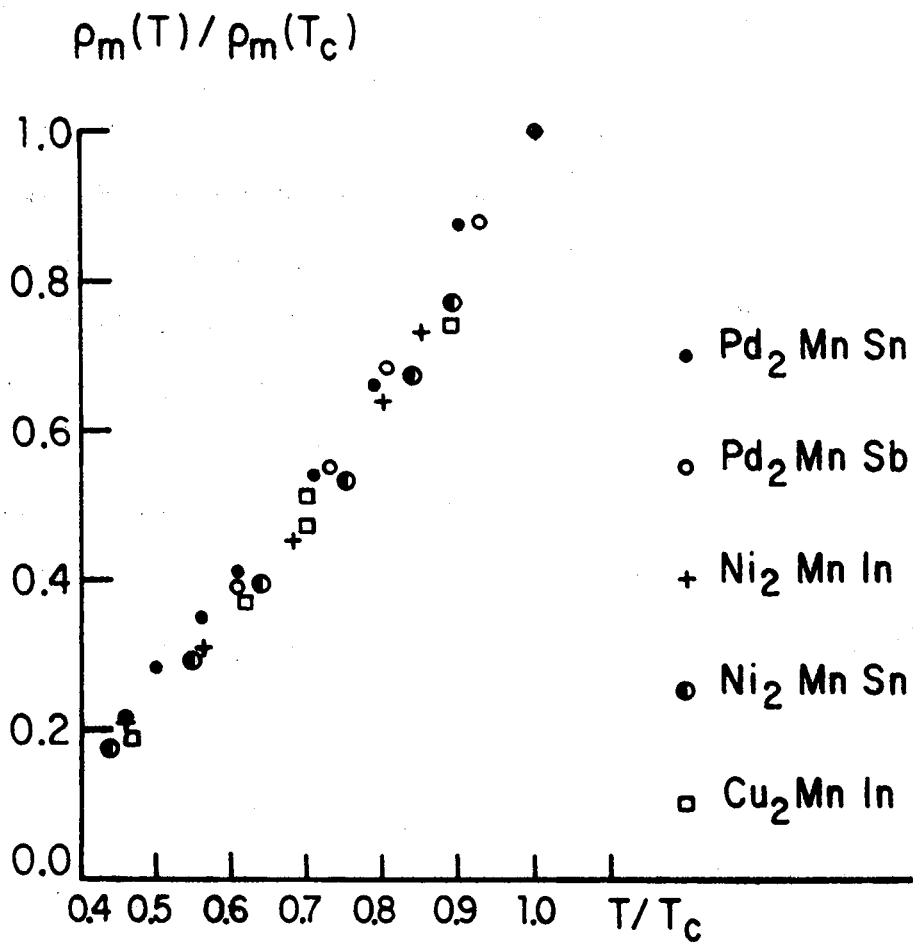


Figura VI.3 - Resistividade magnética reduzida contra temperatura reduzida de ligas de Heusler. Cu_2MnIn conforme ref. [65].

para Cu_2MnAl , Ni_2MnSn e Cu_2NiSn . Em princípio as duas ligas ferromagnéticas não deveriam apresentar uma funcionalidade T^5 . Espera-se um espalhamento magnético de algum tipo misturado ao elétron-fônon. Tal não acontece.

Sobrepondo as curvas de resistividade dessas três ligas deslocando-se-as na vertical (isto equivale a mexer no número efetivo de elétrons de condução) obtemos como resultado a figura VI.4. Esta figura dá somente uma informação qualitativa, já que os valores de $\rho_i(T)$ foram alterados arbitrariamente. Claramente as ligas ferromagnéticas sofrem um desvio da curva do Cu_2NiSn a começar ao redor de 20 K, acentuando-se daí para frente. Nas terras raras o espalhamento via magnons entra experimentalmente ao redor de 20 K também, mas aqui temos cristais cúbicos sem anisotropia magnetocristalina [73]. Mesmo assim, tentando algo ao estilo, e notando que a ρ_{ef} do Cu_2MnAl e do Cu_2NiSn são parecidas, subtraímos as resistividades ideais dessas ligas. Na sobra deve dominar o espalhamento que procuramos. O resultado deste procedimento está na figura VI.5. Na ordenada colocamos a diferença de resistividades dividida por T^2 e na abcissa a temperatura. O mesmo foi feito para o caso de Ni_2MnSn , porém aí as ρ_{ef} são apreciavelmente diferentes.

Para as duas ligas ferromagnéticas observa-se claramente o aparecimento de um outro espalhamento que mais tarde é função quadrática de temperatura. Assumindo tentativamente:

$$\rho = B'T^2 e^{-\Delta/T} \quad , \quad (\text{VI.2})$$

para este espalhamento obtemos um coeficiente para a Cu_2MnAl

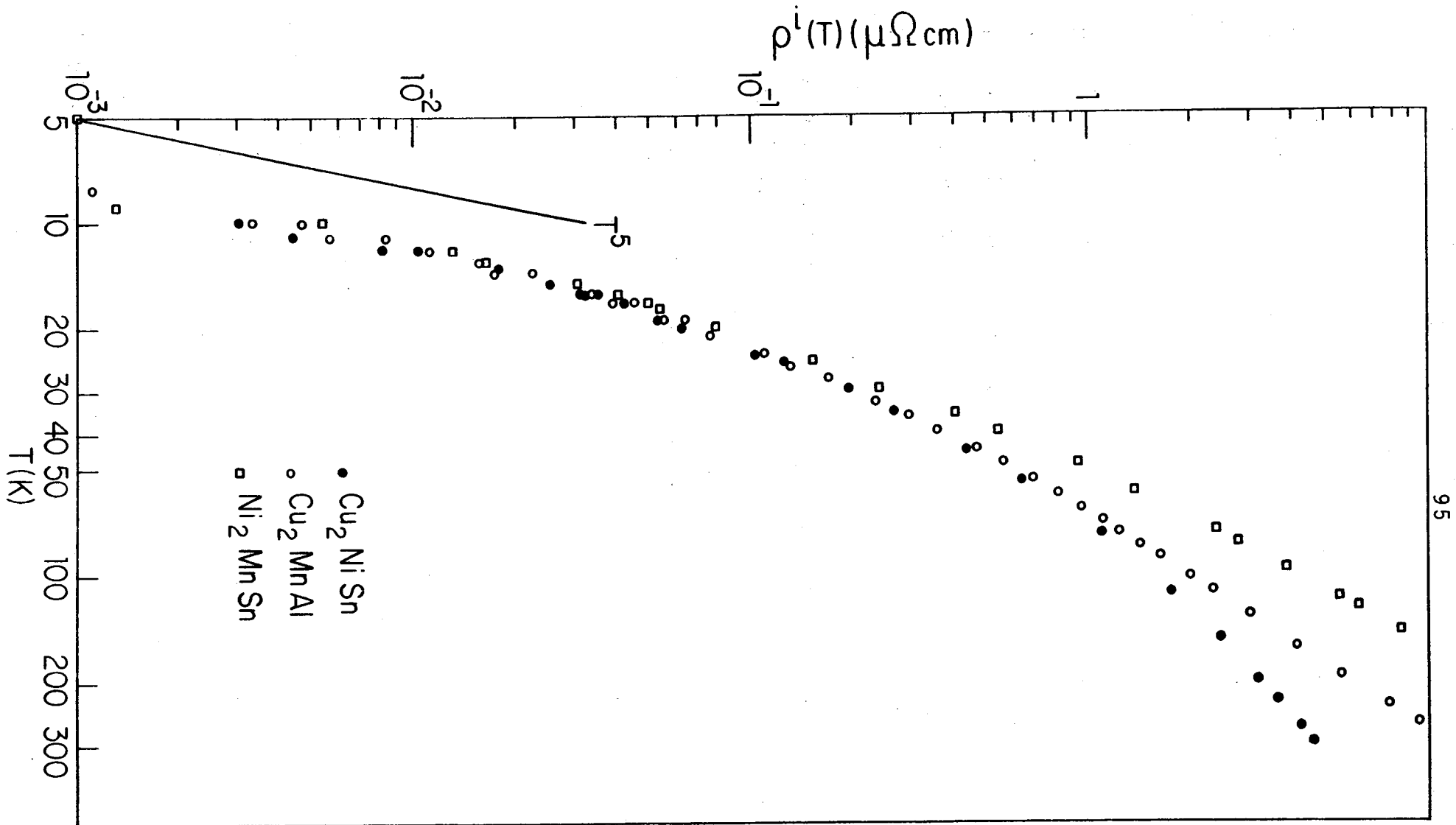


Figura VI.4 - Superposição dos resultados para Cu_2NiSn , Cu_2MnAl e Cu_2NiSn . Escala na ordenada válida somente para a liga Cu_2NiSn (veja o texto).

$B' = 1.2 \times 10^{-4} \mu\Omega \text{ cm.K}^{-2}$, o que não é muito ruim já que o coeficiente B (eq. (V.2)) de Cu_2MnAl é de $1.44 \times 10^{-4} \mu\Omega \text{ cm.K}^{-2}$. Este é obtido pelo "fitting" fenomenológico em temperaturas intermediárias.

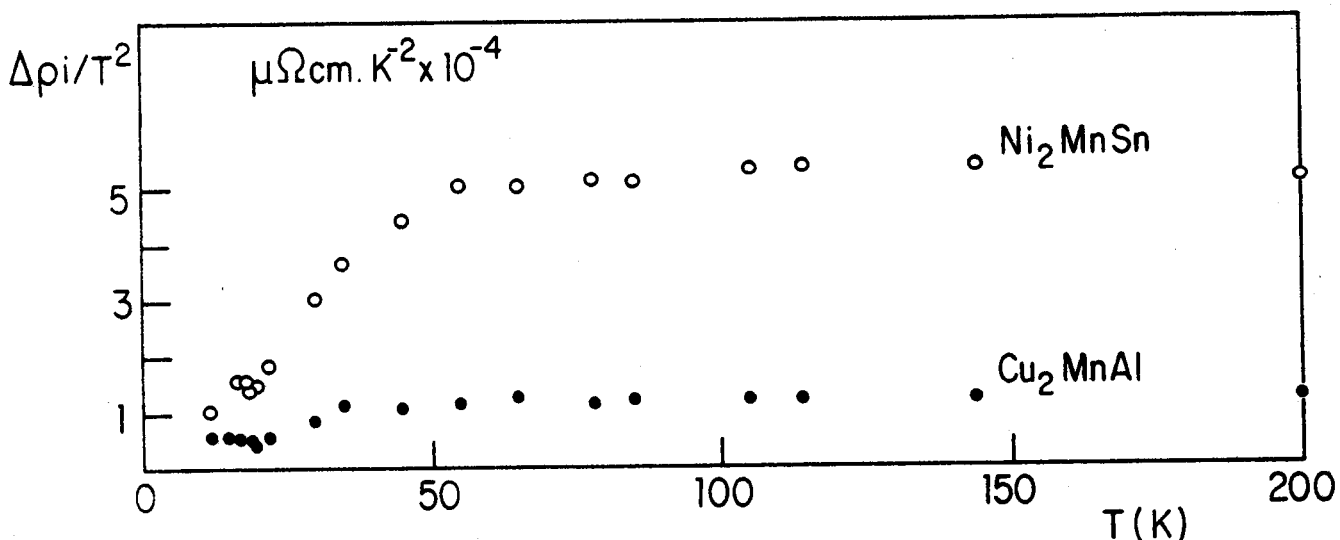


Figura VI.5 - Diferença das resistividades ideais das ligas T^5 dividida pelo quadrado de temperatura absoluta em função da temperatura.

Parece, portanto, que podemos tentativamente atribuir um caráter magnético a este espalhamento que curiosamente é bloqueado em temperaturas mais baixas e entra em ação ao redor de 20 K. Não podemos afirmar que esta entrada em cena se dê exponencialmente. Tal só seria possível se tivéssemos inúmeros pontos experimentais nesta nova região de interesse. Não temos, tam

bem, ainda nenhuma justificativa para este comportamento do espalhamento magnético. Não há anisotropia e não há banda d ao nível de Fermi, portanto, não podemos nem esperar um espalhamento por magnons sd à la Goodings.

Mais curioso ainda é o comportamento das ferromagnéticas Pd_2MnSn , Pd_2MnSb , Ni_2MnIn e Ni_2MnSb em baixas temperaturas. Todas elas apresentam funcionalidades que tendem a T^3 . A resistividade é mais forte que nas T^5 que acabamos de discutir e "dispara" já abaixo de 2 K, limite atual do nosso criostato. Ainda é obscuro o que ocorre nestas ligas. No entanto, há duas tentativas de explicação. A primeira, mais imediatista, é a de que nestas ligas especificamente o espalhamento magnético entra em cena nas mais baixas temperaturas. A segunda, mais rebuscada, se deve a Geldart e Pureur [74]. Sugerem que nestas ligas temos várias bandas sp superpostas ao nível de Fermi conforme se vê na figura IV.2, por exemplo, porém, teríamos elétrons sp de massas efetivas distintas. Esta diferença de massas efetivas causaria espalhamento eletrônico que levaria à resistividade T^3 , exatamente análogo ao modelo de Wilson para o caso de transições sd (eq. (III.38)) via fônon. Temos transições induzidas por magnons ou fônons?

Vê o leitor que a resistividade das Heusler em baixa temperatura está cheia de atrações e excitantes mistérios. Acreditamos que muito trabalho ainda se fará necessário para desvendar este terreno. Acreditamos mais que outras técnicas experimentais se farão necessárias nesta jornada.

A incursão das medidas nas ligas tipo B2 não trouxe os esperados dividendos. Interessante é, sem dúvida o caso do

Pd_2MnIn (S.C.) contra o Pd_2MnIn (Q). Em alta temperatura o coeficiente angular da reta da resistividade se altera corretamente com o aumento da desordem, como é previsto por Markowitz [61]. A temperatura de Neél do Pd_2MnIn (Q) a 100 K representa um novo dado experimental. O comportamento em baixa temperatura está, imaginamos, longe de ser explicado. Aí também se inclui o Pd_2MnAl . Merece atenção a derivada da resistividade $\frac{d\rho}{dT}$ próximo a T_N . A desordem parece influir fortemente nos coeficientes críticos.

Já as medidas nas ligas Cl_b trouxeram uma grata atração que é a liga CuMnSb . Sua curva de resistividade é muito interessante. Em baixa temperatura apresenta uma resistividade T^2 fortíssima. Os dois mecanismos usualmente empregados para descrever este tipo de comportamento foram descritos no capítulo III. O primeiro invoca as flutuações de spin e o segundo o espalhamento em íons que apresenta desordem nas configurações. Detalhes destas conjeturas podem ser encontrados no Apêndice 4.

PdMnSb e NiMnSb certamente precisam da companhia de outras Cl_b para um melhor entendimento. Uma profunda revisão no modo de tratamento térmico destas ligas seria desejável, já que ambas apresentam precipitações estruturais leves.

Em todo o caso a idéia de estender o apreendido nas Heusler para as Cl_b , ou, usar os resultados nas Cl_b para comparações significativas com as Heusler não teve os frutos desejados.

VII - FUTUROLOGIA

Este trabalho mostra que é possível, usando praticamente somente medidas de resistividade elétrica, descobrir características comuns das diversas ligas de Heusler. A resistividade se comporta de modo essencialmente simples e inteligível, não havendo necessidade de lançar mão de processos rebuscados.

Mas, como em baixa temperatura o quadro ainda não está claro, o trabalho deve prosseguir. No entanto, entendemos que medir a resistividade em "novas" ligas de Heusler não trará novas e espetaculares descobertas. Isto não significa que se deve fechar as portas, pois a curiosidade pelo novo é característica fundamental da pesquisa. Mas, do ponto de vista de custo e benefício entendemos que neste momento é mais promissora a incursão em outras técnicas experimentais. Esperamos muito de medidas de calor específico, magnetostricção, poder termoelétrico, condutividade térmica e ESCA, no futuro. O melhor seria se o Grupo de Resistividade de Porto Alegre pudesse realizar estas medidas.

Do ponto de vista de medidas em resistividade, porém, vemos de imediato o seguinte:

- a) Cuidadosa medida da melhor precisão do Cu_2MnAl , Ni_2MnSn e Cu_2NiSn de 15 a 50 K, região difícil, para isolar corretamente o espalhamento magnético que se apresenta ao redor de 20 K.
- b) Detalhado estudo das transições de fase magnética. As Heusler representam um sistema muito indicado para o estudo de coeficientes críticos, e isto abriria uma nova frente de trabalho bem em consonância com vários grupos teóricos que atuam nes-

ta área no Brasil.

- c) Pormenorizado estudo de "pseudo" ligas de Heusler, fazendo misturas. Em parte tal estudo já foi iniciado no trabalho de mesurado de G.Fraga na série $Ni_2Mn(Sn_{1-x}In_x)$. O intuito é dominar o entendimento do mecanismo que provoca a funcionalidade de T^3 em baixa temperatura.
- d) Breve incursão nas Heusler que contêm Co. Este é o único metal de transição que retém parte do seu momento magnético, quando na liga. O efeito de momentos magnéticos distintos (e próximos) deve ser interessante para a resistividade. Nestas ligas parece haver evidências de magnetismo itinerante [75].
- e) Completa revisão, baseado em medidas de ρ_0 que são rápidas e práticas, dos tratamentos térmicos de várias ligas de Heusler. Este trabalho sistemático é estafante mas valioso, pois a medida do ρ_0 é provavelmente a melhor técnica para detectar pequenas melhorias no ordenamento de ligas em geral.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZIMAN, J.M. *Electrons and Phonons*, Oxford, Clarendon Press, 1960.
2. BLATT, F.J. *Physics of Electronic Conduction in Solids*, McGraw-Hill, 1968.
3. KEMPEN, H. van, RIBOT, J.H.J.M., WYDER, P. *J.Phys.F: Metal Phys.* 11, 597 (1981).
4. RIBOT, J.H.J.M., BASS, J., KEMPEN, H. van, VUCHT, R.J.M. van WYDER, P. *Phys.Rev.B* 23, 532 (1981).
5. AWASTHI, O.N., SATHISH, S. *Phys.Lett.* 83A, 283 (1981).
6. BARNARD, B., CAPLIN, A.D. *Comm. on Phys.* 2, 223 (1977).
7. BABER, W.G. *Proc.R.Soc. (London)* A158, 383 (1937).
8. WHITE, G.K., WOODS, S.B. *Phil.Trans.Roy.Soc. (London)* A251, 273 (1959).
9. JONES, H. *Handb.der Physik* 19, 227 (1956).
10. MEADEN, G.T. *Electrical Resistance of Metals*, Heywood Books London, 1966.
11. WILSON, A.H. *Proc.Roy.Soc. (London)* A167, 580 (1938).
12. MOTT, N.F. *Adv.Phys.* 13, 51, 402 (1964).
13. ZENER, C. *Phys.Rev.* 81, 446; 82, 403; 83, 299; 85, 324 (1951).
14. KASUYA, T. *Progr.Theor.Phys.* 16, 58 (1956).
15. VAN PESKI-TINBERGEN, T., DEKKER, A.J. *Physica* 29, 917 (1963).
16. DE GENNES, P.G., FRIEDEL, J. *J.Phys.Chem.Solids* 4, 71 (1958).
17. KASUYA, T. *Progr.Theor.Phys.* 22, 227 (1959).
18. MANNARI, I. *Progr.Theor.Phys.* 22, 335 (1959).
19. MILLS, D.L., LEDERER, P. *J.Phys.Chem.Solids* 27, 1805 (1966).

20. GOODINGS, D.A. Phys.Rev. 132, 542 (1963).
21. BOURQUARDT, A., DANIEL, E., FERT, A. Phys.Lett. 26A, 260 (1968).
22. FERT, A. J.Phys.C 2, 1784 (1969).
23. KASUYA, T. Progr.Theor.Phys. 16, 1 (1956).
24. COLES, B.R. Adv.Phys. 7, 40 (1958).
25. VAN HOVE, L. Phys.Rev. 95, 249 (1954).
26. NIIRA, K. Phys.Rev. 117, 129 (1959).
27. MACKINTOSH, A.R. Phys.Lett. 4, 140 (1963).
28. SZE, N.H., RAO, K.V., MEADEN, G.T. J.Low Temp.Phys. 1, 563 (1969).
29. AVELINE, I.M.S. Tese de Mestrado, Instituto de Física, UFRGS (1974).
30. FERT, A., CAMPBELL, I.A. J.Phys.F 6, 849 (1976).
31. CABRERA, G.G. J.Phys.F 7, 827 (1977).
32. LEDERER, P., MILLS, D.L. Phys.Rev. 165, 837 (1967).
33. MILLS, D.L. J.Phys.Chem.Solids 34, 679 (1973).
34. SCHINDLER, A.I., RICE, M.J. Phys.Rev. 164, 759 (1967).
35. COOBLIN, B., IGLESIAS-SICARDI, J.R., JULLIEN, R. Contemp. Phys. 19, 327 (1978).
36. ELLIOTT, R.J. Phys.Rev. 94, 564 (1954).
37. MEISEL, L.V., COTE, P.J. J.Phys.F 7, L321 (1977).
38. HEUSLER, F., STARCK, W., HAUPT, E. Verh.Deut.Phys.Ges. 5, 219 (1903).
39. BRADLEY, A.J., RODGERS, J.W. Proc.Roy.Soc. (London) A 144, 340 (1934).
40. KUNZLER, J.V. Tese de Doutorado, Instituto de Física, UFRGS (1980).

41. WEBSTER, P.J., TEBBLE, R.S. *Phil.Mag.* 16, 347 (1967).
42. WEBSTER, P.J., TEBBLE, R.S. *J.Appl.Phys.* 39, 471 (1968).
43. WEBSTER, P.J., RAMADAN, M.R.I. *J.Mag.Mag.Mat.* 5, 51 (1977);
13, 301 (1979); 20, 271 (1980).
44. WEBSTER, P.J. *J.Appl.Phys.* 52, 2040 (1981).
45. CAMPBELL, C.C.M. *J.Phys.F* 5, 1931 (1975).
46. PRICE, D.C., RUSH, J.D., JOHNSON, C.E., THOMAS, M.F.,
WEBSTER, P.J. *J.de Physique C6 Suppl.* 37, 317 (1976).
47. SCHAF, J. Tese de Doutorado, Instituto de Física, UFRGS
(1979).
48. ISHIKAWA, Y., NODA, Y. *AIP Conf.Proc.* 24, 145 (1974).
49. HAMZIĆ, A., ASOMOZA, R., CAMPBELL, I.A. *J.Phys.F* 11, 1441
(1981).
50. Mc ALISTER, S.P., SHIOZAKI, I., HURD, C.M., STAGER, C.V.
J.Phys.F 11, 2129 (1981).
51. SOLTYS, J. *Acta Phys.Pol.* A47, 605 (1975).
52. CAROLI, B., BLANDIN, A. *J.Phys.Chem.Solids* 27, 503 (1966).
53. DANIEL, E., FRIEDEL, J. *J.Phys.Chem.Solids* 24, 1601 (1963).
54. JENA, P., GELDART, D.J.W. *Solid St.Comm.* 15, 139 (1974).
55. BLANDIN, A., CAMPBELL, I.A. *Phys.Rev.Lett.* 31, 51 (1973).
56. ISHIDA, S., ISHIDA, J., ASANO, S., YAMASHITA, J. *J.Phys.Soc.*
Japan 45, 1239 (1978).
57. ISHIDA, S., KUBO, Y., ISHIDA, J., ASANO, S. *J.Phys.Soc.*
Japan 48, 814 (1980).
58. ISHIDA, S., ASATO, H., IWASHIMA, E., KUBO, Y., ISHIDA, J.
J.Phys.F 11, 1035 (1981).
59. KUNZLER, J.V., GRANDI, T.A., SCHREINER, W.H., PUREUR, P.,
BRANDÃO, D.E. *J.Phys.Chem.Solids* 40, 427 (1979).

60. KUNZLER, J.V., GRANDI, T.A., SCHREINER, W.H., PUREUR, P., BRANDÃO, D.E. *J.Phys.Chem.Solids* 41, 1023 (1980).
61. MARKOWITZ, D. *Phys.Rev.B* 15, 3617 (1977).
62. COLES, B.R., HUME-ROTHERY, W., MYERS, H.P. *Proc.Roy.Soc.* A196, 125 (1949).
63. TENHOVER, M., BOOLCHAND, P., WANG, J. *J.Mag.Mag.Mat.* 20, 158 (1980).
64. GRANDI, T.A. Comunicação privada.
65. KONDO, K., SAITO, Y., SATO, K., KATAYANA, T. *Trans.Japan Inst.Met.* 19, 301 (1978).
66. ENDO, K. *J.Phys.Soc.Japan* 29, 643 (1970).
67. OGIBA, F. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, UFRGS (1980).
68. OGIBA, F., SCHREINER, W.H., KUNZLER, J.V., BRANDÃO, D.E. *Phys.Stat.Sol.(a)* 66, K83 (1981).
69. MÅRTENSSON, N., NYHOLM, R., CALÉN, H., HEDMAN, J., JOHANSSON, B. *Phys.Rev.B* 24, 1725 (1981).
70. JOHANSSON, B., MÅRTENSSON, N. *Phys.Rev.B* 21, 4427 (1980); *Phys.Rev.Lett.* 45, 482 (1980).
71. SUNDARAM, V.S., MORAES, M.B.de, ROGERS, J.D., KLEIMANN, G.F., *J.Phys.F* 11, 1151 (1981).
72. WEISS, R.J., MAROTTA, A.S. *J.Phys.Chem.Solids* 9, 302 (1959).
73. MICHELUTTI, B., PERRIER de la BATHIE, R., du TREMOLET de LACHAISSERIE, E. *Solid St.Comm.* 25, 163 (1978).
74. GELDART, D.J.W., PUREUR, P. Comunicação privada.
75. BUSCHOW, K.H.J., ENGEN, P.G.van *J.Mag.Mag.Mat.* 25, 90 (1981).

APENDICE 1

A THERMAL X-RAY AND RESISTIVITY STUDY OF THE HEUSLER ALLOY Cu_2NiSn *

W. H. SCHREINER, P. PUREUR, T. A. GRANDI, J. V. KUNZLER
and D. E. BRANDÃO

Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, Brasil

(Received January 16, 1979)

The compound Cu_2NiSn was analyzed by DTA, X-ray and electrical resistivity measurements. No single-phase structure was found at room temperature. The alloy decomposes upon heating, starting at 160° , forming copper and two hcp structures. At 500° the Heusler structure is restored. Electrical resistivity results are discussed in terms of Markowitz's theory for disordered metals.

The Heusler alloys are intermetallic compounds with stoichiometric composition X_2YZ and the crystallographic $L2_1$ structure. X , Y and Z may be chosen to cover several elements, but the vast majority of the studied alloys contains Mn as the Y element. X is generally one of the noble metals, while Z is commonly one of the s - p elements. The alloys containing Mn are strongly ferro- or antiferromagnetic with $\sim 4 \mu_B$ localized on the Mn site [1].

The alloy Cu_2NiSn is known to be diamagnetic [2], showing that the Ni atoms carry no magnetic moment in this compound, and further, it is said to be of single phase [2–4] with a lattice parameter $a_0 = 5.96 \text{ \AA}$ [2].

According to Dokuzoguz [3] the Mössbauer spectrum shows an unusual splitting, since the alloy is considered to be of cubic symmetry. This splitting is said to be explained on the assumption of a disordered NiCu_2 sublattice, so that Cu_2NiSn would not really be of Heusler, but of the DO_3 (Fe_3Al type) structure.

The exceptionally high residual resistivity of $\sim 49 \mu\Omega\text{.cm}$ attributed to this alloy [2] is also rather unusual for an ordered metallic structure.

These two unusual properties, together with its diamagnetic behaviour, make this alloy interesting for further study.

Experimental

The purity of the starting metals was 3 N for Cu and Sn and 4 N for Ni. The constituents were melted at 1100° in evacuated quartz ampoules and heat-treated for 2 days at 700° . The resistivity samples were cut by spark-erosion ($1 \times 1.5 \times 15 \text{ mm}$)

* Work supported in part by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

and part of the alloy was powdered to 270 mesh size for DTA and X-ray analysis. Samples and powder were further annealed at 700° in evacuated quartz ampoules for 1 day and quenched in cold water.

The thermoanalysis measurements were obtained on a Paulik–Paulik–Erdey type derivatograph (MOM), with heating at 6°/min in an Ar atmosphere.

A Rigaku X-ray diffractometer was used for the structural analysis. The resistivity measurements were performed from room temperature up to 700° in a vacuum chamber by the standard four-point DC technique. A Keithley 180 nanovoltmeter and a Keithley 227 current source were employed. The temperature control unit was driven by a chromel–alumel thermocouple. The heating and cooling rates were approximately 1.2°/min and 3.4°/min, respectively.

Results

The DTA result is shown in Fig. 1. This measurement clearly shows exothermic behaviour for Cu_2NiSn up to 400°, followed by a sharp endothermic movement until 495° is reached. Another thermal movement appears at 620°. No mass variations occurred, as ascertained in a simultaneous thermogravimetry measurement, and therefore this alloy shows structural phase transitions.

The X-ray analysis was based in part on the DTA results. The powder quenched from 700° exhibited the expected Heusler cubic superstructure lines. The lattice parameter calculated using the Nilson–Riley technique [5] was in good agreement with Endo's and Dokuzoguz's results [2, 3], as shown in Table 1. The visual colour of the alloy appeared metallic gray. A small non-cubic phase precipitation was also present, but its structure could not be determined due to the faintness and scarcity of the diffraction lines. It was found that the quenching time had no influence on this additional precipitation, and even normal cooling from 700° was ineffective. The powder was then annealed at the following temperatures, each for 1 day, followed by quenching and sometimes by slow cooling: 100, 245, 335, 400, 500 and

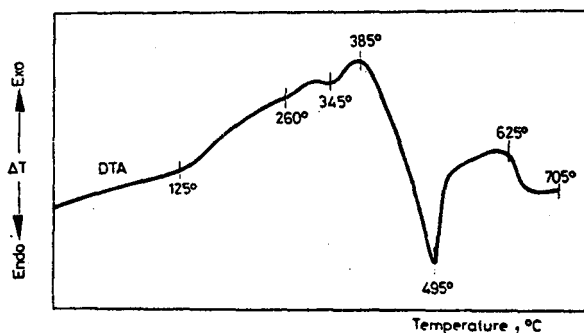


Fig. 1. Differential thermal analysis of Cu_2NiSn

Table 1

Lattice parameters of the observed structural phases in Cu_2NiSn

Structure	a , Å	c/a	Quenching temp. range, °C
$L2_1$	5.964 ± 0.007	1	500–700
hcp (1)	4.12	1.26	} 245–400
hcp (2)	4.14	1.24	
fcc	3.63	1	
Copper*	3.615	1	

* Reference [10]

580°. These were selected on the basis of the inflection points in the DTA curve. New diffraction lines started to appear for the powder treated at 245°. These lines are also present for the annealings at 335 and 400°. Three new structural phases could be determined: two hcp and one fcc. The lattice parameters and c/a values are also listed in Table 1. The colour of the powder appeared golden. A return to the Heusler structure was noted for the annealing at 500° and the small non-cubic phase precipitation appeared again, while the cooling rate from 500° did not alter the diffraction pattern.

The electrical resistivity $\rho(T)$ curve for Cu_2NiSn is shown in Fig. 2. Three samples were measured, with similar results. The error in the absolute value for ρ is approximately 2%, mainly due to the geometrical factor. The very high $\rho(20^\circ)$ was expected in view of Endo's [2] results. A linear variation with T was observed for the resistivity from 20 to 160°. After this, a saturation and a fall are noted and a minimum is reached near 410°, followed by a sharp increase until 500° where new linear be-

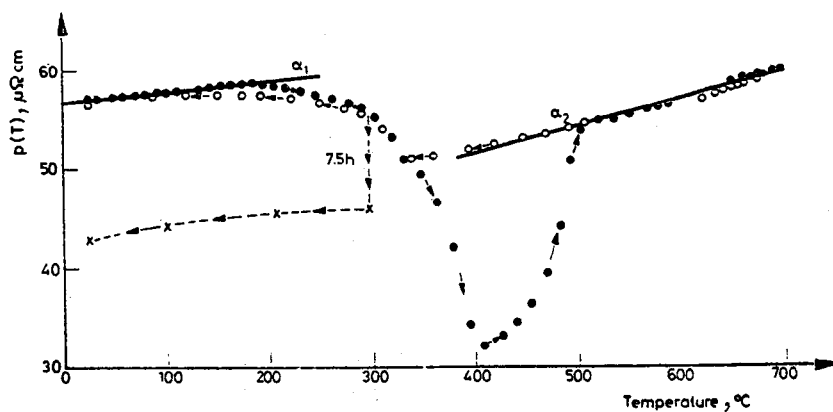


Fig. 2. Electrical resistivity curves for Cu_2NiSn . The crosses represent experimental points after a 7.5 h annealing at 300° followed by cooling. ● Heating; ○ cooling

haviour up to 700° is observed. In the cooling return curve this linearity extends down to 330° and the minimum does not occur. From 330° to room temperature the cooling and heating curves are not very different. This similarity is evidence of partial reversibility. However, in another experiment, where the temperature was held at 300° for 7.5 h, a marked reduction of the resistivity was revealed, as shown in Fig. 2.

The two temperature coefficients of resistivity, α , for the linear parts of the $\rho(T)$ curve were calculated by a least square fit, to give:

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= 1.85 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} & 20^\circ < T < 160^\circ & r^2 = 0.998 \\ \alpha_2 &= 6.6 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} & 330^\circ < T < 700^\circ & r^2 = 0.990\end{aligned}$$

where r^2 is the squared linear correlation coefficient of the fit. The fit is only reasonable for the higher temperature range, caused perhaps by a small quadratic term from thermal expansion of the lattice [6].

Discussion

The alloy shows a clear cubic Heusler structure, together with a small non-cubic precipitation, in the X-ray diffraction pattern when quenched or slow-cooled from temperatures higher than 500°. The exo- and endothermic movements in the DTA result support this finding. The thermal movement at 620° is not detected in either X-ray or resistivity measurements.

Upon heating to 400° Cu_2NiSn suffers an exothermic structural change. The golden aspect, the reduction of the resistivity and the new cubic phase in the diffraction pattern suggest a cluster formation of Cu atoms. Concomitantly, two hexagonal close-packed structures appear, resembling those presented by $\text{Ni}_3\text{Cu}_2\text{Sn}_3$ and Ni_6CuSn_5 , studied by Mazzoleni [7]. The sharp endothermic part from 400 to 500° in the DTA curve corresponds to a clear increase in resistivity behaviour. The Heusler phase is restored. The lower resistivity at 500° as compared to room temperature evidences a more ordered alloy at this higher temperature. This is in agreement with the difference in the temperature coefficients of the linear parts of the resistivity curve and could be understood in terms of Markowitz's [8] theory for very resistive metals, where the mixing of disorder and phonon scattering leads to an ideal resistivity which is proportional to the residual resistivity and to the Debye-Waller factor $e^{-2W(T)}$. According to Markowitz, in the high-temperature limit:

$$\begin{aligned}\rho(T) &\cong \rho_0 + (\eta - 2W_1\rho_0) \frac{T}{\theta_D} \quad (T > \theta_D) \\ &= \rho_0 + \alpha\rho(0^\circ)T\end{aligned}$$

where ρ_0 is the residual resistivity and η is the usual electron-phonon resistivity coefficient, written as

$$\rho_1 = \eta \frac{T}{\theta_D},$$

θ_D is the Debye temperature and for W the asymptotic high-temperature expression $W = W_1 T / \theta_D$ [9] is taken, where W_1 is independent of the temperature. Then, the temperature coefficient of resistivity is given by

$$\alpha = \frac{1}{\rho(0^\circ)} \frac{(\eta - 2 W_1 \rho_0)}{\theta_D}.$$

The difference in the two α 's is due to a change in ρ_0 . In the range $20^\circ < T < 160^\circ$ the lower α_1 corresponds to a higher ρ_0 , which is also reported by Endo et al. [2]. This indicates a somewhat disordered structure, or a mixture of structures, as detected in the X-ray diffraction pattern, and could also explain Dokuzoguz's [3] results, where an unusual splitting is observed in the Mössbauer spectrum. In the temperature range from 700 to 330°, where a higher α_2 was found, a lower ρ_0 is expected. This leads to the speculative assumption that Cu_2NiSn is in the Heusler single phase above 500°, with the absence of other structural phases. The anomalous behaviour of the resistivity in the range $160^\circ < T < 330^\circ$ is in part reversible if the experiment is conducted rapidly. Upon cooling, an order-disorder process is clearly noted. On the other hand, an irreversible component has to be present also, since long experimental times reduce the resistivity markedly at a temperature just below 330°. Between 330 and 410° this irreversible component dominates, even with short experimental times, and the formation of copper clusters tend to short-circuit the electrical path through the specimen. The somewhat higher α_0 value for these clusters as compared to the literature value [10] for pure copper is acceptable, since these clusters are not of high purity and are in a different structural environment.

Upon cooling from 700°, clustering is not present and the Heusler structure does not deteriorate between 500 and 330°. This behaviour presumably led the various authors [2, 3] to the conclusion that this alloy has a Heusler single-phase structure.

It is remarkable that the strong temperature dependence of the resistivity observed for the ferromagnetic alloy Cu_2MnAl [11] is absent in this diamagnetic alloy, where it is structurally stable.

Conclusion

Cooling the alloy Cu_2NiSn from above 500° leads to a Heusler structure, together with a small non-cubic precipitation. However, upon heating, the Heusler structure decomposes gradually, starting at 160°, but forms again at 500°. In limited structurally stable regions the resistivity behaviour gives evidence of the correctness of the Markowitz theory for disordered metals, while the strong temperature dependence observed for the Heusler alloy Cu_2MnAl is absent. It is clear that very valuable information for thermal analysis is provided by electrical resistivity measurements.

References

1. P. J. WEBSTER, *Contemp. Phys.*, 10 (1969) 559.
2. K. ENDO, K. TABUSHI and R. KIMURA, *J. Phys. Soc. Japan*, 32 (1972) 285.
3. H. Z. DOKUZOGUZ, H. H. STADELMAIER and L. H. BOWEN, *J. Less-Common Metals*, 23 (1971) 245.
4. R. N. KUZ'MIN, N. S. IBRAIMOV and G. S. ZHDANOV, *Sov. Phys. JETP*, 23 (1966) 219.
5. A. TAYLOR and H. SINCLAIR, *Proc. Phys. Soc.*, 57 (1945) 126.
6. N. F. MOTT and H. JONES, *The Theory of Properties of Metals and Alloys*, Dover 1955, p. 268.
7. F. MAZZOLENI, *Metallurgia Italiana*, 45 (1953) 366.
8. D. MARKOWITZ, *Phys. Rev. B*, 15 (1977) 3617.
9. J. M. ZIMAN, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge, 1972, p. 64.
10. R. W. G. WYKOFF, *Crystal Structures*, 2nd., Interscience, 1965, p. 10.
11. J. V. KUNZLER, T. A. GRANDI, W. H. SCHREINER, P. PUREUR and D. E. BRANDÃO, *J. Phys. Chem. Solids*, 40 (1979) 427.

RÉSUMÉ — Le composé Cu_2NiSn a été examiné par ATD, rayons X et mesures de résistance électrique. A température ambiante on n'a pas trouvé de structure correspondant à une phase unique. L'alliage se décompose par chauffage à partir de 160° en formant du cuivre et deux structures hcp. A 500° la structure Heusler est rétablie. On discute les résultats des mesures de résistance électrique à partir de la théorie de Markowitz pour des métaux désordonnés.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Verbindung Cu_2NiSn wurde durch DTA, Röntgen- und elektrische Widerstandsmessungen analysiert. Keine Einphasenstruktur wurde bei Zimmertemperatur gefunden. Die Legierung zersetzt sich beim Erhitzen ab 160° , wobei Kupfer und zwei hcp-Strukturen gebildet werden. Bei 500° wird die Heusler-Struktur wieder hergestellt. Die Ergebnisse der elektrischen Widerstandsmessungen werden aufgrund der Markowitzschen Theorie für ungeordnete Metalle diskutiert.

Резюме — Соединение Cu_2NiSn было исследовано с помощью ДТА, рентгеновской дифракции и измерениями электрического удельного сопротивления. При комнатной температуре не было найдено однофазной структуры. Этот сплав при нагревании разлагается, начиная при 160° и образуя при этом медь и две гексагональные структуры с плотной упаковкой. При 500° восстанавливается структура Хеслера. Результаты электрического удельного сопротивления обсуждены на основе теории Марковича для нарушенных металлов.

APENDICE 2

phys. stat. sol. (a) 58, K137 (1980)

Subject classification: 14.1; 21

Instituto de Física da UFRGS, Porto Alegre ¹⁾

Electrical Resistivity of the Cu_2NiSn Heusler Alloy ²⁾

By

W.H. SCHREINER, P. PUREUR, and D.E. BRANDÃO

Recently Schreiner et al. /1/ reported on some structural and resistivity properties above room temperature of the Cu_2NiSn alloy. Depending on heat treatment and quenching this alloy displays the $L2_1$ superstructure characteristic of the Heusler alloys. Cu_2NiSn is also known to be diamagnetic /2/, a property which makes this compound interesting for a comparison of the electrical resistivity behaviour with the ferromagnetic Cu_2MnAl Heusler alloy, measured by Kunzler et al. /3/.

Three independent Cu_2NiSn samples were prepared. The details are referred to in /1/. The resistivity measurements were performed with the standard dc four-point technique, in a double-chamber cryostat from 4.2 to 300 K, employing a Keithley 180 nanovoltmeter. Calibrated Ge ($T < 100$ K) and Pt ($T > 78$ K) sensors were used for temperature measurements. The temperature stability was better than 5×10^{-2} K.

The mean residual resistivity, ρ_0 , for the three samples was measured as $52.0 (\pm 0.6) \mu\Omega\text{cm}$. This is a very high and somewhat startling value for an intermetallic compound with a good degree of structural order /1, 4/. Partially this value could originate from the small quantity of non-cubic structural phase reported in /1/, which is known to influence the high temperature resistivity. The theoretical intensities for the $L2_1$ diffraction lines were calculated and the agreement with the experimental X-ray diffractograms was good, but Dokuzoguz et al. /5/ suggest small deviations of the $L2_1$ order to explain their Mössbauer data. This could cause a significant ρ_0 enhancement. A metallographic analysis showed crystallization defects which also could contribute to the high ρ_0 . We are led to suppose, nevertheless, that the high residual resistivity value is an intrinsic characteristic of the alloy. Indeed, the deviation for the three samples was less than 1 % and the value reported

1) Av. L. Englert s/n., 90000 Porto Alegre, Brazil.

2) Work supported in part by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

by Endo et al. /2/ is also close to our result.

We consider valid the usual separation of the resistivities as

$$\rho = \rho_0 + \rho_i(T),$$

where ρ_0 is supposed constant and $\rho_i(T)$ is the ideal, temperature-dependent resistivity.

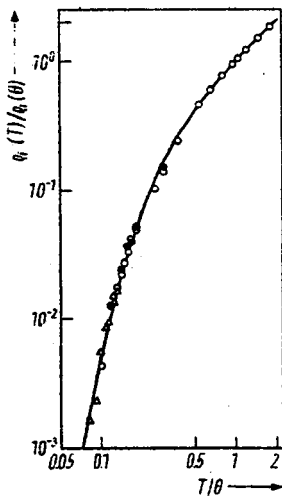
The temperature behaviour of ρ_i below 17 K could be fitted to the function

$$\rho_i(T) = a T^n,$$

and furnishes $n = 5.2 \pm 0.3$; above 200 K it increases linearly with temperature. The analogy with the asymptotic behaviour of the Bloch-Grüneisen law /6/,

$$\rho_i(T) = 4\eta (T/\Theta)^5 J_5(\Theta/T),$$

where η is a constant, Θ and J_5 are the Debye temperature and integral, respectively, is straightforward. Dividing the asymptotic values for ρ_i leads one to a value of $\Theta = 120$ K. Using this value for Θ and the experimental value $\rho_i(\Theta) = 1.88 \mu\Omega \text{ cm}$ a graph of $\rho_i(T)/\rho_i(\Theta)$ against T/Θ was plotted. The result is shown in Fig. 1. The ideal resistivity of Cu_2NiSn is in qualitative



agreement with the universal Bloch-Grüneisen function. A small deviation is observed in the intermediate temperature range at $30 \text{ K} < T < 60 \text{ K}$. The magnitude of $\eta = 2.0 \mu\Omega \text{ cm}$ is of the right order. It is interesting to note that ρ_i does not vary proportionally to T^2 at low temperatures. This proportionality has been predicted and measured /7/

Fig. 1. Reduced temperature dependent resistivity of Cu_2NiSn plotted against reduced temperature. The solid line is the universal Bloch-Grüneisen law; \circ sample 1, \bullet sample 2, Δ sample 3

for several disordered crystalline alloys.

Thus it might be concluded that the temperature dependent resistivity of Cu_2NiSn is dominated essentially by intraband electron-phonon scattering processes. No peculiarity, except for the high ρ_0 value, attributable to the intermetallic character of the compound was detected. This result is in good agreement with the conclusions of Kunzler et al. /3/ for the Cu_2MnAl Heusler alloy, where the electronic conduction is also via a s-p band with intraband scattering mechanisms.

References

- /1/ W.H. SCHREINER, P. PUREUR, T.A. GRANDI, J.V. KUNZLER, and D.E. BRANDÃO, *J. thermal Anal.* 17, 145 (1980).
- /2/ K. ENDO, K. TABUSHI, and R. KIMURA, *J. Phys. Soc. Japan* 32, 285 (1972).
- /3/ J.V. KUNZLER, T.A. GRANDI, W.H. SCHREINER, P. PUREUR, and D.E. BRANDÃO, *J. Phys. Chem. Solids* 40, 427 (1979).
- /4/ F. MAZZOLENI, *Metallurgia Italiana* 45, 370 (1953).
- /5/ H.Z. DOKUZOGUZ, H.H. STADELMAIER, and L.M. BOWEN, *J. less-common Metals* 23, 245 (1971).
- /6/ F.J. BLATT, *Physics of Electronic Conduction in Solids*, McGraw-Hill, 1968.
- /7/ P.J. COTE and L.V. MEISEL, *Phys. Rev. Letters* 39, 102 (1977) and references therein.

(Received December 20, 1979)

APENDICE 3

phys. stat. sol. (a) **60**, K123 (1980)

Subject classification: 14. 1; 21

Instituto de Física de UFRGS, Porto Alegre, Brazil¹⁾

Electrical Resistivity of the Pd-Based Heusler Alloys²⁾

By

W.H. SCHREINER, P. PUREUR, and D.E. BRANDÃO

The electrical resistivities of ferromagnetic Cu_2MnAl and of diamagnetic Cu_2NiSn were measured by Kunzler et al. /1/ and Schreiner et al. /2/ recently. These Heusler alloys with the L2_1 structure evidenced a resistivity which was interpreted via intraband electron-phonon scattering processes. No evidence of a d-band at the Fermi level was found. Added to this, Cu_2MnAl showed a strong spin-disorder resistivity at high temperatures below $T_c/3$, but no such scattering was found at low temperatures. The Pd-based Heusler alloys, first studied by Webster and Tebble /4/, are interesting for resistivity measurements, since they all have rather low critical temperatures. Pd_2MnIn is also known to be antiferromagnetic, a property not very common in the different Heusler families.

Several alloys of Pd_2MnSb , Pd_2MnSn , and Pd_2MnIn were melted using an induction furnace under argon atmosphere. Mn with 99.97% purity was the least pure element used. Samples were extracted by spark-erosion from different ingots to check the accuracy of the results. The thermal treatments of samples and X-ray powders followed closely Webster and Tebble's recipe /4/. An X-ray analysis confirmed Webster and Tebble's results. Pd_2MnIn exhibited some B2 disorder, as expected. A metallographical analysis revealed single phase domains for all thermally treated alloys. The dc resistivity measuring technique was described elsewhere /1/.

Even at 2 K, the limiting temperature of our apparatus, a temperature dependence of the resistivity for the Pd-based alloys was evident, quite in contrast to Cu_2NiSn and Cu_2MnAl . The resistivity was extrapolated to 0 K. A separation of the form

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_i(T) , \quad (1)$$

where ρ_0 is the residual and $\rho_i(T)$ is the ideal resistivity, was desirable. The

1) 90000 Porto Alegre, Brazil.

2) Work supported by CNPq and FINEP, Brazilian Agencies.

Table 1

Residual resistivities, ρ_0 , in $\mu\Omega\text{cm}$

sample	Pd_2MnSb	Pd_2MnSn	Pd_2MnIn
1	6.650	3.018	30.260
2	8.999	4.414	30.620
3	-	4.541	31.986

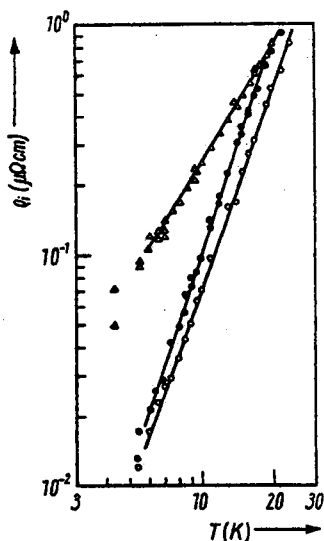
different extrapolated ρ_0 values are tabulated in Table 1. The $\rho_i(T)$ values remained insensitive to the different ρ_0 values shown by different samples of the same type of alloy. This leads to the conclusion that a separation of the resistivity according to (1) is indeed valid. The $\rho_i(T)$ results are shown for all measured samples on Fig. 1. Below 20 K, $\rho_i(T)$ could be fitted to the function

$$\rho_i(T) = aT^n \quad (2)$$

with a and n values shown for the three Pd Heusler alloys in Table 2. Very contrasting with Cu_2MnAl or Cu_2NiSn are the low powers of the temperature dependence in this region.

At higher temperatures, below T_c , a very good fit to the equation

$$\rho_i(T) = AT + BT^2 \quad (3)$$



could be found for Pd_2MnSb and Pd_2MnSn , just as for ferromagnetic Cu_2MnAl . A and B for the alloys are shown in Table 2.

Fig. 2 shows the experimental derivative of the resistivity versus temperature near the critical points. The T_c values are in agreement with magnetization measurements /4/.

Considering the low temperature behaviour of the ferromagnetic Pd-based alloys, which show a tendency towards a T^3 law, the straightforward inter-

Fig. 1. Ideal resistivity results at low temperatures. Straight lines are drawn according to data in Table 2. ● Pd_2MnSb , ○ Pd_2MnSn , △ Pd_2MnIn

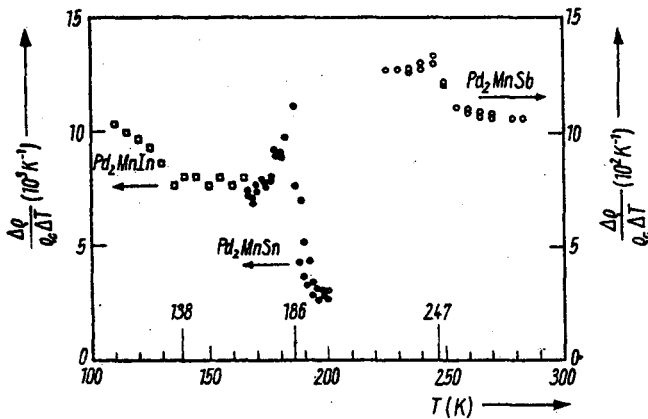


Fig. 2. Experimental derivatives $\Delta\rho/\Delta T$ divided by the critical resistivity ρ_c versus temperature

pretation would be in terms of the well-known s-d interband electron-phonon scattering. This interpretation would at once differentiate the electronic transport properties of the Pd-based compounds from Cu₂MnAl. The difference in scattering strength of these alloys as compared to Fe, Co, and Ni at low temperatures, nevertheless, should be noted.

On the other hand, considering the neutron inelastic scattering experiments which have been performed on Pd₂MnSn by Noda and Ishikawa /5/ and on Cu₂MnAl by Tajima et al. /6/, where similar spin-wave regimes have been found, the

Table 2

Ideal resistivity data, a and n values, according to $\rho_i = a T^n$ from 5 to 20 K; A and B values, according to $\rho_i = AT + BT^2$ for Pd₂MnSb from 105 to 240 K and for Pd₂MnSn from 105 to 180 K; critical temperatures according to Webster and Tebble /4/

alloy	$a \left(\frac{\mu\Omega cm}{T^n} \right)$	n	$A \left(\frac{\mu\Omega cm}{K} \right)$	$B \left(\frac{\mu\Omega cm}{K^2} \right)$	T _c (K)
Pd ₂ MnSb	8.2×10^{-5}	3.07 ± 0.03	11.4×10^{-2}	5.3×10^{-4}	247
Pd ₂ MnSn	1.0×10^{-4}	2.83 ± 0.04	9.2×10^{-2}	6.1×10^{-4}	189
Pd ₂ MnIn	5.6×10^{-3}	1.67 ± 0.05	-	-	142

stiffness constant $D(= \hbar\omega_q/q^2)$ for Cu_2MnAl was measured double as great as compared to Pd_2MnSn /7/. Considering the expressive magnon population at low temperatures for the latter alloy a strong electron-magnon scattering could explain the low power for the temperature in (2). This interpretation could be tested against the Kasuya-Mannari spin-disorder theory /8, 9/, which was developed for intraband electron-magnon scattering. Also here the scattering strength would be difficult to explain.

The resistivity of antiferromagnetic Pd_2MnIn at low temperatures shows a tendency towards a T^2 law. Several scattering mechanisms can lead to this temperature dependence, but it also could arise just out of the structural $L2_1$ -B2 disorder, as is suggested by the high ρ_0 values. In order to get a more systematic view of the electronic transport properties of the Heusler alloys other families will be measured, including the $C1_b$ structures, and results will be published in the near future.

References

- /1/ J.V. KUNZLER, T.A. GRANDI, W.H. SCHREINER, P. PUREUR, and D.E. BRANDÃO, J. Phys. Chem. Solids 40, 427 (1979).
- /2/ W.H. SCHREINER, P. PUREUR, and D.E. BRANDÃO, phys. stat. sol. 58, K137 (1980).
- /3/ J.V. KUNZLER, T.A. GRANDI, W.H. SCHREINER, P. PUREUR, and D.E. BRANDÃO, J. Phys. Chem. Solids, to be published.
- /4/ P.J. WEBSTER and R.S. TEBBLE, Phil. Mag. 16, 347 (1967).
- /5/ Y. NODA and Y. ISHIKAWA, J. Phys. Soc. Japan 40, 690 (1976).
- /6/ K. TAJIMA, Y. ISHIKAWA, P.J. WEBSTER, M.W. STRINGFELLOW, D. TOCCHETTI, and K.R.A. ZIEBECK, J. Phys. Soc. Japan 43, 483 (1977).
- /7/ Y. ISHIKAWA and Y. NODA, AIP Conf. Proc. 24, 145 (1974).
- /8/ T. KASUYA, Progr. theoret. Phys. (Kyoto) 22, 227 (1959).
- /9/ I. MANNARI, Progr. theoret. Phys. (Kyoto) 22, 335 (1959).

(Received May 7, 1980)

APÉNDICE 4

ELECTRICAL RESISTIVITY OF THE Cl_b ALLOY CuMnSb

W.H.Schreiner and D.E.Brandão

Instituto de Física da UFRGS, 90000 Porto Alegre, RS, Brasil

Electrical resistivity measurements between 2 and 300 K reveal a very strong conduction electron scattering for the Cl_b alloy CuMnSb. Two scattering mechanisms are considered to explain the results.

INTRODUCTION

The interest in the Cl_b alloys, as in Heusler alloys as well, stems from the fact that the magnetic origin and coupling is not yet solved completely. The structure is fairly simple and components can be varied largely. The distance between magnetic moment carriers is too wide to permit an explanation of the magnetic alignment via direct exchange.

The antiferromagnetic character of $CuMnSb$ was first established by Forster et al¹, whereas the crystal structure had first been determined by Castelliz² and Nowotny and Glatz³. The atomic arrangement is closely related to the Heusler $L2_1$ structure but with 1/4 of the lattice sites empty in an ordered fashion. The neutron diffraction experiment of Forster et al¹ found $CuMnSb$ to be an antiferromagnet similar to MnO . The measurement established a well ordered alloy and indicated a magnetic moment of $(3.9 \pm 0.1) \mu_B$ for the Mn atoms. Endo^{4,5} measured the susceptibility of this alloy and found T_N and θ at 55 K and -160 K respectively. A somewhat higher magneton number of $4.56 \mu_B$ was obtained, as deduced from the effective paramagnetic moment and reports best results with the alloy $CuMnSb_{1.03}$. The electrical resistivity of a few Heusler alloys has been measured by now^{6,7} but to our notice no measurement was done on the Cl_b alloys and much information can be gathered using this technique.

EXPERIMENTAL

$CuMnSb_{1.03}$ was prepared in an induction furnace with argon atmosphere from high purity elements, of which Mn with 99.97% was the least pure constituent. Mass losses were less than 0.06% by weight. The thermal treatment was done for 5 days at 650 °C. An X-ray analysis revealed a single phase structure with $a_0 = (6.097 \pm 0.003) \text{ \AA}$ in excellent agreement with Endo's result. A metallographical analysis revealed a single phase alloy. Resistivity samples were spark-cut with dimensions $\sim 1 \times 2 \times 15$ mm. The DC resistivity was measured with the four-point technique in a double chamber cryostat with temperature stabilization better than 5×10^{-2} K as monitored by a calibrated Si sensor. The absolute error is mostly due to the geometrical factor and is estimated at 3%.

RESULTS AND DISCUSSION

Two samples obtained from different melts with the same thermal treatment were measured. The results were equivalent with somewhat different residual resistivity values. The resis-

tivity curve for one sample is shown in Fig. 1 together with the experimental derivative. The antiferro-paramagnetic transition is found at 50 K in good agreement with susceptibility measurements. The sharpness of the derivative indicates a good ordering of the alloy. The temperature dependence of the resistivity is very strong below the Neél temperature. At higher temperatures the resistivity bends slightly and from 200 K on enters a linear relationship with temperature with an angular coefficient of $0.177 \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}$. The scattering strength at low temperatures can better be seen on Fig. 2, where the log of the ideal resistivity $\rho_i(T)$ is plotted against $\log T$. The ideal resistivity is obtained in the traditional fashion:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_i(T), \quad (1)$$

where ρ_0 is the residual resistivity, which in our case had to be found by extrapolation. For a comparison we show also the ideal resistivity of several transition metals and alloys^{8,9,10,11}. The ideal resistivity can very well be fitted to a simple power law:

$$\rho_i(T) = 5.1 \times 10^{-2} T^{+2} (\mu\Omega \cdot \text{cm}), \quad (2)$$

with a squared linear correlation coefficient of the fit $r^2 = 0.9996$ from 2 to 16 K.

The high residual resistivity value of 51.9 and 53.6 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ for the two samples needs some comment. High ρ_0 values are common for the anti-ferromagnetic elements and compounds. This is attributed to residual spin disorder scattering which is still present down to 0 °K. Some atomic disorder is also expected in CuMnSb due to the vacant crystal sites which characterize this compound and this also should contribute to the high ρ_0 value. Of course, the question is, if it is legitimate to apply Matthiessen's Rule (Eqn. 1) in this case. Considering the Markowitz model¹², where the effect on $\rho_i(T)$ due to high ρ_0 values is discussed in terms of the interference of thermal and potential electron scattering processes, one, nevertheless, should expect a normal metal behaviour for this alloy. This is also supported by the results of Whittle et al.¹³ who calculated the effect of the Markowitz mechanism thoroughly.

It is the strength expressed in Eqn. 2 of the ideal resistivity of CuMnSb which constitutes the most interesting aspect of this measurement. Several scattering mechanisms can lead to a T^2 dependence of $\rho_i(T)$ at low temperatures. For strongly paramagnetic and weakly ferromagnetic metals and alloys the T^2 dependence with

high coefficients has generally been explained via spin-fluctuation scattering of the conduction electrons and the resistivity of some compounds on Fig. 2 have been interpreted using this mechanism. This problem has also extensively been treated theoretically, specially by Lederer and Mills and Ueda and Moriya^{14,15,16}, but has not been solved for weak antiferromagnets.

The difference in the magneton numbers of Mn measured by neutron scattering as compared to the bulk susceptibility measurement, also could suggest a possibility of a spin-fluctuation regime. Both measurements were done on well ordered alloys.

On the other hand it is generally accepted that Heusler and Heusler-related alloys exhibit a localized type of magnetism with well defined magnetic moments and that the coupling of magnetic moments occurs indirectly via sp conduction electrons because the density of d-states at the Fermi energy is low.

There is however another model developed by Cote and Meisel¹⁶ which incorporates an idea of the existence of nearly degenerate core configurations for the transition metal ions in metallic alloys in standard transport theory. The ions, having different core configurations which are populated depending on the temperature, present different cross sections for the electrons at the Fermi level. The authors also find a T^2 dependence for the resistivity under certain circumstances. This model could be applied with more ease to this Cl_b alloy, at least in principle.

What actually scatters the conduction electrons in CuMnSb with such strength will be an open question awaiting further more diversified experimental results.

ACKNOWLEDGEMENTS - Thanks are due to FINEP and CNPq, Brazilian Research sponsoring agencies.

REFERENCES

1. R.H.Forster, G.B.Johnston and D.A.Wheeler, *J. Phys. Chem. Solids* 20, 855 (1968).
2. L.Castelliz, *Mh. Chem.* 82, 1314 (1952).
3. H.Nowotny and B.Glatzl. *Mh. Chem.* 83, 237 (1952).
4. K.Endo, T.Ohoyama and R.Kimura, *J. Phys.Soc. Japan* 25, 907 (1968).
5. K.Endo, *J. Phys. Soc. Japan* 29, 643 (1970).
6. J.V.Kunzler, T.A.Grandi, W.H.Schreiner, P. Pureur and D.E.Brandão, *J. Phys. Chem. Solids* 40, 427 (1979); 41, 1023 (1980).
7. W.H.Schreiner, P.Pureur and D.E.Brandão, *Phys. Stat. Sol. (a)* 58, K137 (1980); 60 K123 (1980).
8. G.K.White and S.B.Woods, *Phil. Trans. R. Soc. A* 251, 273 (1959).
9. A.I.Schindler and M.J.Rice, *Phys. Rev.* 164, 759 (1967).
10. S.Ogawa, *J. Phys. Soc. Japan* 40,1007 (1976).
11. K.Ikeda, *J. Phys. Soc. Japan* 42,1541 (1977).
12. D.Markowitz, *Phys. Rev. B* 15, 3617 (1977).
13. G.L.Whittle, P.E.Clark and R.Cywinski, *J. Phys. F. Met. Phys.* 10, 1775 (1980).
14. P.Lederer and D.L.Mills, *Phys. Rev.* 165, 837 (1968).
15. K.Ueda and T.Moriya, *J. Phys. Soc. Japan* 39, 605 (1975).
16. D.L.Mills, *J. Phys. Chem. Solids* 34, 679 (1973).
17. L.V.Meisel and P.J.Cote, *J. Phys. F: Met. Phys.* 7, L321 (1977).

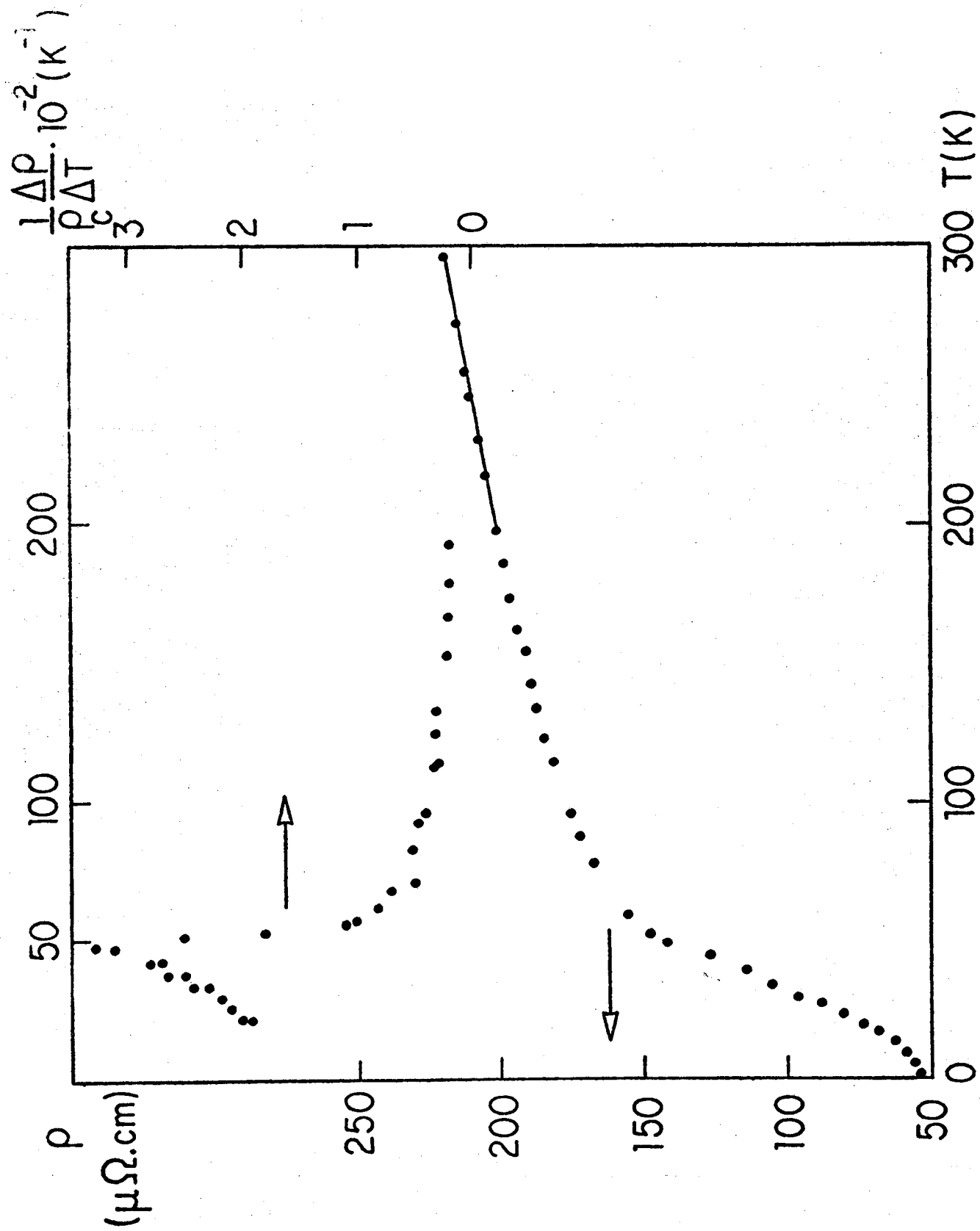
FIGURE CAPTIONS

FIGURE 1

Resistivity of CuMnSb and its experimental derivative.

FIGURE 2

Low temperature ideal resistivity of CuMnSb as compared to several transition metals and compounds, specially some Laves phases. The numbers indicate the references. All data, except for CuMnSb , are meant only to guide the eye and are of restricted precision; the reader should refer to the references.

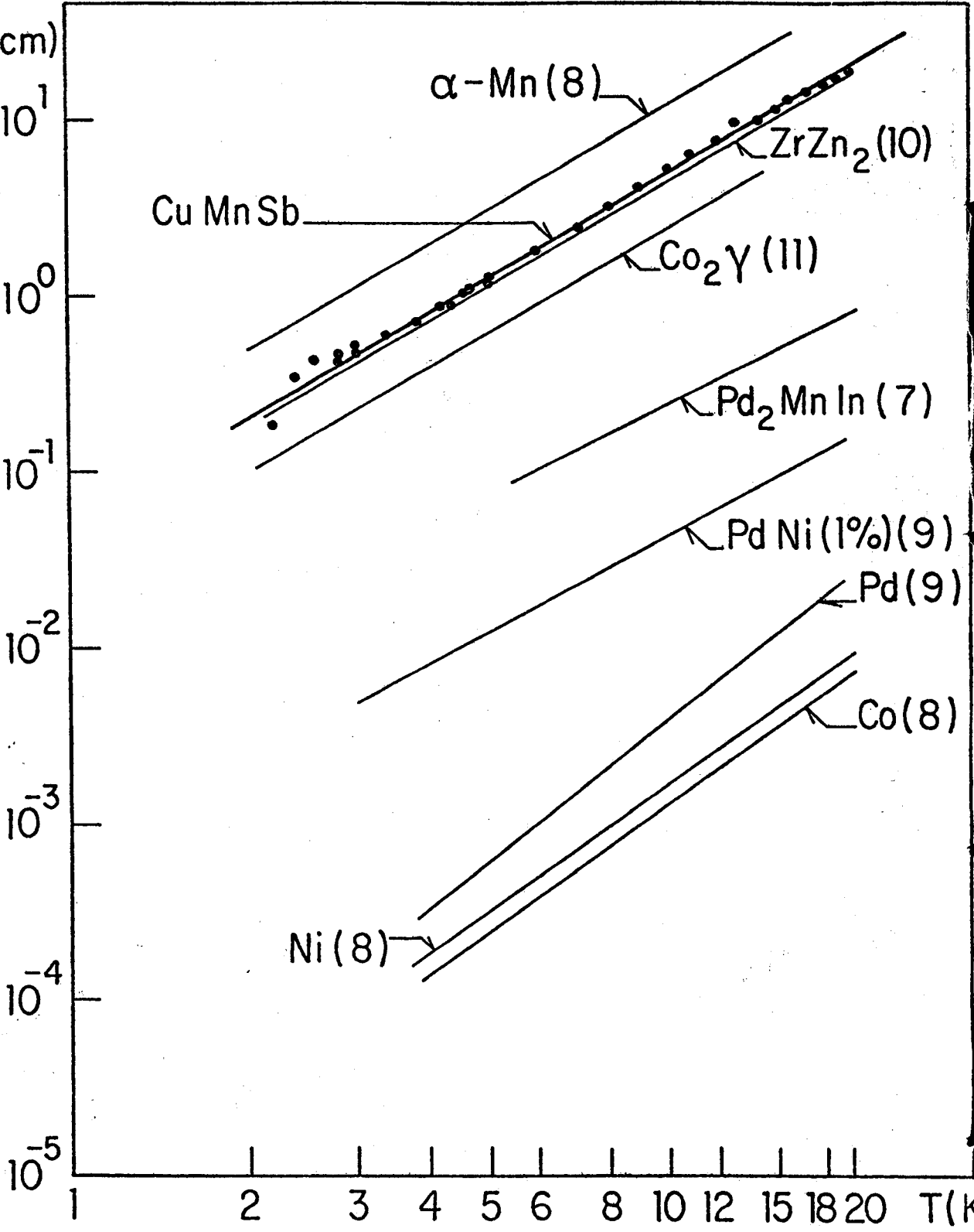


$\rho_i (\mu\Omega.cm)$

10^1
 10^0
 10^{-1}
 10^{-2}
 10^{-3}
 10^{-4}
 10^{-5}

$\alpha-Mn(8)$
Cu Mn Sb
ZrZn₂(10)
Co₂γ(11)
Pd₂MnIn(7)
Pd Ni(1%)(9)
Pd(9)
Co(8)
Ni(8)

1 2 3 4 5 6 8 10 12 15 18 20 T(K)



APENDICE 5

XPS Core Level Satellite as a Probe of d-Band Population in
Transition Metal Alloys

S.G.C. Castro, G.G. Kleiman, J.D. Rogers and V.S. Sundaram

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Universidade Estadual de Campinas

13100 - Campinas, SP, Brasil

and

W. Schreiner and D.E. Brandão

Instituto de Física

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

90000 - Porto Alegre, RS, Brasil

Introduction

Core level XPS spectra of transition metals with nearly full d-shells show a prominent satellite structure which is generally understood¹ to result from the possibility of two different configurations for the fully screened final state of the photo-ionized atom; one in which the screening electron is in an s or p state, and one in which it is in a d-state. The presence of this satellite is thus an indication that the electronic configuration of the unionized metal ion (before photo-emission) contained d-band holes.

This description suggests the possibility of using the satellite as a measure of the existence of (localized) d-band holes for these ions in alloys. A particularly good example was found in the study of the Heusler alloy Pd_2MnSn . The Heusler alloys are of particular interest since their electronic structure has been studied by many different techniques, including electrical resistivity², magnetometry³, and neutron diffraction⁴ among others. Recently band structure calculations have also been made for various of these alloys, including Pd_2MnSn .⁵

The experimental evidence available for Pd_2MnSn suggests:

- a) The density of states at the Fermi level is principally s-p like;

- b) The magnetic properties of the alloy are due to the Mn atoms alone;
- c) The d-band of the Pd atoms is full and pulled down below the Fermi-surface (a consequence of a) and b)).

This description is confirmed by the band structure calculation of Ishida et al⁵. Qualitatively, these authors find that the local structure near the Pd atom consists of a full d-band several electron volts below the Fermi-level, and that the local structure near the Mn atoms consists of a full minority spin d-band below the Fermi energy, and an empty majority spin band well above the Fermi energy. These authors call attention to the necessity of further experimental work to orient the theoretical calculations.

Experimental Results

The XPS measurements were made using a commercial electron spectrometer with approximately 1,2 eV resolution and $A\&K_{\alpha}$ excitation. The preparation of the alloy is described in ref. 2. The sample was cleaned by Argon ion etching followed by annealing within the spectrometer.

The experimental results of interest to this discussion are shown in Figs. 1 and 2. Fig. 1 shows the valence band spectra of Pd, Pd₂MnSn, and Pd_{0.5}Cu_{0.5}. The latter chosen since it contains the same atomic percent of Pd as does the Heusler alloy. The valence band spectra supports the conclusion that the

electron density at the Fermi-energy is indeed low compared to a d-band metal like Pd for example, and suggests that the Pd d-band has been pushed below the Fermi-energy by approximately 4 eV and considerably narrowed. Although these qualitative features of the spectra are quite evident in Fig. 1, it must be recognized that these spectra represent the average electron density of the alloy and not the local configuration around any given component.

Fig. 2 shows the 3d core level spectra of Pd in Pd metal, Pd₂MnSn, and Pd_{0.5}Cu_{0.5}. The following features may be observed:

- 1) The asymmetry of the lines is considerably lower in Pd₂MnSn than in Pd metal or Pd_{0.5}Cu_{0.5}.
- 2) The strong satellite feature in Pd metal and Pd_{0.5}Cu_{0.5} (indicated by the arrows in the figure) is completely absent in Pd₂MnSn.

Discussion

The first of these features is recognized⁶ to be a qualitative indication that the local density of states near the Fermi-energy for the Pd atom is low in Pd₂MnSn compared to Pd metal and Pd_{0.5}Cu_{0.5}. This results tends to confirm our interpretation of the position of the Pd d-band derived from the valence band spectrum.

The absence of the satellite structure for the core level lines of Pd in Pd₂MnSn is a direct consequence of the fact that the Pd d-band is full, in contrast to that of Pd-metal which has an approximate d⁹ configuration. Considering the photoionization process in a quasi-atomic model⁷ as a two step process involving first the emission of the core level photo-electron, and second the acquisition of a screening electron to maintain charge neutrality, the possible final state valence electron configurations of the ionized Pd atom in the metal are (4d)⁹5s¹ (the satellite peak) and (4d)¹⁰5s⁰ (the main peak). When the d-band is originally full, however, it is impossible to create the (4d)⁹ configuration, and no satellite structure will appear, as in the case of Pd₂MnSn.

It is important to recognize that this is a local effect which measures the d-band occupation near the Pd atom - in contrast to the valence band spectrum which measures the average density of states over the whole crystal.

The absence of the satellite thus is a direct demonstration that the local density of d-electrons near the Pd has an approximate (4d)¹⁰ structures. This is information that is difficult to obtain from other types of measurements and we suggest that in those cases where this type of satellite exists the study of its structure as a function of composition could be an important tool for detailed determination of local electronic configurations in alloys and metallic compounds.

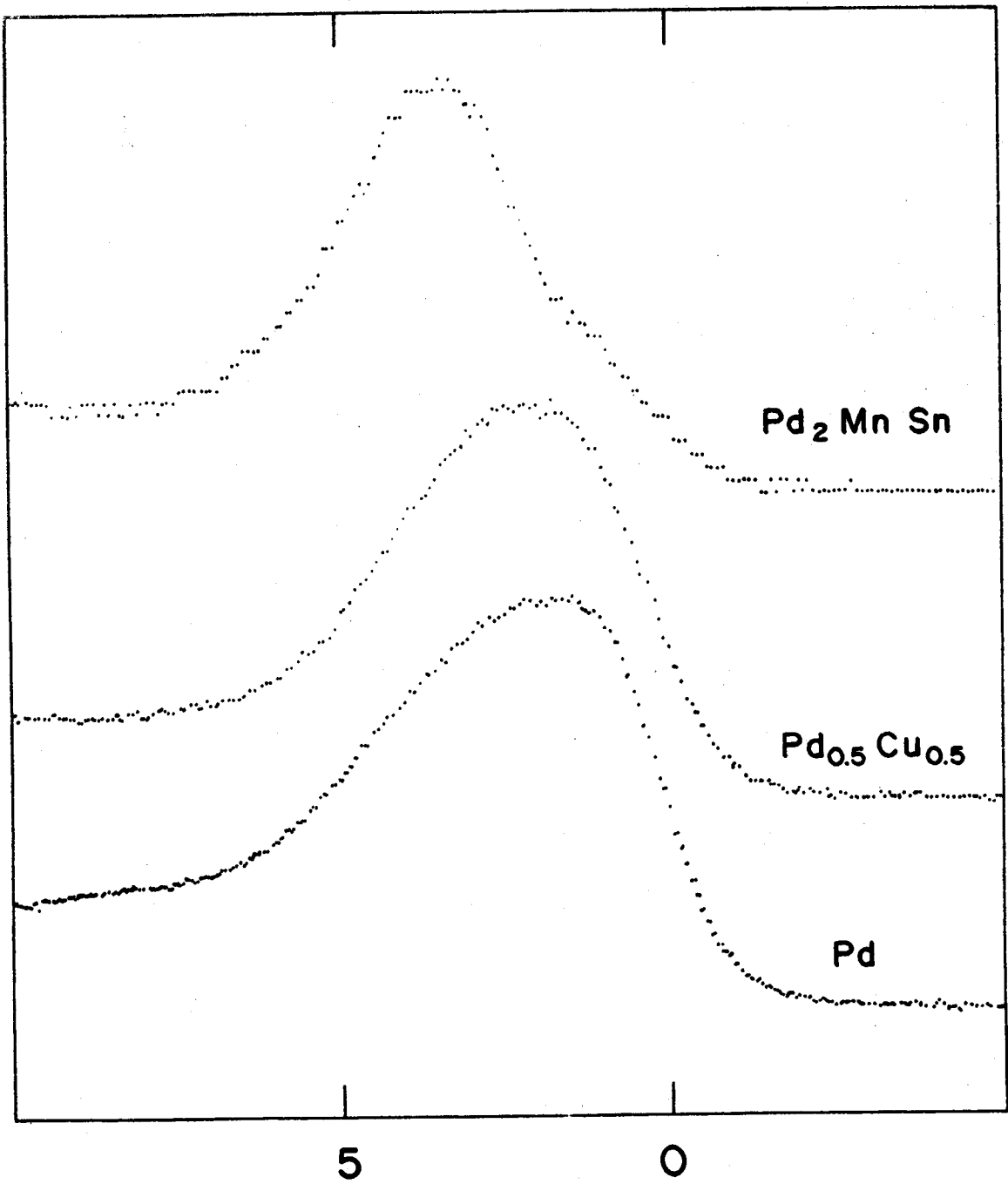
REFERENCES

1. L.A. Feldkamp and L.C. Davis
Phys. Rev. B22, 3644 (1980)
2. W.H. Schreiner, D. Pureur and D.E. Brandão
Phys. Stat. Sol. a 60 K 123 (1980)
A. Hamzic, R. Asomoza and I.A. Campbell
J. Phys. F 11, 1441 (1981)
3. P.S. Webster and R.S. Tebble
Phil. Mag. 16, 347 (1967)
4. Y. Noda and Y. Ishikaya
J. Phys. Soc. Japan 40, 690 (1976)
5. S. Ishida, Y. Kubo, J. Ishida and S. Asano
J. Phys. Soc. Japan 48, 814 (1980)
6. S. Hufner, G.W. Wertheim and J.H. Wernick
Sol. St. Comm. 17, 417 (1975)

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1 - The valence band spectra for Pd-metal, Pd_{0.5}Cu_{0.5} and Pd₂MnSn. The abscissa is binding energy in electron volts.

Fig. 2 - The Pd 3d_{3/2}-3d_{5/2} core level doublet in Pd metal, Pd_{0.5}Cu_{0.5} and Pd₂MnSn. The 3d_{3/2} satellite structure in the first two samples is indicated with an arrow. The abscissa is binding energy in electron volts.



Pd 3d

Pd₂MnSn

Pd_{0.5}Cu_{0.5}

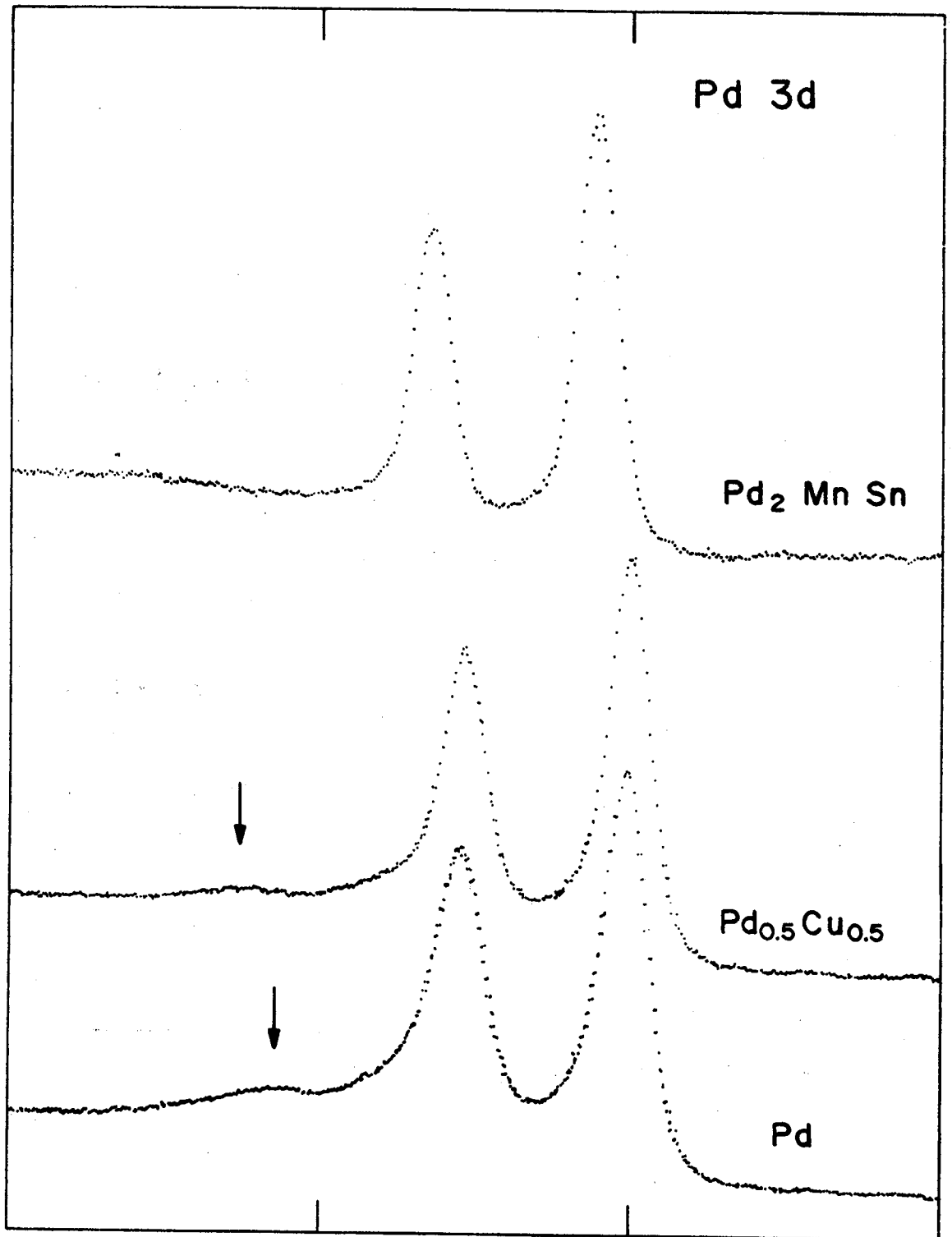
Pd

355

345

335

325



APENDICE 6

ELECTRICAL RESISTIVITY OF HEUSLER ALLOYS

W. H. SCHREINER, D. E. BRANDÃO, F. OGIBA and J. V. KUNZLER
 Instituto de Física, UFRGS, 90000 Porto Alegre, RS, Brasil

(Received 27 October 1981; accepted 11 December 1981)

Abstract—The electrical resistivity of eight different Heusler alloys is discussed in terms of electron-phonon and spin-disorder scattering. The systematics common to the alloys can be explained in the intermediate to high temperature range while the low temperature range still presents interpretation difficulties.

INTRODUCTION

The electrical resistivity is one of the most sensitive properties a solid can exhibit. But even considering the simplicity of its measurement, one has to expect a most complex behaviour. It depends on several factors which are not always separable and sometimes not understood. Heusler alloys prove to be an excellent situation for electrical resistivity measurements. Concentrating on the alloys containing Mn, we can define these alloys by the formula X_2MnZ , where X is usually a noble or transition metal and Z is one of the sp-metals. With proper heat treatment Heusler alloys crystallize in the $L2_1$ structure with Mn and Z alternately occupying the body centers of the cubes formed by the X atoms. Thus, the structure being invariant, electronic properties, elastic constants and magnetic interactions vary largely dependent on the X and Z elements employed in the alloy. The magnetic moment of $\sim 4 \mu_B$ appears localized on the Mn atoms and its value seems unaffected by conduction electron concentration. The interaction between moments is thought mainly indirect via conduction electrons.

EXPERIMENTAL

The sample preparation technique, the alloy characterization processes, and some resistivity results have been published elsewhere (1, 2, 3, 4) for Cu_2MnAl , Cu_2MnIn , Ni_2MnSn and for the Pd-based compounds. The Ni_2MnIn and Ni_2MnSb alloys were prepared in an induction furnace with argon atmosphere. The thermal treatments were done at 740° and $650^\circ C$ respectively for 96 and 120 hr followed by quenching according to Soltys [5] and Shinohara [6]. They present a single phase structure on X-ray and metallographic analysis but the high residual resistivity of Ni_2MnSb shows that atomic disorder has to be present and the thermal treatment of this alloy should be revised.

The four point DC technique was employed throughout using a double chamber cryostat for low temperatures and a vacuum chamber for the above room temperature measurements. A Keithley 180 nanovoltmeter and a Keithley 227 current source were employed.

RESULTS

The total resistivity results for the eight Heusler alloys are shown on Fig. 1. The curve for Cu_2MnIn was drawn freely after Kondo's *et al.* results [2]. The general resistivity behaviour of the ferromagnetic alloys is similar. A

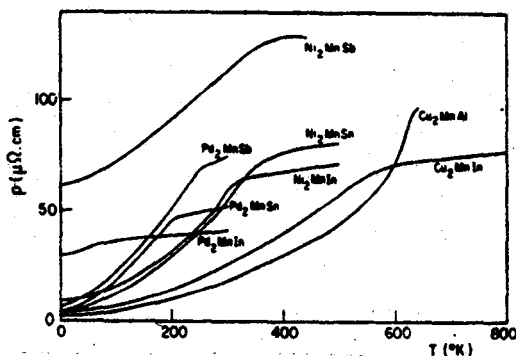


Fig. 1. Total resistivity results for Heusler alloys. Cu_2MnIn results after Ref. [2].

strong contribution below T_c and a flattening above this temperature is noted. The similarities can better be seen on the reduced resistivity versus reduced temperature graph of Fig. 2. Pd_2MnIn shows a high residual resistivity, which is common for antiferromagnets and which is usually attributed to residual spin-disorder [7], but this alloy shows some Mn-In disorder. The separation of the total resistivity in its residual and its temperature dependent ideal part is usual:

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

All ferromagnetic alloys we measured obey the polynomial:

$$\rho_i(T) = AT + BT^2 \quad (2)$$

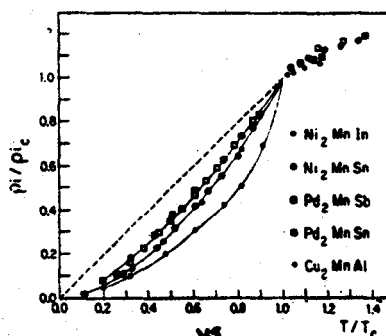


Fig. 2. Reduced ideal resistivity versus reduced temperature for ferromagnetic Heusler alloys.

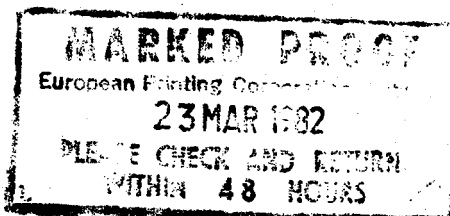


Table 1. Ideal resistivity data. A ($\mu\Omega.cmK^{-1}$) and B ($\mu\Omega.cmK^{-2}$) values according to the fit $\rho_i(T) = AT + BT^2$ given the range of validity of the fit and the T_c values. $d\rho_i/dT$, the temperature derivative for the alloys which are linear above T_c .

Alloy	$A \times 10^{-2}$	$B \times 10^{-4}$	Range (K)	T_c (K)	$d\rho_i/dT \times 10^{-2}$
Cu_2MnAl	1.17	1.44	273-485	630	-
Cu_2MnIn	-	-	-	520	4.5
Ni_2MnIn	2.71	4.23	150-300	323	3.3
Ni_2MnSn	4.46	3.94	150-300	344	-
Ni_2MnSb	10.4	2.73	150-300	334	-
Pd_2MnIn	-	-	-	142	2.0
Pd_2MnSn	9.2	6.1	105-180	189	7.1
Pd_2MnSb	11.4	5.3	105-240	247	10.8

for large temperature ranges below T_c . Table 1 presents the A and B values, the validity range of the fit and the T_c values. Above T_c some of the alloys obey a linear relation in its resistivity behaviour versus temperature. The derivative $d\rho_i/dT$ above T_c is also shown on Table 1.

The AT term can be readily identified as overwhelmingly due to the electron phonon scattering, noting the

similarity of A below T_c with $d\rho/dT$ above T_c , while the BT^2 term which acts up to T_c and is absent above it can be attributed overwhelmingly to magnetic origin. Of course, eqn (2) is a phenomenological fit to the experimental data and we do not claim that the magnetic scattering is purely quadratic in temperature. Attention is called to the Cu_2MnAl alloy, which is known[8] to disorder structurally above 500 K and where the rapid increase of the resistivity from thereon occurs specially due to this fact.

The low temperature results are shown on Fig. 3. All alloys can be fitted to a simple power law:

$$\rho_i(T) = aT^n, \quad (3)$$

but only Cu_2MnAl and Ni_2MnSn exhibit the familiar T^5 law typical of simple intraband electron phonon scattering at low temperatures [1, 3, 4].

DISCUSSION

We start considering the intermediate to high temperature results which are more insensitive to the interplay of scattering processes and also to impurity and defect scattering.

The linear AT term or the corresponding $d\rho_i/dT$ values show a systematic behaviour identifiable on Table 1. Clearly the resistivity increases for the Ni and Pd series with change of the Z element from In to Sb via Sn. The X element seems of little in each series leads to a stronger electron-phonon scattering.

The behaviour of the high temperature electron-phonon resistivity was recognized and understood a long time ago. Jones [9], e.g. cites the two factors which dominate the conductivity of a metal: the magnitude of the relaxation time and the extent of the free Fermi surface which controls the effective number of conduction electrons, n_{eff} . Calculating the values of $\rho_{tr} M \theta_D^2$

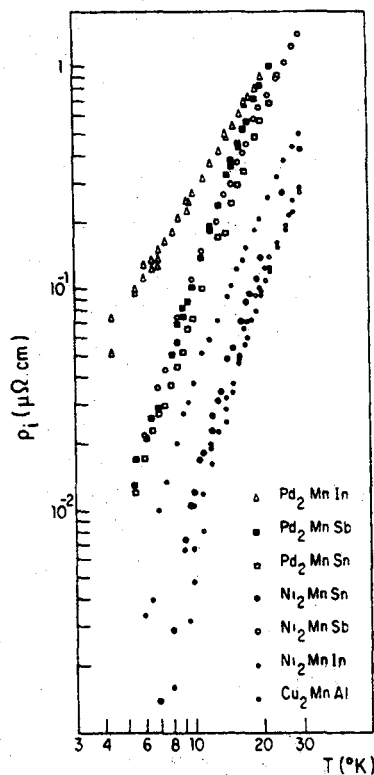


Fig. 3. Low temperature ideal resistivity results in log-log form.

... of $k_B \theta_D$ [importance in this same aspect. Thus, the addition of electrons] in each series...

Omission of a whole line of the power-law!!!

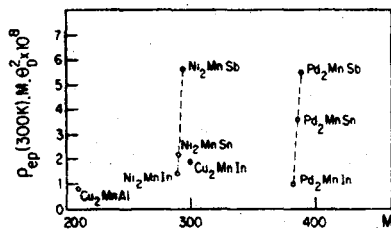


Fig. 4. Variation of the quantity $\rho_{sp} M \theta_D^2$ vs $M(g)$, the atomic weight per formula unit. $\rho_{sp}(\mu\Omega\cdot\text{cm})$ is the ideal resistivity due to electron-phonon scattering at 300 K. θ_D is the Debye temperature of the alloy.

where ρ_{sp} is the electron-phonon resistivity at some high temperature, e.g. 300 K, M is the atomic mass (here per formula unit) and θ_D is the Debye temperature, one gets an idea of the electronic structure of the metal. Figure 4 shows the result of this calculation. θ_D values for Cu_2MnAl and Pd_2MnSn are known [10, 11]. The same θ_D value was assumed for the whole Pd series and a single θ_D value of 250 K was estimated for the Ni series using Lindemann's melting formula. Figure 4 simply assures that the effective number of conduction electrons decreases for each series inversely to the increase of the number of sp electrons of the Z element. Of course some adjustments are expected with better knowledge of the correct θ_D values. This behaviour can be understood on the basis of Fermi surface calculations for Cu_2MnAl , Pd_2MnSn and Ni_2MnSn by the Ishida group [12]. The findings indicate roughly similar results for the three alloys with a clear domination of hole-like surfaces. The addition of electrons thus should contract the surfaces and the effective number of conduction electrons should diminish, in accordance with the resistivity results. Another feature which can be noted on Fig. 4 is that n_{sp} should be lower for Ni_2MnSn as compared to Cu_2MnAl . These two alloys present the same T^5 behaviour at low temperature and are therefore comparable. Clearly, as expected, Ni_2MnSn also has a larger resistivity in this region.

Turning now from electron-phonon scattering to the resistivity of magnetic origin, the obvious model to be adopted is that of spin-disorder scattering. The strong localization of the magnetic moments, the band calculations of the Ishida group [13, 14] and the works of Kunzler *et al.* [1] and of Hamzić *et al.* [15] support this model. One writes the total resistivity above T_c :

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{spd} + AT, \quad (4)$$

where ρ_{spd} is known as the total spin disorder resistivity, assumed constant, above T_c . This separation can be done readily for the Pd-based alloys, for Ni_2MnIn and has been done for Cu_2MnIn [2], but is not viable for Cu_2MnAl , Ni_2MnSn and Ni_2MnSb where no clear linearity is noted above T_c . What can be done in this case is to estimate roughly ρ_{spd} via the BT^2 term of eqn (2) at T_c . Table 2 shows the results. The agreement between the two methods is reasonable where a comparison is possible.

Using the free electron model several authors [16-18] deduced a well-known formula for the spin disorder

Table 2. Spin disorder resistivity estimated by extrapolation from the high temperature ($T > T_c$) data as compared to the estimate via BT_c^2 for the ferromagnetic alloys

Alloy	$\rho_{spd} (\mu\Omega\cdot\text{cm})$	$BT_c^2 (\mu\Omega\cdot\text{cm})$
Cu_2MnAl	-	57.1
Cu_2MnIn	59	-
Ni_2MnIn	44.6	44.1
Ni_2MnSn	-	46.6
Ni_2MnSb	-	30.4
Pd_2MnSn	30.4	21.8
Pd_2MnSb	33.1	32.3

resistivity. We follow de Gennes and Friedel [17]:

$$\rho_{spd} = \frac{k_0(mG)^2}{4\pi e^2 \xi \hbar^3} S(S+1), \quad T > T_c \quad (5)$$

where k_0 is the Fermi vector, m is the effective electron mass, G is the exchange coupling energy and ξ is the number of conduction electrons. This formula has been extended semiempirically by Weiss and Marotta using the Van Vleck model for nonhalf-integral spin [19]. Figure 5 shows the result of the application of this procedure. Obviously, if one is not at ease with the configurational mixtures of the Van Vleck model and assumes $\sim 4 \mu_B$ per Mn atom for all alloys, all Heusler points would fall on the same vertical ordinate. The important point, independent of the $S(S+1)$ choice, which emerges from this analysis is that ρ_{spd} is strongly influenced by the X element. A close inspection of Fig. 2 also shows this point. The curvature depends mainly on the X element, that is, a dominance of the BT^2 term

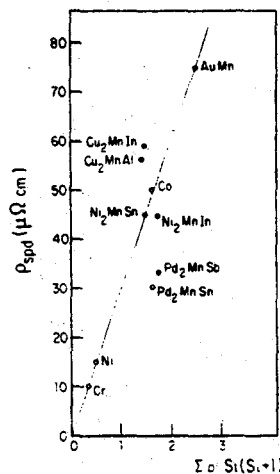


Fig. 5. Spin disorder resistivity vs $S(S+1)$ for the various ferromagnetic Heusler alloys.

would lead to a pure parabola, while a dominance of the AT term would lead to a straight line. Cu₂MnAl shows a stronger effect due to structural disordering. The same dependence on the X element can be noted from observing the T_c temperatures of these alloys. Ishikawa and Noda also found this systematic behaviour for the interactions between nearest neighbours as deduced from inelastic neutron diffraction experiments concerning spin waves [20].

Our results do not permit a clear decision on whether ρ_{spd} varies with S(S+1), since S changes very little from alloy to alloy. Nor can it be definitely concluded that the exchange constant G governs the differences in ρ_{spd} from one series to the other, although this is very likely the case. As we know from the electron-phonon scattering results, the electron gas cannot be considered free and the interplay of k_0 , ξ , m and G in eqn (4) has to be viewed as a guide only. This interplay is perhaps most interestingly shown by Ni₂MnIn where the higher S value comes together with relatively low ρ_{spd} and T_c values.

The low temperature results are hard to systematize. First of all, considering Cu₂MnAl, Ni₂MnSn and Pd₂MnSn, where little differences are noticed by theoretical calculations of band structure and Fermi surfaces [12-14], the resistivity differs greatly in the latter in contrast to the two former alloys. We note a different temperature dependence, a different scattering strength, and a different "triggering" temperature, that is, $\rho(T)$ saturates at about 7 K and our apparatus does not detect changes below that for Cu₂MnAl and Ni₂MnSn, while Pd₂MnSn exhibits rather strong variation down to 2 K. Now, Cu₂MnAl and Ni₂MnSn show the T⁵ law typical of pure intraband electron-phonon scattering and quite unusual for ferromagnets. It seems as if these alloys somehow "block" the scattering mechanism which appears so strongly in Pd₂MnSn. The same occurs in the resistivity in going from Ni₂MnSn to Ni₂MnIn. Given the evidence of very low density of d-states at the Fermi level this strong scattering mechanism could be of magnetic origin, which at low temperatures totally dominates the electron-phonon scattering. The strength of scattering would nevertheless be hard to explain.

CONCLUSION

The electrical resistivity results show that for the measured Heusler alloys the electron-phonon scattering varies predominantly with the Z element. The spin-

disorder scattering, on the other hand, is most affected by the X element of the alloy. The low temperature results do not behave systematically. There are at least two scattering mechanisms present of which one comes into play in a still unexplained way.

The residual resistivity results also indicate that the metallurgy of Heusler alloys should be strongly reviewed, especially the thermal treatment recipes which appear in the literature. This would be extremely useful for all low temperature work henceforth.

Acknowledgements—It is a pleasure to thank Profs. D. J. W. Geldart and C. E. T. Gonçalves da Silva for the many stimulating discussions and to P. Pureur for a critical reading of the manuscript. This work was partially supported by FINEP and CNPq, Brazilian agencies.

REFERENCES

1. Kunzler J. V., Grandi T. A., Schreiner W. H., Pureur P. and Brandão D. E., *J. Phys. Chem. Solids* 41, 1023 (1980).
2. Kondo K., Saito Y., Sato K. and Katayama T., *Trans. Japan Inst. Met.* 19, 301 (1978).
3. Ogiba F., Schreiner W. H., Kunzler J. V. and Brandão D. E. *Phys. Stat. Solidi* (a) 66, K83 (1981).
4. Schreiner W. H., Pureur P. and Brandão D. E., *Phys. Stat. Solidi* 60, K 123 (1980).
5. Soltys, J., *Phys. Stat. Solidi* (a) K51 (1977).
6. Shinohara T., *J. Phys. Soc. Japan* 28, 313 (1970).
7. Meaden G. T., *Electrical Resistance of Metals*. Heywood Books, London (1966).
8. Dubois B. and Cheverreau D., *J. Mat. Sci.* 14, 2296 (1979). Green M. L. and Chin G. Y., *Met. Trans.* 6A, 1118 (1975).
9. Jones, H., *Handb. der Physik* 19, 227 (1956).
10. Fenander N.G., Wiktorin L. and Myers P., *J. Phys. Chem. Solids* 29, 1973 (1968).
11. Natera M.G., Murthy M. R. L. N., Begun R. J. and Satya Murthy N. S., *Phys. Stat. Solidi* (a) 3, 959 (1970).
12. Ishida S., Asato H., Iwashima E., Kubo Y. and Ishida J., *Phys. F: Met. Phys.* 11, 1035 (1981).
13. Ishida S., Ishida J., Asano S. and Yamashita J., *J. Phys. Soc. Japan* 45, 1239 (1978).
14. Ishida S., Kubo Y., Ishida J. and Asano S., *J. Phys. Soc. Japan* 48, 814 (1980).
15. Hamzić A., Asomoza R. and Campbell I. A., *J. Phys. F: Met. Phys.* 11, 1441 (1981).
16. Kasuya T., *Prog. Theor. Phys.* 16, 55 (1956).
17. De Gennes P. G. and Friedel J., *J. Phys. Chem. Solids* 4, 71 (1958).
18. Van Peski-Tinbergen T. and Dekker A. J., *Physica* 29, 917 (1963).
19. Weiss R. J. and Marotta A. S., *J. Phys. Chem. Solids* 9, 302 (1959).
20. Ishikawa Y. and Noda Y., *AIP Conf. Proc.* 24, 145 (1974).

