

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

MAGNETOSTRICÇÃO DE LIGAS DE Pd-Fe
E O MODELO DAS BANDAS SEPARADAS*

João Edgar Schmidt

Tese realizada sob a orientação do Dr. Luc Berger da Carnegie-Mellon University, EUA, com co-orientação do Dr. Delmar E. Brandão do Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

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

Porto Alegre
1981

11161

FT76
S352M

FIS
1995/263582-1
1982/03/01
2167

FT 76
S352 m

INSTITUTO DE FISIQA
BIBLIOTECA
Exp. N.º 11.161
Fecha Abre. 01/03/82

À Rita, Renan e Marco

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao professor Luc Berger da Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, EUA, pela sugestão do tema deste trabalho e pelo seu apoio e incentivo. Também agradeço ao professor Delmar E. Brandão, deste Instituto, pelas discussões valiosas durante a revisão do trabalho.

Ao pessoal do Departamento de Física e do Departamento de Metalurgia da Carnegie-Mellon University, meu especial agradecimento.

Ao pessoal do Instituto de Física da UFRGS, que de uma maneira ou outra tornaram este trabalho possível, meu sincero muito obrigado.

RESUMO

A magnetostricção de saturação de ligas policristalinas de Pd-Fe foi medida como função da concentração de ferro, nos estados recozido e de resfriamento rápido, nas temperaturas de 300 K, 77 K e 4,2 K. A técnica de dilatômetros resistivos foi utilizada acoplados a uma ponte de c.a. operando em 400 Hz, com detector síncrono. Os dilatômetros eram feitos de uma liga de Pt-W que apresentaram efeitos magneto-resistivos pequenos a 4,2 K.

Os dados de magnetostricção apresentaram três mudanças de sinal no intervalo de concentração de ferro $C_{Fe} < 0,2$, que também é a região onde a magnetização apresenta um aumento rápido como função da concentração de ferro.

As medidas de magnetostricção foram complementadas com um bom número de medidas de outras quantidades físicas importantes tais como magnetização, densidade de massa, composição e resistividade, que foram muito importantes para entender o sistema Pd-Fe.

A interpretação dos resultados requer a aplicação do modelo das bandas separadas, onde cada componente da liga tem sua própria banda "d", distinta na escala de energia. Incluiu-se as contribuições de ambas as bandas de spin para cima e para baixo.

Uma teoria, baseada na aproximação "tight-binding" e no modelo de bandas separadas, foi desenvolvida e usada para ajustar os dados experimentais da magnetostricção e aos dados existentes na literatura para coeficiente do calor específico eletrônico γ .

O melhor ajuste aos dados foi obtido com o valor de 2,6 eV para a separação entre os centros das bandas do paládio e do ferro e com o valor de 1,2 eV para o potencial de deformação dos elétrons "d".

ABSTRACT

The saturation magnetostriction of polycrystalline Pd-Fe alloys has been measured as a function of concentration, in the annealed and quenched states, at the temperatures of 300 K, 77 K, and 4.2 K. The strain gage technique and an a.c. bridge working at 400 Hz, with synchronous detection, have been used. The strain gages were non-magnetic Pt-W gages, which show very small magneto-resistance effects at 4.2 K.

The magnetostriction data show three changes of sign in the range of iron concentration $C_{Fe} < 0.2$, which is also the region where the magnetization data show a rapid increase as a function of iron concentration.

The magnetostriction measurements were complemented with a good number of measurements on other important physical quantities such as magnetization, resistivity, mass density, and composition, which were very important for the understanding of the Pd-Fe system.

The interpretation of the results requires the application of the split-band model, where each alloy component has its own d band, distinct on the energy scale. Contribution from electrons of both spin directions have been included.

A theory, based on the tight-binding approximation and on the split-band model, has been developed and fitted to our experimental data of magnetostriction, and to available literature data for the electronic specific heat coefficient γ , in the Pd-Fe system.

The best fit to the data was achieved with a value of 2.6 eV for the separation between the centers of the palladium and iron bands, and with 1.2 eV as the deformation potential of d electrons.

I N D I C E

INTRODUÇÃO	1
I - MODELO DE BANDAS SEPARADAS PARA LIGAS	2
I.a - Ligas que Seguem a Curva de Slater-Pauling	5
I.b - Ligas que se Desviam da Curva de Slater-Pauling	7
I.c - Evidência Experimental da Magnetostricção e do Efeito Hall Anômalo	9
I.d - Evidência Espectroscópica	12
I.e - Evidência do Calor de Formação	12
II - MAGNETOSTRICÇÃO	13
II.a.1 - "Quenching" de L	13
II.a.2 - Interação de Spin-Órbita	14
II.a.3 - Interação de Troca	15
II.b - Magnetostricção da Interação de Troca de Dois Ions	16
II.c - Magnetostricção de Um Ion	17
II.d - Teoria de Bandas para a Magnetostricção de Ligas	19
II.d.1 - Energia Magnetostrictiva	19
II.d.2 - Variação Angular do Potencial de Deformação	24
II.d.3 - Deslocamento Energético de Spin-Órbita	27
II.d.4 - Sistema Pd-Fe	31
II.d.5 - Expressão Final para λ_S	37
III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
III.a - Preparação das Amostras	39
III.a.1 - Fusão das Ligas	39
III.a.2 - Laminação	40

III.a.3 - Procedimento de Homogeneização, Recozimento e Resfriamento Rápido	40
III.b - Composição, Homogeneidade e Textura	43
III.b.1 - Densidade de Massa	44
III.b.2 - Resistividade	45
III.b.3 - Espectroscopia de Absorção Atômica	48
III.b.4 - Análise de Micro-Feixe de Elétrons	52
III.b.5 - Textura	52
III.c - Magnetização das Ligas	53
III.d - O Método dos Dilatômetros Resistivos	59
III.d.1 - O Método	59
III.d.2 - Calibração do Fator \bar{K}	60
III.d.3 - Sensibilidade Transversa	63
III.d.4 - Magnetoresistência dos Dilatômetros	65
III.d.5 - Efeitos Magnetocalórico e Magnetotérmico	66
III.e - Aparelho para Medidas de Magnetostricção	67
III.e.1 - Ponte de C.A. e Coletânea de Dados	67
III.e.1.1 - Balanceamento e Calibração da Ponte	70
III.e.1.2 - Resistências do Dilatômetro e dos Fios de Conexão	70
III.e.2 - Suporte da Amostra	71
III.e.3 - Instalação do Dilatômetro	73
III.e.4 - O Campo Magnético	74
III.e.5 - Temperatura das Experiências	74
III.f - Dados de Magnetostricção para Ligas de Pd-Fe	75
III.f.1 - Magnetostricção como Função do Campo Aplicado	75
III.f.2 - Dados à 300 K	78
III.f.3 - Dados à 77 K	78

III.f.4 - Dados a 4,2 K	78
III.f.5 - Comparação com Dados Existentes	85
IV - ANÁLISE DOS DADOS	89
IV.a - Trocas de Sinal de λ_s nas Ligas de Pd-Fe	89
IV.b - Aplicação da Teoria de Bandas	94
IV.b.1 - Modelo da Densidade de Estados, Parâmetros e Método Computacional	94
IV.b.2 - Efeito da Superposição das Bandas	99
IV.b.3 - CASO I: α_{Fe} e α_{Pd} Funções da Composição	101
IV.b.3.1 - Magnetostricção e Densidade de Estados	101
IV.b.3.2 - Coeficiente de Calor Específico	101
IV.b.3.3 - Condutividade Hall Anômala	105
IV.b.4 - CASO II: α_{Fe} e α_{Pd} são Constantes	107
IV.b.4.1 - Cálculos com Energia de Separação de 2,3 eV	107
IV.b.4.1.1 - Magnetostricção e Densidade de Estados	107
IV.b.4.1.2 - Coeficiente de Calor Específico	113
IV.b.4.1.3 - Condutividade Hall Anômala	113
IV.b.4.2 - Cálculos com Energia de Separação de 2,7 eV	122
IV.b.4.2.1 - Magnetostricção e Densidade de Estados	122
IV.b.4.2.2 - Coeficiente de Calor Específico	122
IV.b.4.2.3 - Condutividade Hall Anômala	122
IV.c - Discussão	131
V - CONCLUSÕES	133
APÊNDICE A - Tabela dos Dados de Magnetostricção para as Ligas Pd-Fe	136
APÊNDICE B - História Térmica das Ligas de Pd-Fe	137
APÊNDICE C - Elementos de Matéria para os Operadores de Momento Angular Orbital e Funções de Onda "d" reais	140

APÊNDICE D - Potencial de Deformação para os Orbitais t_{2g}	142
APÊNDICE E - Módulo (shear) Y_s como Função do Módulo de Young Y e a Razão de Poisson	143
APÊNDICE F - Módulo de Young vs Concentração de Ferro	145
APÊNDICE G - Volume por Átomo vs Concentração de Ferro	146
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147

INTRODUÇÃO

O modelo das bandas separadas para as bandas "d" de ligas é amplamente discutido no capítulo I deste trabalho. Se procurou enfatizar as diferenças de cálculo entre as ligas que seguem o lado direito da curva de Slater-Pauling e aquelas que se desviam dela.

A teoria de bandas da magnetostricção é descrita em detalhes no capítulo II. Aqui deve ser salientado que, como a teoria é desenvolvida para ligas desordenadas, se espera que o vetor de onda \vec{k} não seja mais um número quântico bom, devido à destruição da periodicidade da rede. Isto é, a função de onda da liga não é mais do tipo Bloch, ou:

$$\psi(\vec{r} + \vec{r}_1) \neq e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \psi(r)$$

onde \vec{r} é o vetor radial com zero na origem e \vec{r}_1 é um vetor translação ligando dois pontos da rede.

O trabalho experimental, que abrange a maior parte deste trabalho, é descrita com detalhes no capítulo III. A descrição dos equipamentos usados nas várias experiências (magnetostricção, magnetização, resistividade, calibração do fator \vec{k}) é seguida, em cada caso, da apresentação dos dados experimentais obtidos.

A aplicação do modelo das bandas separadas e da teoria desenvolvida para a magnetostricção é feita no capítulo IV onde se mostra qual o conjunto de valores dos parâmetros ajustãveis que melhor ajusta os dados.

I - MODELO DE BANDAS SEPARADAS PARA LIGAS

Nos últimos anos, a evidência em favor da separação de bandas em certas ligas de metais de transição (Fig. I.1), tem se acumulado rapidamente. Em 1968, Ehrenreich e colaboradores⁽¹⁾ introduziram a noção do limite de bandas separadas nos cálculos de aproximação de potencial coerente (CPA)^(1,2) para ligas binárias concentradas. Em 1969, Berger e colaboradores⁽³⁾ introduziram o modelo de bandas separadas para ligas de metais de transição, onde cada componente produz suas próprias bandas, que crescem ou decrescem dependendo da concentração. Na Fig. I.1 estas são as bandas A e B.

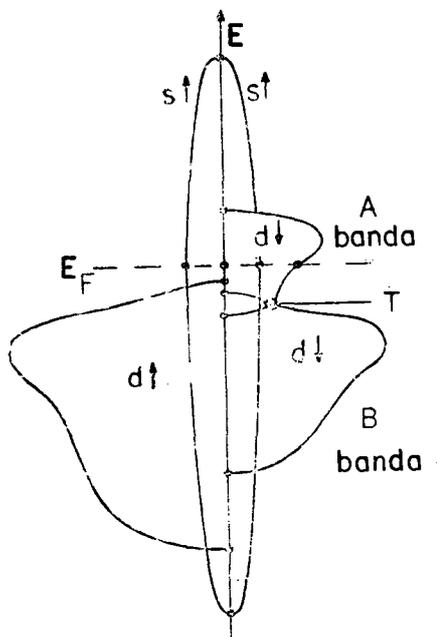


Figura I-1 - Modelo de bandas separadas para uma liga A-B. Apenas as bandas de spin para baixo são mostradas separadas.

Este modelo pode ser imaginado como sendo uma extensão do modelo de estados virtuais ligados usado em ligas diluídas⁽⁴⁾ para o limite de ligas concentradas.

H. Hasegawa e J. Kanamori⁽²⁾ calcularam a estrutura de bandas das ligas de Fe-Ni na região cúbica de face centrada (cfc), utilizando CPA, e os resultados mostram claramente a aparição da banda do ferro acima da banda do níquel, quando a concentração de ferro é aumentada.

O motivo principal para a introdução deste modelo é o fato de que o modelo de bandas rígidas, onde a forma da densidade de estados é considerada inalterada quando a concentração é variada, tem sido ineficaz em predizer o comportamento de algumas quantidades físicas (magnetostricção, efeito Hall anômalo, etc.) em ligas de metais de transição na fase cfc. O modelo de bandas rígidas parece ser razoável quando aplicado a bandas largas (bandas s e p), mas não funciona bem para bandas estreitas (banda d).

A validade do modelo de bandas separadas é baseada na diferença entre as cargas nucleares dos componentes da liga. Se esta diferença é suficientemente grande, as bandas dos componentes serão discerníveis na escala de energia, e qualquer fenômeno físico que dependa do formato da densidade de estados deverá refletir esta característica. Mais especificamente, pode ser mostrado através da teoria de CPA^(1,2), que o limite de bandas separadas ocorre quando as energias nucleares eletrostáticas ϵ_A e ϵ_B , dos electrons situados nos átomos A ou B de uma liga binária, diferem em mais do que uma largura de banda ω . Além disto, se o metal é magnético, o limite de bandas separadas é dado por^(1,2):

$$|(\epsilon_A - \epsilon_B) \pm J_{dd}(\mu_A - \mu_B)/4 \mu_B| \geq \omega$$

onde J_{dd} é a integral de troca, μ_A e μ_B são os momentos locais e μ_B é o magneton de Bohr. Assim, para ligas ferromagnéticas, a distinção entre as bandas dos componentes também dependerá das propriedades magnéticas. Já foi demonstrado⁽⁵⁾ que muitos materiais tem os valores apropriados de μ_A e μ_B para reforçar a separação entre as bandas dos componentes. Evidência empírica sugere que as bandas d são razoavelmente separadas em ligas com estruturas tipo cfc, quando a diferença entre as cargas nucleares é igual ou superior a dois.

Por consequência da blindagem produzida pelas camadas fechadas, tipo gases nobres, sobre as cargas nucleares, a valência é na realidade mais importante do que as cargas nucleares. Em outras palavras, consideramos átomos que pertencem à mesma coluna na tabela periódica como equivalentes (e.g. Pd e Ni). Portanto, ligas de Pd-Fe, bem como de Fe-Ni, tem uma diferença de valência igual a dois e ambas as ligas devem, em princípio, obedecer ao modelo de bandas separadas.

A distribuição das bandas na escala de energia é tal que a banda do componente com carga nuclear maior se situa embaixo e a banda com menor carga nuclear logo acima.

No modelo de bandas separadas, os estados pertencentes a uma banda de um dos componentes estão mais fortemente localizados nos átomos daquele componente do que nos átomos dos outros componentes. Mas deve ser salientado que esta localização espacial é incompleta. Localização de estados na escala de energia não implica em localização espacial completa. Existe uma probabi

lidade finita de se encontrar eletrons pertencendo à banda A no sitio B, e vice-versa. Como consequência da quintupla degenerescência dos estados d, existem $5C_A(5C_B)$ estados por átomo (est/at.) na banda A(B) de uma dada direção de spin, onde $C_A(C_B)$ é a fração atômica do componente A(B).

Para que se consiga detetar a separação de bandas em ligas, deve se estudar propriedades que dependam apenas dos eletrons no nível de Fermi E_F . Entre estas, se acham o calor específico eletrônico e as propriedades que dependem do momento angular orbital dos eletrons no nível E_F , tais como o efeito Hall anômalo e a magnetostricção.

O detalhe geométrico mais importante da densidade de estados total é o encontro entre as bandas dos componentes, onde provavelmente existirá uma depressão como pode ser visto na Fig. I.1. Este ponto é chamado⁽³⁾ ponto T.

I.a - Ligas que seguem a curva de Slater-Pauling

No exemplo da Fig. I.2, a banda de spin para cima é assumida completamente cheia, como para ligas seguindo o lado direito da curva de Slater-Pauling⁽¹⁹⁾ (curva de magnetização de saturação versus o número de eletrons por átomo). Portanto, a banda de spin para cima não contribui para as propriedades dos eletrons no nível de Fermi. Na Fig. I.2.a o ponto T está acima de E_F , na situação em que uma pequena quantidade x do componente A foi introduzida em B para formar a liga A_xB_{1-x} . A adição de mais átomos A faz com que a banda A cresça e a banda B decresça (Figs. I.2.b e I.2.c).

Assumimos a carga nuclear A como sendo menor do que a de B (e.g. A = Fe; B = Ni). Correspondentemente, o número de elétrons d introduzidos na liga por um átomo A neutro (i.e, valência) é também menor do que o número introduzido por um átomo B.

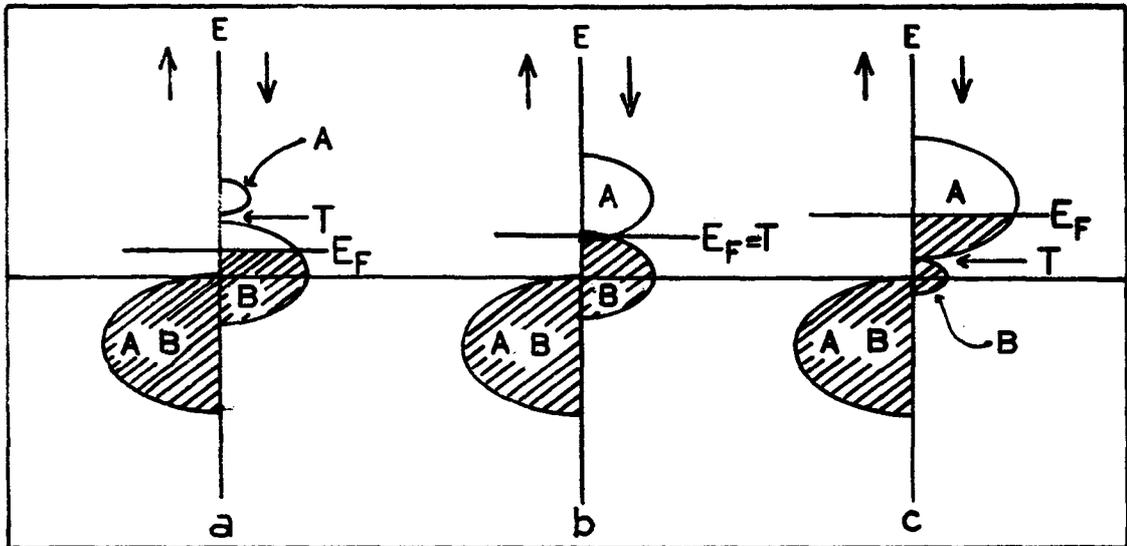


Figura I.2 - Modelo de bandas separadas para a densidade de estados de uma liga que obedece a curva de Slater-Pauling; a) E_F abaixo do ponto T para pequenas concentrações do componente A; b) E_F no ponto T para concentrações de A maiores; E_F acima do ponto T. Apenas as bandas de spin para baixo são mostradas separadas.

Como resultado, o número de elétrons d presentes na liga decresce na medida que x aumenta.

Em geral, o número de estados na banda B de spins para baixo decresce mais rapidamente do que o número de elétrons presentes na liga. Portanto, o nível de Fermi é deslocado para cima, em direção do ponto T. Quantitativamente, o número de estados d por átomo na banda B de spins para baixo (n_e^\downarrow) é $5C_B$ (onde

$C_B = 1-x$), se as bandas A e B não se superpoem demasiadamente. Por outro lado, o número n_e^\downarrow de eletrons d de spin para baixo, por átomo, na liga vale

$$n_e^\downarrow = n_e - 5 = (n_e^B + ZC_A) - 5 \quad (I.1)$$

onde Z é a diferença de valência entre os componentes A e B, C_A é a fração atômica x , n_e é o número total de eletrons d por átomo e n_e^B é o número de eletrons d por átomo no metal B puro. A banda B de spin para baixo estará preenchida e o nível de Fermi atingirá o ponto T, para $5C_B = n_e^\downarrow$, ou,

$$5(1 - C_A) = (n_e^B + ZC_A) - 5 \quad (I.2)$$

I.b - Ligas que se desviam da curva de Slater-Pauling

Quando as bandas de ambas as direções de spin contribuem para a densidade de estados no nível de Fermi, é necessário introduzir mais uma equação, uma vez que o problema apresenta mais uma incôgnita. Uma possibilidade é o uso da magnetização de spin, que pode ser extraída de resultados experimentais de magnetização de saturação, corrigida pelo fator g .

O número de eletrons d na liga é dado por:

$$n_e = n_e^\uparrow + n_e^\downarrow$$

é a magnetização de spin n_b , expressa em função do número de magnetons de Bohr por átomo (μ_b), é dada por:

$$n_b = n_e^\uparrow - n_e^\downarrow$$

onde n_e^\uparrow é o número de elétrons na banda de spin para cima e n_e^\downarrow é o número de elétrons na banda de spin para baixo. Combinando estas duas equações, chega-se a:

$$n_e^\uparrow = \frac{1}{2}(n_b + n_e) \quad , \quad n_e^\downarrow = \frac{1}{2}(n_e - n_b) \quad (I.3)$$

onde

$$n_e = n_e^B + ZC_A \quad (I.4)$$

como anteriormente.

Seguindo os passos similares àqueles da seção anterior, nós calculamos a concentração \bar{a} qual o nível de Fermi cruza os pontos T_\uparrow para a banda de spin para cima e T_\downarrow para a banda de spin para baixo como se pode ver na Fig. I.3.

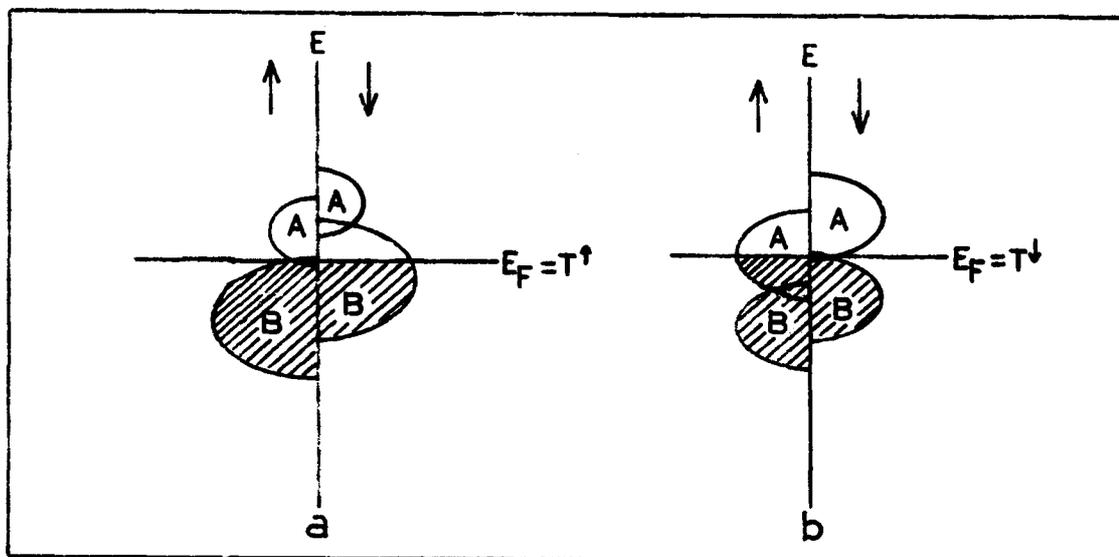


Figura I.3 - Modelo de bandas separadas para a densidade de estados de uma liga binária A-B, para duas composições particulares: a) E_F coincide com T_\uparrow ; b) E_F coincide com T_\downarrow .

O nível de Fermi se encontrará no ponto $T_{\uparrow}(T_{\downarrow})$ quando a banda A de spins para cima (baixo) está vazia, que neste caso corresponde a um número de eletrons n_e^{\uparrow} , (n_e^{\downarrow}) na banda d de spin para cima (baixo) igual a $5C_B$, ($5C_B$). Isto é:

$$5C_B = n_e^{\uparrow} \quad (E_F \text{ no ponto } T_{\uparrow}) \quad (I.5)$$

$$5C_B = n_e^{\downarrow} \quad (E_F \text{ no ponto } T_{\downarrow}) \quad (I.6)$$

Existem outros pontos geométricos nos quais algumas quantidades físicas apresentam efeitos especiais. Estes são os "meios" das bandas. Para bandas de formas simétricas (como será o caso a ser usado neste trabalho), isto corresponde ao meio geométrico. Se E_F está situado no meio da banda A, o número de estados na banda A abaixo de E_F é igual a $2,5C_A$. Portanto, contando eletrons e contando estados:

$$n_e^{\uparrow}, (n_e^{\downarrow}) = 2,5C_A + 5(1-C_A) \quad (I.7)$$

Entre as ligas que se desviam da curva de Slater-Pauling está o sistema de ligas de Pd-Fe sendo estudado neste trabalho. Após a apresentação dos dados de magnetização no capítulo III, aplicaremos os resultados desta secção para este sistema.

I.c - Evidência experimental da magnetostricção e do efeito

Hall anômalo

Como mencionado anteriormente, a separação das bandas,

se existente, pode também ser detectada através da magnetostricção de saturação λ_s , e do efeito Hall anômalo γ_{Hs} . Estas quantidades dependem da densidade de estados no nível de Fermi E_F e do momento angular orbital $\langle L_z \rangle$ dos eletrons no E_F . No fundo, elas surgem da interação de spin-orbita.

Nas Refs. 11 e 12, foi demonstrado que:

$$\gamma_{Hs} \propto \sum_n \frac{|\text{el. de matriz}|^2}{E_F - E_n} A_{so} S_z$$

onde E_n é a energia do estado n da banda, Fig. I.4.a e A_{so} é o parâmetro de spin-órbita.

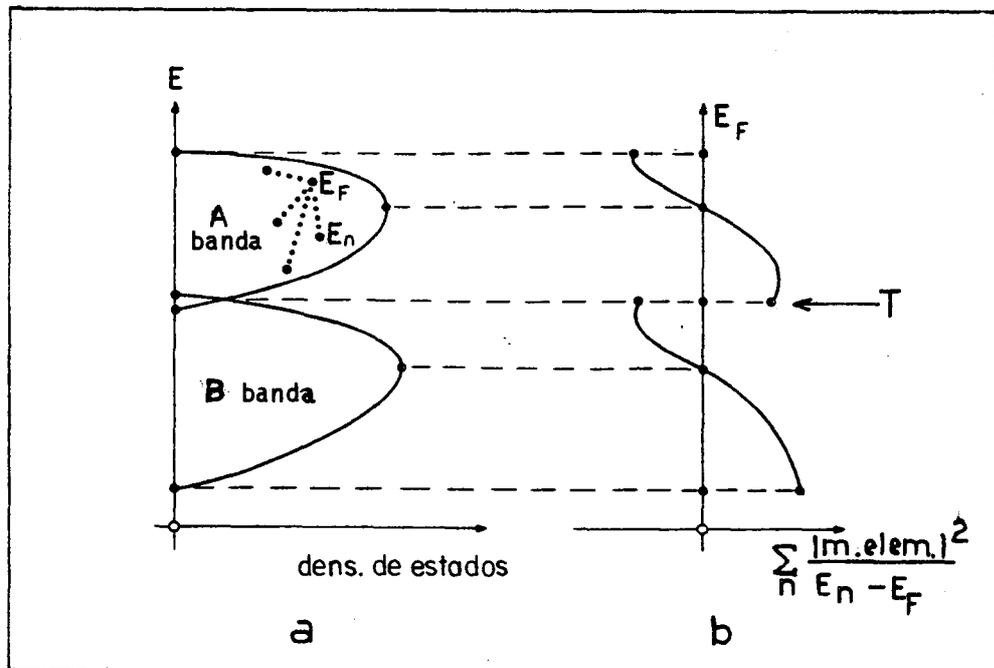


Figura I.4 - a) Modelo de bandas separadas; b) comportamento esperado das propriedades físicas γ_{Hs} e λ_s que dependem da interação spin-órbita no E_F .

Na Ref. 13, e mais extensivamente no capítulo II deste trabalho, é mostrado que λ_s é dado por uma expressão similar:

$$\lambda_s \propto \sum_n \frac{|el. \text{ de matriz}|^2}{E_F - E_n} A_{so}^2$$

Berger e Bergmann⁽¹²⁾ mostraram que este tipo de função troca de sinal quando E_F cruza o ponto T, bem como quando cruza o meio de cada banda. Na Fig. I.4 nós reproduzimos a Fig. 6 do artigo destes pesquisadores, levemente modificada, onde se vê claramente as trocas de sinal.

Quando E_F está abaixo do meio da banda, λ_s é esperado ter um tipo de sinal devido aos estados no nível de Fermi estarem, em sua maioria, misturados com estados acima dele, tal que as diferenças $E_F - E_n$ são negativas, em sua maioria. O oposto acontece quando E_F está próximo do topo da banda, portanto λ_s deverá ter sinal contrário.

As predições do modelo de bandas separadas tem sido demonstradas estarem em boa concordância com γ e λ_s experimentais nos casos de ligas de Fe-Ni, Cu-Ni e Fe-V^(3, 5-8). Recentemente, Onn e Obi⁽¹⁰⁾ mostraram que com um formato de banda melhorado, o coeficiente de calor específico experimental de ligas amorfas de Fe-Ni pode ser explicado muito bem pelo modelo de bandas separadas. O'Handley^(7, 94) aplicou o modelo na magnetostricção de materiais amorfos com grande sucesso.

Experimentalmente é fácil obter os sinais de λ_s e γ_{Hs} , tal como no caso do níquel puro, em que ambos são negativos para E_F situado na metade superior da banda.

I.d - Evidência espectroscópica

Recentemente, uma grande quantidade de evidência espectroscópica de formação de bandas separadas tem aparecido na literatura para vários tipos de ligas. No trabalho de espectroscopia de fotoemissão por raios-X (XPS) de Oelhafen et al.⁽¹⁴⁾ nas ligas de Pd-Zr e Cu-Zr, as bandas de cada componente são claramente visíveis e se comportando como o modelo de bandas separadas prediz. Para ligas ferromagnéticas, a evidência é mais sutil por causa do deslocamento relativo das bandas de spin para cima e de spin para baixo, mas os dados espectroscópicos mesmo assim mostram a formação de bandas individuais. As ligas de Pd-Fe foram estudadas por Maksyutov⁽¹⁵⁾ por meio de XPS e, apesar da baixa resolução, se pode ver (veja suas Figs. 2 e 3) a formação da banda de ferro na parte superior da banda do paládio, na medida que a concentração de ferro é incrementada.

I.e - Evidência do calor de formação

Watson e Bennett⁽¹⁶⁾ discutiram os resultados obtidos por Pettifor⁽¹⁷⁾ para o calor de formação de ligas de metais de transição. É mostrado claramente que a diferença na valência entre os componentes das ligas é fator importante para explicar os dados de calor de formação. Esta diferença de valência é o que determina se as bandas vão ser separadas ou não. Da mesma forma eles acharam necessário assumir dois centros de gravidade distintos para as bandas dos componentes das ligas para poder explicar os dados.

II - MAGNETOSTRICÇÃO

Em 1842, J.P. Joule⁽¹⁸⁾ descobriu que um material ferromagnético muda suas dimensões quando é magnetizado. Esta deformação é denominada de magnetostricção. Ela pode ser tanto uma deformação a volume constante onde é chamada de magnetostricção linear, ou uma deformação volumétrica isotrópica que dá origem a magnetostricção de volume.

Inúmeros investigadores tentaram explicar a origem da magnetostricção em termos de interações magnéticas dipolares puras. Com o insucesso destas tentativas e com o advento da mecânica quântica e a descoberta das interações de troca e de spin-órbita, a verdadeira origem da magnetostricção foi descoberta.

II.a.1 - "Quenching" de \underline{L}

O momento angular orbital \underline{L} de um átomo livre está em um estado degenerado, associado com a liberdade de orientação de \underline{L} no espaço. Entretanto, em um cristal, campos elétricos não homogêneos são criados pela rede. Estes causam o levantamento total ou parcial das degenerescências do momento angular orbital. Isto corresponde a um movimento onde \underline{L} processa de maneira complexa. Em tais condições, a média quanto-mecânica $\langle L_z \rangle$ é zero porque \underline{L} está tão frequentemente apontando em uma direção quanto na direção oposta. O fato de que a função de onda do estado orbital é real também leva à mesma conclusão:

$$\langle L_z \rangle = \int \psi L_z \psi d\tau = 0$$

e se diz então que L_z está "quenched"⁽²⁰⁾.

A conclusão principal desta secção é que o momento angular orbital está fortemente acoplado aos campos elétricos cristalinos.

II.a.2 - Interação de spin-órbita

A interação de spin-órbita^(21, 22) é essencialmente a interação do spin do elétron com o campo magnético que surge no sistema de referência (de repouso) do elétron, quando ele se move através do campo elétrico do núcleo. Esta interação pode ser demonstrada ter a forma:

$$H_{so} = \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} V \times \vec{p})$$

onde σ_x , σ_y , σ_z são as matrizes de Pauli para o spin eletrônico, V é a energia potencial do campo cristalino e \vec{p} é o operador de momento linear para o elétron.

Para um potencial central $V = V(r)$, H_{so} pode ser reduzido a:

$$H_{so} = \xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S}$$

com

$$\xi(r) = \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r}$$

e \vec{L} e \vec{S} são os operadores de um elétron para os momentos angula-

res orbital e de spin, respectivamente.

Para uma combinação linear de potenciais centrais nos sítios $\vec{\ell}$ ", aproximando o caso de um sistema cristalino cúbico simples, escrevemos da mesma forma:

$$H_{so} = \sum_{\vec{\ell}} \xi_{\vec{\ell}} (|\vec{r}-a\vec{\ell}|) \vec{L}(\vec{r}-a\vec{\ell}) \cdot \vec{S} \quad (II.1)$$

onde a é o parâmetro da rede cúbica, \vec{L} é o momento angular orbital de um elétron operando apenas dentro de uma célula unitária, \vec{S} o spin eletrônico e \vec{r} a distância da origem.

O efeito da interação spin-órbita é de levantar parcialmente o "quenching" do momento angular orbital \vec{L} ; forçando-o a ter uma pequena tendência de se orientar na direção de \vec{S} . Mas, como \vec{L} descreve alguns aspectos do movimento orbital dentro da nuvem eletrônica, a nuvem eletrônica em si sofrerá uma distorção em uma direção relacionada com a direção de spin. A nuvem não terá mais simetria esférica ou cúbica.

II.a.3 - Interação de troca

A interação de troca é a força primária que produz magnetização espontânea em um material. É dada pela expressão

$$-2 J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

onde \vec{S}_i e \vec{S}_j são os spins atômicos e J é a integral de troca. Se $J > 0$, os spins atômicos tenderão a se alinhar paralelos uns aos outros (ferromagnetismo), e, se $J < 0$, o alinhamento será antipa

ralelo (antiferromagnetismo). Esta interação é uma manifestação da dependência que a energia eletrostática apresenta nos spins eletrônicos, através do princípio de Pauli. A integral de troca depende da separação entre os dois átomos envolvidos, através da superposição de suas funções de onda.

II.b - Magnetostricção da interação de troca de dois ions

Este mecanismo⁽¹⁹⁾ é baseado na distorção espacial das funções de onda atômicas, mencionada na secção II.a.2. A maior parte da nuvem eletrônica atômica está distorcida na direção do momento magnético de spin. Veja Fig. II.1. Como resultado, a superposição entre as funções de onda atômicas vizinhas irá variar

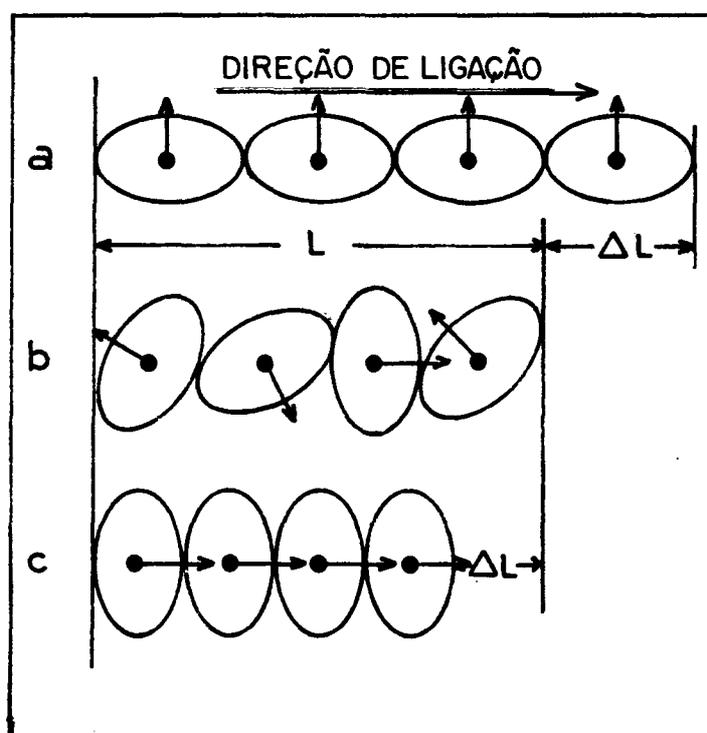


Figura II.1 - Produção de magnetostricção através da modulação de superposição e interação de troca entre as nuvens eletrônicas. a) o cristal se expande quando é magnetizado normalmente à direção da ligação; b) cristal não magnético; c) o cristal se contraí quando magnetizado ao longo da direção de ligação.

sempre que a direção da magnetização for alterada, mudando a energia de troca (Secção II.a.3). Em consequência, isto vai resultar na variação da separação entre os átomos ao longo da direção de ligação (magnetostricção linear).

Escrevemos a energia de troca entre dois momentos magnéticos como uma expansão de polinômios de Legendre como função do ângulo ϕ entre a direção da ligação e a direção da magnetização⁽¹⁹⁾:

$$\omega(\cos\phi) = g(r) + \ell(r)(\cos^2\phi - 1/3) + q(r)(\cos^4\phi - 6\cos^2\phi/7 + 2/35) + \dots$$

Neste caso, $g(r)$ é interação de troca isotrópica (dá origem à magnetostricção volumétrica), e o segundo termo é a interação tipo dipolar (também chamada de pseudo-dipolar ou interação de troca anisotrópica) descrita acima, que dá origem à magnetostricção linear. Os termos restantes são de menor importância para este trabalho.

II.c - Magnetostricção de um-ion

Este mecanismo também faz uso dos efeitos de levantamento do "quenching" do momento angular \vec{L} pela interação spin órbita. Novamente, através do mecanismo da interação spin órbita, a nuvem eletrônica é distorcida na direção da magnetização. De resto, a interação da nuvem eletrônica com o campo cristalino dos núcleos será diferente em direções diferentes. (Fig. II.2). Isto resultará na distorção da rede se a direção da magnetização é mudada.

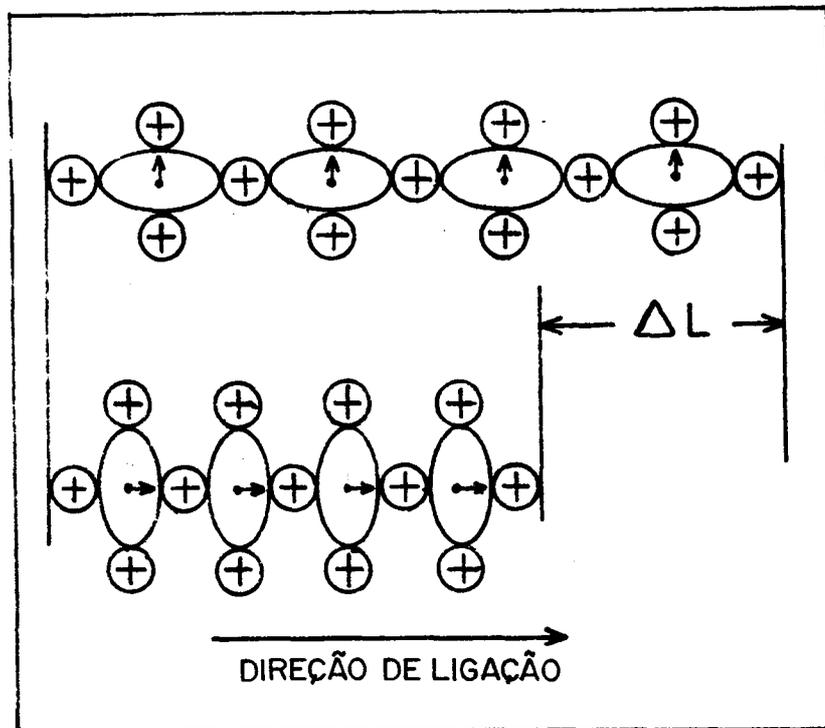


Figura II.2 - Distorção do cristal devido à rotação da magnetização no mecanismo de um íon.

Tanto o modelo de dois-íons como o de um-íon assumem uma certa percentagem de localização dos eletrons em torno dos nucleos, e esta hipótese é mais difícil de visualizar no caso de metais e ligas por causa do caráter itinerante dos eletrons. Mas se pode imaginar esta localização como um espalhamento ressonante dos eletrons de uma banda, pelos nucleos.

Não discutiremos as teorias fenomenológicas de magnetostricção, mas existem artigos de revisão muito bons sobre o assunto e também sobre outros fenômenos envolvendo magnetostricção nas Refs. 19, 27-29.

II.d - Teoria de bandas para a magnetostricção de ligas

É bastante conhecido que a anisotropia magnética e a magnetostricção tem essencialmente a mesma origem microscópica, com a diferença que a magnetostricção é um efeito de segunda ordem na interação de spin-órbita, enquanto que anisotropia cúbica é de quarta ordem. Muitos dos cálculos de banda existentes para magnetostricção⁽²⁶⁾ em metais seguem a linha de trabalho delineada por Brooks⁽²³⁾, Fletcher⁽²⁴⁾ e outros⁽²⁵⁾ para anisotropia magnetocristalina. Estes cálculos são exclusivamente para metais puros, utilizando a aproximação de "tight-binding" para os elétrons d. Por exemplo, Swirkowicz e Sukiennicki⁽²⁶⁾ calcularam a magnetostricção para metais de transição ferromagnéticos, utilizando a mesma técnica de Brooks⁽²³⁾.

Nesta secção, apresentaremos um cálculo de bandas para a magnetostricção linear de ligas, também utilizando as idéias do "tight-binding" e incluindo as idéias do modelo de bandas separadas.

II.d.1 - Energia magnetostrictiva

Nesta secção, aplicaremos o mecanismo de um-ion para o caso de ligas de metais de transição e desenvolvemos as equações básicas do problema.

No modelo de bandas, a energia $E_m^{i\chi}$ de cada estado na banda de simetria m ($m = 1 - 5$, para estados d), spin χ (\uparrow ou \downarrow) e pertencendo à i -ésima banda do modelo de bandas separadas ($i = \text{Fe}$ ou Pd no nosso caso), sofre um deslocamento $\delta E_{SO}^{mi\chi}$ quando a in

teração de spin-órbita \bar{e} acionada. O deslocamento total em energia para todo o sistema \bar{e} é dado por

$$\delta E_{SO} = \sum_m \sum_i \sum_\chi \int_{-\infty}^{E_{F0}} n_o^{mi\chi}(E_m^{i\chi}) \delta E_{SO}^{mi\chi}(E_m^{i\chi}, \bar{\alpha}) dE_m^{i\chi} \quad (II.2)$$

onde E_{F0} é o nível de Fermi não perturbado, n_o é a densidade de estados não perturbada e $\bar{\alpha}$ é o vetor unitário paralelo à magnetização. Este deslocamento em energia está diretamente ligado à distorção espacial da nuvem eletrônica na Fig. II.2.

Ocorre, então, uma aglomeração de estados na escala de energia, devido aos diferentes deslocamentos energéticos que cada estado sofre. Portanto, uma nova densidade de estados n_{SO} resultará na presença da interação spin-órbita. O número de estados em um intervalo de energia $dE_m^{i\chi}$ é dado por:

$$n_{SO}^{mi\chi} dE_m^{i\chi} = n_o^{mi\chi} dE_m^{i\chi} - d(n_o^{mi\chi} \delta E_{SO}^{mi\chi})$$

que resulta na nova densidade de estados:

$$n_{SO}^{mi\chi} = n_o^{mi\chi} - \frac{d}{dE_m^{i\chi}} (n_o^{mi\chi} \delta E_{SO}^{mi\chi}) \quad (II.3)$$

A seguir, introduzimos uma deformação elástica de volume constante (pure shear) na rede. A justificativa desta hipótese de "pure shear" está baseada no fato de que estamos interessados apenas na magnetostricção linear e não na magnetostricção volumétrica. Esta deformação é assumida unidirecional, tal que ela pode ser descrita por apenas um número λ_s . A deformação λ_s altera a energia dos estados eletrônicos por uma quantidade $\delta E_d^{mi\chi}$.

O deslocamento total na energia proveniente desta origem será:

$$\delta E_d = \sum_m \sum_i \sum_\chi \int_{-\infty}^{E_F^{SO}} n_{so}^{mi\chi}(E_m^{i\chi}) \delta E_d^{mi\chi}(E_m^{i\chi}) dE_m^{i\chi} \quad (II.4)$$

onde E_F^{SO} é o novo nível de Fermi após termos acionado a interação de spin-órbita.

Assumimos que $\delta E_d^{mi\chi}$ seja proporcional a λ_s :

$$\delta E_d^{mi\chi} = \lambda_s V_m^i(\vec{\beta}) \quad (II.5)$$

O coeficiente V_m^i é denominado potencial de deformação que é uma função da simetria m dos estados e da direção da deformação unidirecional. Esta direção é descrita pelo vetor unitário $\vec{\beta}$, como é mostrado na Fig. II.3.

Utilizando as Eqs. (II.2-5), o deslocamento total em energia proveniente da interação spin-órbita e do termo do potencial de deformação, é:

$$\begin{aligned} \delta E_d + \delta E_{so} = & \sum_m \sum_i \sum_\chi \int_{-\infty}^{E_{Fo}} n_o^{mi\chi}(E_m^{i\chi}) \delta E_{so}^{mi\chi}(E_m^{i\chi}, \vec{\alpha}) dE_m^{i\chi} + \\ & \sum_m \sum_i \sum_\chi \lambda_s V_m^i(\vec{\beta}) \int_{-\infty}^{E_F^{SO}} n_o^{mi\chi}(E_m^{i\chi}) dE_m^{i\chi} - \\ & \sum_m \sum_i \sum_\chi \lambda_s V_m^i(\vec{\beta}) \int_{-\infty}^{E_F^{SO}} \frac{d}{dE_m^{i\chi}} \left[n_o^{mi\chi}(E_m^{i\chi}) \delta E_{so}^{mi\chi}(E_m^{i\chi}, \vec{\alpha}) \right] dE_m^{i\chi} \end{aligned} \quad (II.6)$$

A primeira aproximação será assumir que os $V_m^i(\vec{\beta})$ não dependem da energia $E_m^{i\chi}$ explicitamente nem dos índices de banda

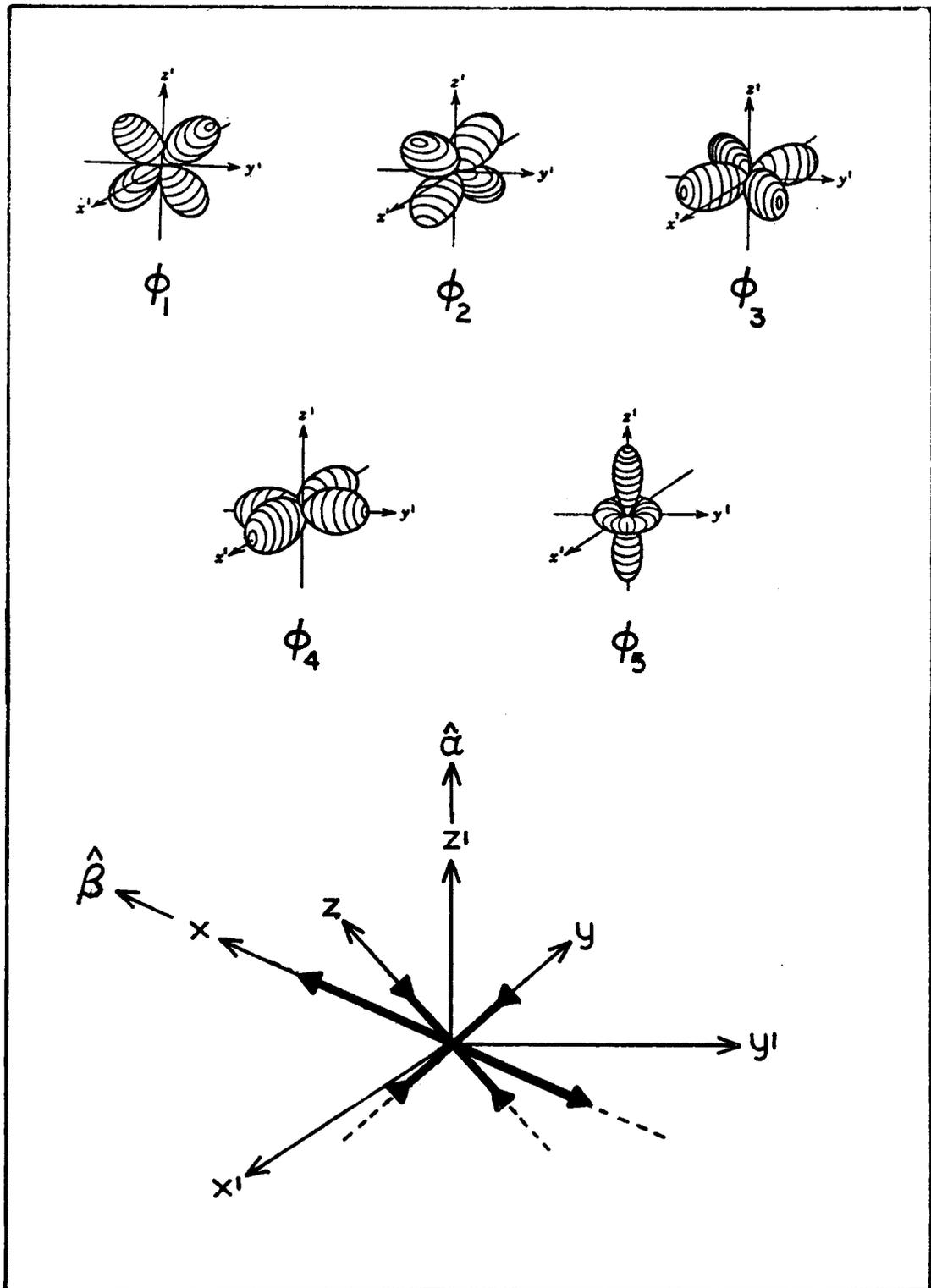


Figura II.3 - Orbitais atômicos reais para os elétrons d, e definições dos eixos: $\hat{\alpha}$ = vetor unitário de magnetização; $\hat{\beta}$ = vetor unitário na direção da deformação longitudinal.

i , e podem, portanto, ser removidos das integrais sobre energia. Nestas condições, pode-se mostrar facilmente que o resultado Eq. (II.6), é independente da ordem em que as interações δE_{SO} e δE_d são acionadas.

A parte desta energia total que depende da deformação e da direção de magnetização simultaneamente é chamada de energia magnetoelástica E_{ME} . Na nossa expressão (II.6) acima, apenas o último termo apresenta esta propriedade. De agora em diante, trabalharemos apenas com este termo, que é o responsável pela magnetostricção. Isto é:

$$E_{ME} = - \sum_m \sum_i \sum_\chi \lambda_s V_m^i(\beta) \int_{-\infty}^{E_F^{SO}} \frac{d}{dE_m^{i\chi}} \left[(n_0^{mi\chi}(E_m^{i\chi}) \delta E_{SO}^{mi\chi}(E_m^{i\chi}, \bar{\alpha})) \right] dE_m^{i\chi}$$

Integrando sobre energia e assumindo $n_0^{mi\chi}(-\infty) = 0$, obteremos:

$$E_{ME} = - \sum_m \sum_i \sum_\chi \lambda_s V_m^i(\beta) n_0^{mi\chi}(E_F^{SO}) \delta E_{SO}^{mi\chi}(E_F^{SO}, \bar{\alpha}) \quad (\text{II.6.b})$$

Vemos que a energia magnetostrictiva depende apenas da densidade de estados no nível de Fermi, do deslocamento energético devido à interação spin-órbita no mesmo nível e do potencial de deformação.

Esta energia depende linearmente da deformação e causa deformação ilimitada da rede a menos que seja contrabalançada pela energia elástica E_{E1} que tem dependência quadrática em λ_s , que representa os termos de repulsão nuclear e de caroço bem como as contribuições dos eletrons de condução. Para um sistema elasticamente isotrópico, esta energia é dada fenomenologicamente por:

$$E_{E1} = \frac{1}{2} Y_s \lambda_s^2 v \quad (\text{II.7})$$

onde Y_s é o módulo de deformação a volume constante (shear modulus), e v o volume do cristal. Este módulo está relacionado com o módulo de Young Y usual e a razão de Poisson ν pela expressão:

$$Y_s = \frac{3}{2} \frac{Y}{(1+\nu)}$$

Isto é derivado no apêndice E.

A deformação de equilíbrio é obtida minimizando a energia total:

$$E = E_{ME} + E_{E1} \quad (\text{II.8})$$

II.d.2 - Variação angular do potencial de deformação

A forma linear mais geral para o deslocamento de um nível de energia de um elétron sob a influência de uma deformação arbitrária é:

$$\delta E_d^{m\lambda} = \sum_{ij} e_{ij} v_{ij}^m = \text{Tr}(\|e\| \times \|v^m\|) \quad (\text{II.9})$$

onde $\|e\|$ é a matriz deformação simétrica e $\|v^m\|$ é a matriz potencial de deformação também simétrica.

Se definimos (Fig. II.3) um sistema (x,y,z) com x ao longo da deformação unidirecional λ_s , podemos escrever a deformação em forma diagonal.

Se a deformação é puramente de cisalhamento (shear),

então $\nu_s = \frac{1}{2}$, um valor diferente da razão de Poisson ν habitual:

$$\|e\| = \begin{vmatrix} \lambda_s & 0 & 0 \\ 0 & -\nu_s \lambda_s & 0 \\ 0 & 0 & -\nu_s \lambda_s \end{vmatrix}$$

Da mesma forma, introduzindo (Fig. II.3) outro sistema de eixos (x', y', z') paralelo aos eixos de simetria dupla e quádrupla das densidades de probabilidades de um estado d localizado:

$$\|V^m\| = \begin{vmatrix} V_{x'}^m & 0 & 0 \\ 0 & V_{y'}^m & 0 \\ 0 & 0 & V_{z'}^m \end{vmatrix}$$

As matrizes acima podem ser escritas em termos de operadores projeção:

$$\|e\| = \lambda_s \underline{P_x} - \nu_s \lambda_s (\underline{P_y} + \underline{P_z})$$

e

$$\|V^m\| = V_{x'}^m \underline{P_{x'}} + V_{y'}^m \underline{P_{y'}} + V_{z'}^m \underline{P_{z'}}$$

Os operadores projeção são definidos no sistema (x, y, z)

por:

$$\underline{P_x} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad \underline{P_y} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad \underline{P_z} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

e

$$\underline{P}_{x'} = \begin{vmatrix} \alpha_x^{x'} & \alpha_x^{x'} & \alpha_x^{x'} \\ \alpha_y^{x'} & \alpha_x^{x'} & \alpha_z^{x'} \\ \alpha_z^{x'} & \alpha_x^{x'} & \alpha_z^{x'} \end{vmatrix}$$

e similarmente para $\underline{P}_{y'}$ e $\underline{P}_{z'}$. Os α são cosenos de direção dos eixos (x', y', z') no sistema (x, y, z) .

Introduzindo estas definições na Eq. (II.9), e executando as operações indicadas, obtemos o deslocamento em energia:

$$\delta E_d^{miX} = \left[V_{x'}^m (\alpha_x^{x'})^2 + V_{y'}^m (\alpha_x^{y'})^2 + V_{z'}^m (\alpha_x^{z'})^2 \right] (1 + \nu_s) \lambda_s - \\ \lambda_s \nu \left[V_{x'}^m + V_{y'}^m + V_{z'}^m \right]$$

Os eixos de simetria de todos os orbitais atômicos tipo t_{2g} ($m = 1, 2, 3$) são paralelos aos eixos cúbicos do cristal. Portanto, os eixos (x', y', z') podem ser tomados como paralelos aos eixos cúbicos, no tocante aos estados t_{2g} . Para estes estados podemos dizer que $V_{x'}^1 = V_{y'}^2 = V_{z'}^3$, e $V_{y'}^1 = V_{z'}^1 = V_{x'}^2 = V_{z'}^2 = V_{x'}^3 = V_{y'}^3$, (Apêndices C e D).

Como a direção $\hat{\beta}$ da deformação é paralela ao eixo x , temos

$$\hat{\beta}_{x'} = \alpha_x^{x'} \quad , \quad \hat{\beta}_{y'} = \alpha_x^{y'} \quad , \quad \hat{\beta}_{z'} = \alpha_x^{z'}$$

Com o auxílio das relações existentes entre os cosenos direcionais, obtemos finalmente a seguinte expressão para o deslocamento em energia de cada estado t_{2g} :

$$\delta E_d^{1iX} = -\lambda_s p \left[3(\bar{\beta}_{x'})^2 - 1 \right]$$

$$\delta E_d^{2iX} = -\lambda_s p \left[3(\bar{\beta}_{y'})^2 - 1 \right]$$

$$\delta E_d^{3iX} = -\lambda_s p \left[3(\bar{\beta}_{z'})^2 - 1 \right]$$

com $p = - (V_{x'}^1 - V_{y'}^1) / 2$.

Estas energias tem a forma $\lambda_s V_m^i(\bar{\beta})$ da Eq. (II.5), mas mostram agora claramente a dependência em $\bar{\beta}$.

Note que os dois estados e_g são desprezados no presente trabalho com base na simplificação do mesmo: não há interesse em aumentar ainda mais o número de parâmetros ajustáveis na teoria. Como estamos mais interessados na dependência composicional de λ_s , pouco se ganharia ao se incluir estes estados.

II.d.3 - Deslocamento energético de spin-órbita

Com a interação de spin-órbita dada pela Eq. (II.1), o deslocamento energético devido a esta interação, para um estado de energia E_n^{iX} , é dada pela teoria de perturbação de segunda ordem por:

$$\delta E_{SO}^{niX}(E_n^{iX}) = \sum_j \sum_{\substack{k \neq n \\ \text{se } i=j \\ \text{e } \chi = \chi'}} \sum_{\chi'} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\left| \langle \psi_{nE}^{iX} | \sum_{\ell''} \xi_{\ell''} (\vec{r} - a\vec{\ell}'') \cdot \vec{L}(\vec{r} - a\vec{\ell}'') \cdot \vec{S} | \psi_{kE}^{jX'} \rangle \right|^2}{E_n^{iX} - E_k^{jX'}} n_o^{jkX'} dE_k^{jX'}$$

com i e j identificando as bandas, k e n as simetrias, χ e χ' os spins, E a energia relacionada aos índices dados e

$$|\psi_{nE}^{iX}\rangle = \sum_{\vec{\ell}} C_E^{in}(\vec{\ell}) |\phi_n^{\vec{\ell}}(\vec{r}-a\vec{\ell})\rangle |X(X)\rangle$$

e

$$|\psi_{kE}^{jX'}\rangle = \sum_{\vec{\ell}'} C_E^{jk}(\vec{\ell}') |\phi_k^{\vec{\ell}'}(\vec{r}-a\vec{\ell}')\rangle |X'(X')\rangle$$

são as funções de onda da liga, escritas como uma combinação linear de orbitais atômicos $\phi_n^{\vec{\ell}}$. Os coeficientes C_E^{in} e C_E^{jk} são assumidos independentes de spin. Os índices $\vec{\ell}$ e $\vec{\ell}'$ são vetores de rede identificando a posição dos átomos.

Definindo

$$g_{nk}^{ijXX'} = \frac{n_o^{jkX'}(E_k^{jX'})}{E_n^{iX} - E_k^{jX'}}$$

e substituindo o produto $\vec{L} \cdot \vec{S}$ por

$$\frac{1}{2}(L_{+1} S_{-1} + L_{-1} S_{+1}) + L_{z1} S_{z1}$$

onde todos os operadores se referem aos eixos cristalinos (x', y', z'), podemos separar as partes espaciais de spin e resolvê-las separadamente. Assumindo o eixo de quantização de spin e o eixo do vetor unitário \vec{a} da magnetização como coincidentes com o eixo cúbico \vec{z}' , podemos aplicar os operadores de spin às funções correspondentes de maneira direta e simples. Chega-se ao resultado:

$$\delta E_{SO}^{ni\uparrow} = \sum_j \sum_{\substack{k \neq n \\ \text{se } i=j \\ \text{e } X=X'}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \left| \sum_{\vec{\ell}, \vec{\ell}'} C_E^{in*}(\vec{\ell}) C_E^{jk}(\vec{\ell}') \frac{1}{2} \langle \phi_n^{\vec{\ell}} | \sum_{\vec{\ell}''} \vec{\ell}'' \cdot \vec{L}_{z'} | \phi_k^{\vec{\ell}'} \rangle \right|^2 g_{nk}^{ij\uparrow\uparrow} dE_k^{j\uparrow} + \int_{-\infty}^{\infty} \left| \sum_{\vec{\ell}, \vec{\ell}'} C_E^{in*}(\vec{\ell}) C_E^{jk}(\vec{\ell}') \frac{1}{2} \langle \phi_n^{\vec{\ell}} | \sum_{\vec{\ell}''} \vec{\ell}'' \cdot \vec{L}_{-1} | \phi_k^{\vec{\ell}'} \rangle \right|^2 g_{nk}^{ij\uparrow\downarrow} dE_k^{j\downarrow} \right] \quad (\text{II.10})$$

para a banda de spin para cima. Expressão idêntica resulta para a banda de spin para baixo ao substituirmos \uparrow por \downarrow , \downarrow por \uparrow e L_+ por L_- .

O próximo passo será o de aplicar os operadores para o momento angular orbital à parte angular da função de onda real. Escrevemos:

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{\ell}'}(\vec{r}-a\vec{\ell}') = R^{\vec{\ell}'}(|\vec{r}-a\vec{\ell}'|) \Theta_{\vec{k}}^{\vec{\ell}'}(\theta, \phi)$$

onde R é a parte radial e Θ é a parte angular.

Como foi feito no passado por muitos investigadores, conservaremos apenas aqueles termos que produzem a superposição máxima, isto é, apenas termos tipo $\vec{\ell} = \vec{\ell}' = \vec{\ell}''$ contribuirão de modo significativo. Isto é justificado uma vez que o operador de spin-órbita é um operador local. Além disto, notamos que a parte angular da função de onda é independente da localização dos átomos, dada por $\vec{\ell}$, uma vez que todos os constituintes das ligações são considerados como sendo metais-d. Assim, a expressão para o deslocamento energético fica reduzido a:

$$\delta E_{so}^{ni\uparrow} = \sum_j \sum_{\substack{k \neq n \\ \text{se } i=j \\ \text{e } \chi = \chi'}} \frac{1}{4} [L_{z'}^{nk}] \int_{-\infty}^{\infty} \left| \sum_{\vec{\ell}} C_E^{in*}(\vec{\ell}) C_E^{jk}(\vec{\ell}) \epsilon_{\vec{\ell}} \right|^2 g_{nk}^{ij\uparrow\uparrow} dE_k^{j\uparrow} +$$

$$L_{z'}^{nk} \int_{-\infty}^{\infty} \left| \sum_{\vec{\ell}} C_E^{in*}(\vec{\ell}) C_E^{jk}(\vec{\ell}) \epsilon_{\vec{\ell}} \right|^2 g_{nk}^{ij\uparrow\downarrow} dE_k^{j\downarrow}$$

com

$$L_{z'}^{nk} = |\langle \theta_n | L_z | \theta_k \rangle|^2,$$

$$L_{z'}^{nk} = |\langle \theta_n | L_{\pm} | \theta_k \rangle|^2$$

e

$$\xi_{\vec{\ell}} = \langle R_{\vec{\ell}} | \xi_{\vec{\ell}}(|\vec{r}-a\vec{\ell}|) | R_{\vec{\ell}} \rangle$$

como o parâmetro de spin-órbita para o átomo na posição $\vec{r}-a\vec{\ell}$.

Pode-se mostrar que $L_{+i}^{nk} = L_{-i}^{nk}$ e que $L_{zi}^{kk} = L_{+i}^{kk} = 0$ para funções reais, e portanto podemos retirar as condições impostas nos somatórios sobre k porque os termos que satisfazem estas condições não contribuem para o somatório. Escrevemos:

$$\begin{aligned} \Sigma &\equiv \Sigma \\ k \neq n & \quad k \\ \text{etc.} & \end{aligned}$$

A seguir, fazemos uma aproximação (grosseira) ao considerarmos os coeficientes C_E^{in} como sendo independentes da energia dentro de uma dada banda e escrevemos:

$$C_E^{in}(\vec{\ell}) = C^{in}(\vec{\ell})$$

Da mesma forma, as funções radiais $R_{\vec{\ell}}$ e os $\xi_{\vec{\ell}}$ são assumidos independentes da energia. Com isto, todos estes termos podem ser retirados da integral sobre a energia e escrevemos:

$$\delta E_{SO}^{ni\uparrow} = \sum_j \sum_k \frac{1}{4} \left| \sum_{\vec{\ell}} C^{in*}(\vec{\ell}) C^{jk}(\vec{\ell}) \xi_{\vec{\ell}} \right|^2 \left[L_{zi}^{nk} G_{nk}^{ij\uparrow\uparrow} + L_{+i}^{nk} G_{nk}^{ij\uparrow\downarrow} \right]$$

com

$$G_{nk}^{ijXX'} = \int_{-\infty}^{\infty} g_{nk}^{ijXX'} dE_k^{jX'} \quad (\text{II.11})$$

A mesma expressão δE_{SO} se aplica para a banda de spin

para baixo substituindo \uparrow por \downarrow , \downarrow por \uparrow e L_+ por L_- .

II.d.4 - Sistema Pd-Fe

Reescreveremos agora as fórmulas obtidas na última seção para o caso específico de ligas de Pd-Fe.

Para calcular o deslocamento energético de spin-órbita de um estado na banda do ferro ($i = \text{Fe}$), somamos sobre $j (= \text{Fe ou Pd})$ para obter:

$$\delta E_{\text{so}}^{\text{Fe}\uparrow} = \sum_{\vec{k}} \frac{1}{4} \left[\left| \sum_{\vec{\ell}} C^{\text{Fe}\star}(\vec{\ell}) C^{\text{Fe}\text{k}}(\vec{\ell}) \xi_{\vec{\ell}} \right| \left| L_{z'}^{\text{nk}} G_{\text{nk}}^{\text{FeFe}\uparrow\uparrow} + L_{+'}^{\text{nk}} G_{\text{nk}}^{\text{FeFe}\uparrow\downarrow} \right| + \right. \\ \left. \left| \sum_{\vec{\ell}} C^{\text{Fe}\star}(\vec{\ell}) C^{\text{Pd}\text{k}}(\vec{\ell}) \xi_{\vec{\ell}} \right|^2 \left| L_{z'}^{\text{nk}} G_{\text{nk}}^{\text{FePd}\uparrow\uparrow} + L_{+'}^{\text{nk}} G_{\text{nk}}^{\text{FePd}\uparrow\downarrow} \right| \right]$$

Uma expressão similar resulta para um estado na banda do paládio substituindo Fe \rightleftharpoons Pd.

A seguir obtemos:

$$\left| \sum_{\vec{\ell}} C^{\text{Fe}\star}(\vec{\ell}) C^{\text{Pd}\text{k}}(\vec{\ell}) \xi_{\vec{\ell}} \right|^2 = \left| C^{\text{Fe}\text{o}} \right|^2 \left| C^{\text{Pd}\text{k}\text{o}} \right|^2 \xi_{\text{o}}^2 + \\ \xi_{\text{l}}^2 \left| C^{\text{Fe}\text{l}} \right|^2 \left| C^{\text{Pd}\text{k}\text{l}} \right|^2 + \dots + C^{\text{Fe}\star\text{o}} C^{\text{Pd}\text{k}\text{o}} C^{\text{Fe}\text{l}} C^{\text{Pd}\text{k}\star\text{l}} \xi_{\text{o}} \xi_{\text{l}} + \\ C^{\text{Fe}\star\text{o}} C^{\text{Pd}\text{k}\text{o}} C^{\text{Fe}\text{l}} C^{\text{Pd}\text{k}\star\text{l}} \xi_{\text{o}} \xi_{\text{l}} + \dots \quad (**)$$

Nesta expressão, "o" representa qualquer sitio de um átomo de ferro e "l" qualquer sitio de um átomo de paládio. Podemos descar-

(**) formas similares para os outros termos

tar todos os produtos do tipo dos dois últimos acima, com base na fato de que as fases complexas dos coeficientes C são aleatórias em uma liga desordenada, tal que estes termos se anulam em média.

Como aproximação, consideramos todos termos restantes que se referem aos sítios do ferro como sendo iguais e similarmente para os sítios do paládio. Denominaremos de A o número de átomos de ferro e B o número de átomos de paládio na liga. Portanto:

$$\eta = \left| \sum_{\vec{\ell}} C^{\text{Fen}^*}(\vec{\ell}) C^{\text{Pdk}}(\vec{\ell}) \xi^{\vec{\ell}} \right|^2 = A \left| C^{\text{Fen}(0)} \right|^2 \left| C^{\text{Pdk}(0)} \right|^2 \xi^0 + B \left| C^{\text{Fen}(1)} \right|^2 \left| C^{\text{Pdk}(1)} \right|^2 \xi^1 \quad (+)$$

Os coeficientes quadrados podem ser descritos como:

$$\left| C^{\text{Fen}(0)} \right|^2 = \text{prob. de encontrar um eletr\~{o}n da banda Fe no s\~{i}tio do Fe.}$$

$$\left| C^{\text{Pdn}(0)} \right|^2 = \text{prob. de encontrar um eletr\~{o}n da banda Pd no s\~{i}tio do Fe.}$$

$$\left| C^{\text{Pdn}(1)} \right|^2 = \text{prob. de encontrar um eletr\~{o}n da banda Pd no s\~{i}tio do Pd.}$$

$$\left| C^{\text{Fen}(1)} \right|^2 = \text{prob. de encontrar um eletr\~{o}n da banda Fe no s\~{i}tio do Pd.}$$

O deslocamento energ\u00e9tico se reduz \u00e0:

$$\delta E_{\text{so}}^{\text{nFe}^{\dagger}} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{4} \left[\left(A \xi^0 \left| C^{\text{Fen}(0)} \right|^2 \left| C^{\text{Fek}(0)} \right|^2 + B \xi^1 \left| C^{\text{Fen}(1)} \right|^2 \left| C^{\text{Fek}(1)} \right|^2 \right) \times \right. \\ \left. \left(L_{z'}^{\text{nk}} G_{\text{nk}}^{\text{FeFe}^{\dagger\dagger}} + L_{+'}^{\text{nk}} G_{\text{nk}}^{\text{FeFe}^{\dagger\dagger}} \right) + \eta \left(L_{z'}^{\text{nk}} G_{\text{nk}}^{\text{FePd}^{\dagger\dagger}} + L_{+'}^{\text{nk}} G_{\text{nk}}^{\text{FePd}^{\dagger\dagger}} \right) \right]$$

(+) express\u00e3o similar para diferentes i e j.

Como medida do grau de localização dos estados da liga, definimos:

$$\frac{1}{\alpha_{\text{Fe}}} = \frac{|C^{\text{Fen}}(0)|^2}{|C^{\text{Fen}}(1)|^2} \quad \text{e} \quad \frac{1}{\alpha_{\text{Pd}}} = \frac{|C^{\text{Pdn}}(1)|^2}{|C^{\text{Pdn}}(0)|^2} \quad (\text{II.12})$$

com os α_{Fe} e α_{Pd} tomados como independentes da simetria n .

A condição de normalização, aplicada às funções de onda da cristal, nos fornece as relações entre os coeficientes C . Isto é:

$$\sum_{\vec{\ell}} |C^{in}(\vec{\ell})|^2 = 1$$

que resulta em:

$$A|C^{\text{Fen}}(0)|^2 + B|C^{\text{Fen}}(1)|^2 = 1 \quad (\text{II.13})$$

(≠)

Lembrando que $A + B = N$ é o número total de átomos no sistema e que $A/N = C_{\text{Fe}}$ ($B/N = C_{\text{Pd}}$) é a fração atômica do ferro (paládio) e utilizando as relações (II.12) e (II.13), podemos obter as magnitudes dos coeficientes C^{in} como uma função dos α_{Fe} e α_{Pd} e das frações atômicas. Estas são:

$$\left| C^{\text{Pdn}}(1) \right|^2 = \frac{1}{N} \frac{1}{(C_{\text{Fe}}\alpha_{\text{Pd}} + C_{\text{Pd}})} ; \quad \left| C^{\text{Pdn}}(0) \right|^2 = \frac{1}{N} \frac{\alpha_{\text{Pd}}}{C_{\text{Fe}}\alpha_{\text{Pd}} + C_{\text{Pd}}}$$

(≠) similarmente para o paládio.

$$\left| c^{\text{Fen}}(1) \right|^2 = \frac{1}{N} \frac{\alpha_{\text{Fe}}}{C_{\text{Fe}} + C_{\text{Pd}}\alpha_{\text{Fe}}} ; \quad \left| c^{\text{Fen}}(0) \right|^2 = \frac{1}{N} \frac{1}{C_{\text{Fe}} + C_{\text{Pd}}\alpha_{\text{Fe}}}$$

A expressão para o deslocamento energético de um estado da banda do ferro de spin para cima virá a ser:

$$\begin{aligned} \delta E_{\text{so}}^{\text{nFe}\uparrow} = \frac{1}{4N} \left[D \sum_{\mathbf{k}} \left(L_{z'}^{\text{nk}} G_{\text{nk}}^{\text{FeFe}\uparrow\uparrow} + L_{+}'^{\text{nk}} G_{\text{nk}}^{\text{FeFe}\uparrow\downarrow} \right) + \right. \\ \left. F \sum_{\mathbf{k}} \left(L_{z'}^{\text{nk}} G_{\text{nk}}^{\text{FePd}\uparrow\uparrow} + L_{+}'^{\text{nk}} G_{\text{nk}}^{\text{FePd}\uparrow\downarrow} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

e para um estado da banda do paládio:

$$\begin{aligned} \delta E_{\text{so}}^{\text{nPd}\uparrow} = \frac{1}{4N} \left[R \sum_{\mathbf{k}} \left(L_{z'}^{\text{nk}} G_{\text{nk}}^{\text{PdPd}\uparrow\uparrow} + L_{+}'^{\text{nk}} G_{\text{nk}}^{\text{PdPd}\uparrow\downarrow} \right) + \right. \\ \left. F \sum_{\mathbf{k}} \left(L_{z'}^{\text{nk}} G_{\text{nk}}^{\text{PdFe}\uparrow\uparrow} + L_{+}'^{\text{nk}} G_{\text{nk}}^{\text{PdFe}\uparrow\downarrow} \right) \right] \end{aligned}$$

com

$$D = \frac{C_{\text{Fe}}\xi_0^2 + C_{\text{Pd}}\xi_1^2\alpha_{\text{Fe}}^2}{(C_{\text{Fe}} + C_{\text{Pd}}\alpha_{\text{Fe}})^2} \quad (\text{II.15})$$

$$F = \frac{C_{\text{Fe}}\xi_0^2\alpha_{\text{Pd}} + C_{\text{Pd}}\xi_1^2\alpha_{\text{Fe}}}{(C_{\text{Fe}} + C_{\text{Pd}}\alpha_{\text{Fe}})(C_{\text{Fe}}\alpha_{\text{Pd}} + C_{\text{Pd}})} \quad (\text{II.16})$$

e

$$R = \frac{C_{\text{Fe}}\xi_0^2\alpha_{\text{Pd}}^2 + C_{\text{Pd}}\xi_1^2}{(C_{\text{Fe}}\alpha_{\text{Pd}} + C_{\text{Pd}})^2} \quad (\text{II.17})$$

Introduzimos agora a relação de completicidade que diz que o número total de elétrons em um dado sitio, somados sobre todos os estados de uma banda d cheia, em uma composição arbitrá

ria, deve ser igual a cinco, para cada direção de spin. Utilizando esta relação podemos obter a relação entre α_{Fe} e α_{Pd} .

A relação de completicidade dá:

$$\text{para o sítio (0): } C_{Fe} |C^{Fen(0)}|^2 + C_{Pd} |C^{Pdn(0)}|^2 = 1/N$$

$$\text{para o sítio (1): } C_{Fe} |C^{Fen(1)}|^2 + C_{Pd} |C^{Pdn(1)}|^2 = 1/N$$

Combinando isto com a condição de normalização nos dá a relação:

$$|C^{Fen(1)}|^2 = |C^{Pdn(0)}|^2$$

e, conseqüentemente, nos leva a:

$$\frac{\alpha_{Pd}}{C_{Pd}(1 - \alpha_{Pd})} = \frac{\alpha_{Fe}}{C_{Fe}(1 - \alpha_{Fe})}$$

e denominamos esta igualdade de K.

Sem uma compreensão mais profunda de ligas, não podemos ir além desta relação entre α_{Fe} e α_{Pd} , para achar cada um deles individualmente como função da composição da liga. Arbitrariamente assumiremos K como independente da composição. Esta hipótese tem pelo menos o mérito de ser simétrica com relação a C_{Fe} e C_{Pd} .

Resolvendo as relações para α_{Fe} e α_{Pd} obtemos:

$$\alpha_{Fe} = K C_{Fe} / (1 + K C_{Fe}) \quad (\text{II.18})$$

$$\alpha_{Pd} = K C_{Pd} / (1 + K C_{Pd}) \quad (\text{II.19})$$

com K funcionando como parâmetro ajustável.

O próximo passo é analisar as funções de Green, Eq. (II.11):

$$G_{nk}^{ij\chi\chi'}(E_n^{i\chi} = E_F) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n_0^{jk\chi'}(E_k^{j\chi'}) dE_k^{j\chi'}}{E_n^{i\chi} - E_k^{j\chi'}} \quad (\text{II.20})$$

que chamaremos $G_k^{j\chi}$ porque em E_F ela não vai depender dos índices i , χ e n .

Como mencionado anteriormente, consideramos apenas os estados atômicos t_{2g} . Assim, o índice k varia apenas de uma três. Em um cristal cúbico, cada um dos estados t_{2g} dará origem à mesma densidade de estados. Portanto, $n_0^{j1\chi'} = n_0^{j2\chi'} = n_0^{j3\chi'}$ e consequentemente as respectivas funções de Green também serão iguais entre si. Com isto, podemos descartar o índice k também: $G_k^{j\chi'} = G^{j\chi'}$.

Efetuada os somatórios sobre k na Eq. (II.14), e utilizando o apêndice C, obtemos as seguintes expressões para o deslocamento energético

$$\delta E_{so}^{1Fe\uparrow} = \frac{1}{4N} \left[D(G^{Fe\uparrow} + G^{Fe\downarrow}) + F(G^{Pd\uparrow} + G^{Pd\downarrow}) \right]$$

$$\delta E_{so}^{2Fe\uparrow} = \delta E_{so}^{1Fe\uparrow}$$

$$\delta E_{so}^{3Fe\uparrow} = \frac{1}{2N} \left[D G^{Fe\uparrow} + F G^{Pd\downarrow} \right]$$

Estas mesmas expressões também se aplicam para spin \downarrow

com a substituição $\uparrow \rightleftharpoons \downarrow$. E as mesmas expressões também se aplicam para a banda Pd com a substituição de D por R (Eq. II.17) e Fe \rightleftharpoons Pd.

II.d.5 - Expressão final para λ_s

Substituímos os resultados para δE_d da Secção II.d.2 na expressão II.6.b para E_{ME} .

Efetuando o somatório em m e usando os resultados para δE_{s0} obtidos na Secção II.d.3 e o fato que

$$\bar{\beta}_{x'}^2 + \bar{\beta}_{y'}^2 + \bar{\beta}_{z'}^2 = 1$$

e

$$\bar{\beta}_{z'} = \cos \xi (\bar{\beta}, \bar{\alpha}) = \cos \xi (x, z')$$

obtemos das Eqs. (II.6.b), (II.7) e (II.8),

$$E = \frac{1}{2} Y_s v \lambda_s^2 - \sum_i \sum_\chi \lambda_s \left[\left(1 - 3(\cos \xi (\bar{\beta}, \bar{\alpha}))^2 \right) p(\delta E_{s0}^{3i\chi} - \delta E_{s0}^{1i\chi}) n_0^{1i\chi} \right] \quad (II.21)$$

Inicialmente, minimizamos esta expressão com relação ao ângulo $\xi (\bar{\beta}, \bar{\alpha})$. Se acha que o mínimo sempre ocorre em $\xi (\bar{\beta}, \bar{\alpha}) = 0$.

Minimizando com relação à deformação se obtém a deformação de equilíbrio:

$$\lambda_s = \frac{1}{Y_s v} \sum_i \sum_\chi 2 p n_0^{1i\chi} \left[\delta E_{s0}^{1i\chi} - \delta E_{s0}^{3i\chi} \right]$$

Somando sobre i e χ e introduzindo as expressões para δE_{s0} obtidas na Secção II.d.3, obtemos:

$$\lambda_s = \frac{-2p}{4Y_s Nv} \left[(n_o^{\text{Fe}\downarrow} - n_o^{\text{Fe}\uparrow}) \left(D(G^{\text{Fe}\uparrow} - G^{\text{Fe}\downarrow}) + F(G^{\text{Pd}\uparrow} - G^{\text{Pd}\downarrow}) \right) + \right. \\ \left. (n_o^{\text{Pd}\downarrow} - n_o^{\text{Pd}\uparrow}) \left(R(G^{\text{Pd}\uparrow} - G^{\text{Pd}\downarrow}) + F(G^{\text{Fe}\uparrow} - G^{\text{Fe}\downarrow}) \right) \right] \quad (\text{II.22})$$

III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.a - Preparação das amostras

III.a.1 - Fusão das ligas

Nossas ligas de ferro-paládio foram manufaturadas usando elementos bem puros. Utilizamos barras de ferro da Johnson, Mathey & Co., Limited, qualidade "specpure", com as seguintes quantidades médias de impurezas: C - 300 ppm; O - 100 ppm; N - 100 ppm; Si - 7 ppm; Mn - 3 ppm; Mg, Ni - 2 ppm; Na - 1 ppm; Cu, Ag < 1 ppm. O paládio foi adquirido da Materials Research Corporation na forma de pepitas de qualidade "Marz". O grau de impurezas foi reportado como sendo (em ppm): Mg < 10; Si - 40; Fe - 20; Al < 10; Cu < 10; Zr < 10; Rh < 10; Pt < 10.

Tanto as barras de ferro como as pepitas de paládio foram roladas na forma de folhas finas e cortadas em tiras finas que foram então lavadas em acetona. As tiras de Fe e Pd foram enroladas em torno uma das outras para garantir bom contato térmico entre os dois componentes, para que a temperatura necessária à fusão fosse reduzida abaixo do ponto de fusão dos elementos puros. A amostra preparada foi colocada em um cadinho de alumina recristalizada que por sua vez foi colocada no interior de um forno de resistência, operando em um vácuo de 10^{-5} Torr. A massa total das amostras era de seis gramas, em média. Durante a fusão material era perdido através de vaporização ou ebulição explosiva com perdas de 0,4% até 4%.

III.a.2 - Laminação

Os produtos das fusões eram pequenas pelotas, que eram subsequentemente laminadas a frio com espessuras finais variando de 0,4 até 1,2 mm. Estas eram então cortadas mecanicamente em retângulos com dimensões variando entre 5 x 34 mm² e 10 x 34 mm².

III.a.3 - Procedimento de homogenização, recozimento e resfriamento rápido

Após o molde das amostras, elas foram homogenizadas à temperatura de 1100 C em vácuo de 10⁻⁶ Torr por 20 horas.

O propósito deste procedimento era remover tensões mecânicas e melhorar a homogeneidade de composição através da difusão dos átomos.

A aplicação dos processos de recozimento ou de resfriamento rápido se seguiram, dependendo do estado final de interesse. O processo de recozimento foi efetuado em temperaturas abaixo da temperatura de ordenamento atômico, obtida do diagrama de fase (32-38) mostrado na Fig. III.1.

Duas formas diferentes de ordenamento atômico podem ocorrer no sistema Pd-Fe, análogas àquelas do sistema Au-Cu. As ligas podem se ordenar na estrutura cristalina tipo FePd₃ no intervalo de 14% at Fe até aproximadamente 37% at Fe. Elas podem também se ordenar na estrutura PdFe entre 37% at Fe e 50% at Fe. Entre 50 e aproximadamente 100% at Fe, ocorre uma mistura de fase ordenada tipo PdFe com a fase α-ccc, como pode ser verificado na Fig. III.1. Na Fig. III.2 nós mostramos as estruturas ordenadas

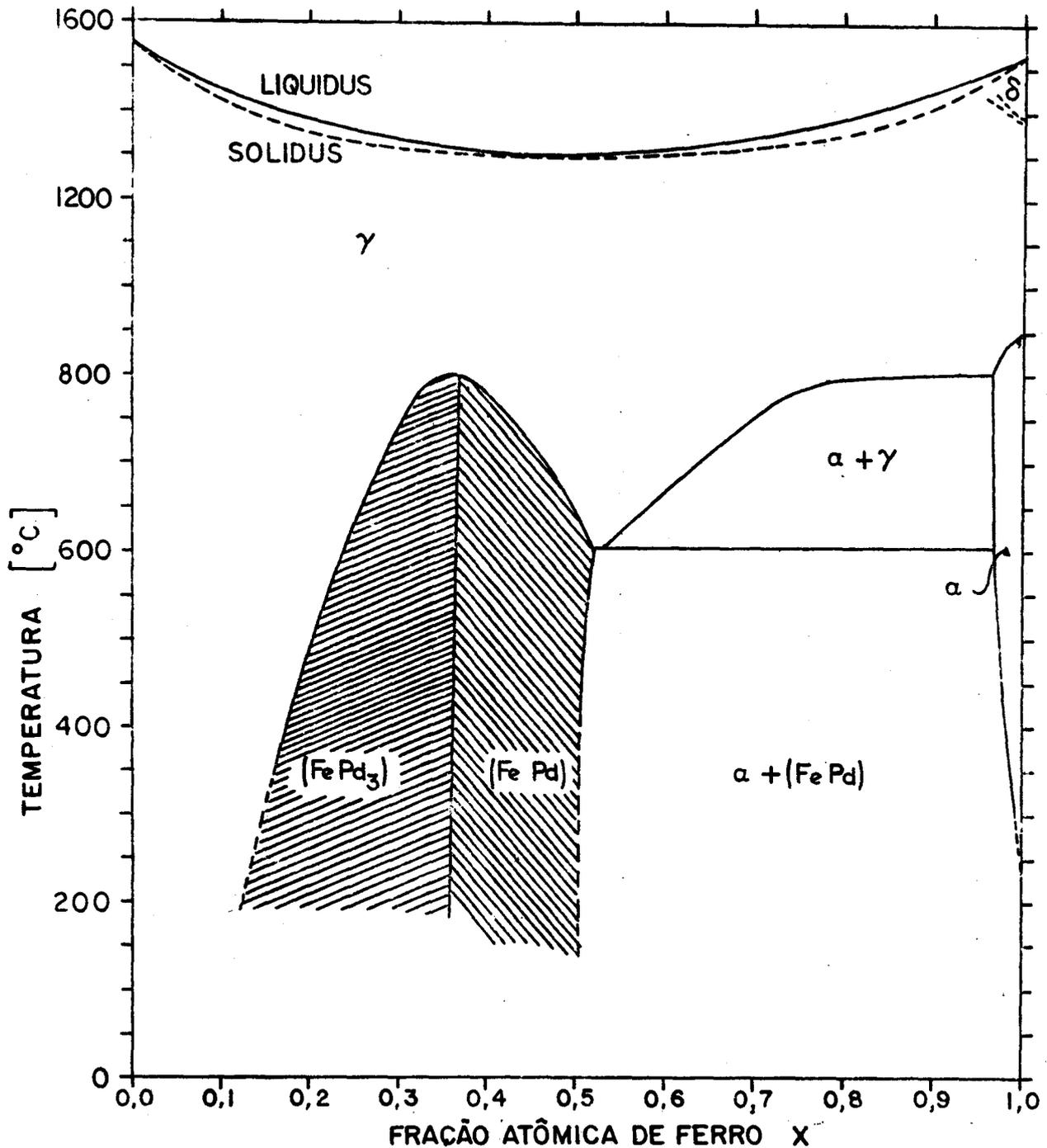


Figura III.1 - Diagrama de fase para ligas de Pd-Fe resfriados lentamente. Esta figura é um meio termo entre os dados de vários investigadores (Refs. 32-38). A fase α é ccc, a fase γ é cfc, FePd₃ e PdFe são duas superestruturas cfc distintas.

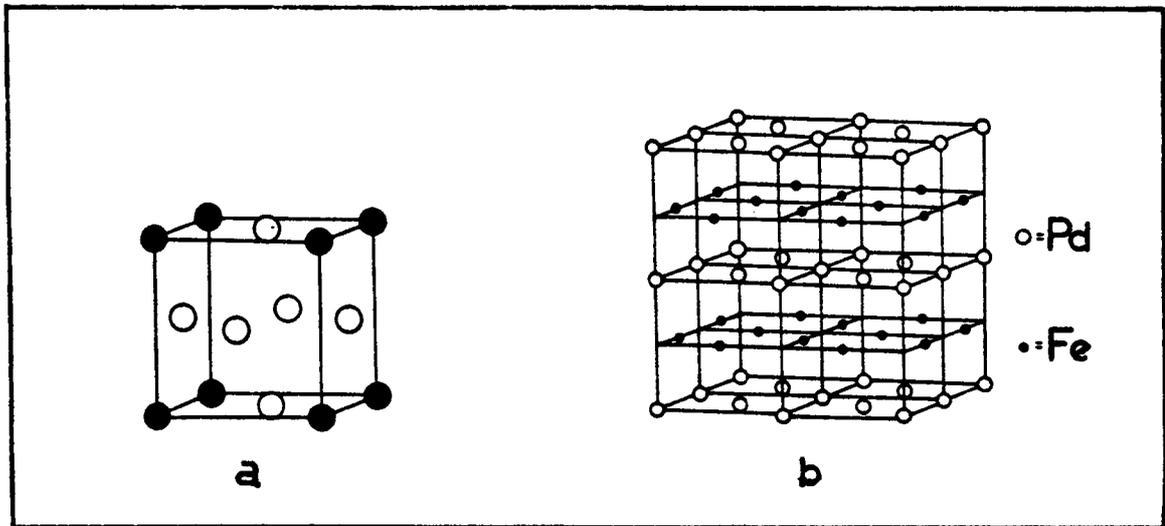


Figura III.2 - a - Estrutura ordenada tipo FePd_3 cfc; b - Estrutura ordenada tipo FePd cfc.

FePd e FePd_3 . A estrutura cfc PdFe ordenada (Fig. III.2.b) é distorcida tetragonalmente por consequência da alteração dos planos de átomos de ferro e paládio normais ao um mesmo eixo cúbico. Esta distorção produz uma grande anisotropia magnética ao longo deste eixo, o que explica nossa inabilidade de saturar magneticamente (em $B_E = 0,4 \text{ T}$) as ligas policristalinas com alto grau de ordenamento tipo FePd . O tempo de recozimento era de 20h para aquelas ligas que podiam ser recozidas a 550 C (temperatura levemente inferior à temperatura de ordenamento). Para as ligas cuja temperatura de ordenamento era inferior à 550 C usava-se o seguinte processo: iniciava-se o recozimento em uma temperatura um pouco acima da temperatura de ordenamento e após um certo intervalo de tempo (ver apêndice B) a temperatura era baixada alguns graus e o recozimento era continuado. Repetia-se o processo, baixando-se a temperatura sucessivamente até atingir uma temperatu-

ra onde a mobilidade dos átomos seria muito pequena e os tempos de difusão muito grandes justificando a interrupção do processo. A razão para adotar este processo era a de dar tempo razoável para os átomos, em uma temperatura não muito abaixo da temperatura de ordenamento, se difundirem e formarem a fase ordenada.

No processo de resfriamento rápido foi necessário se usar variações de temperatura de 800 C/seg, para garantir o "congelamento" da fase desordenada existente acima da temperatura de ordenação. O procedimento era iniciado pelo aquecimento das amostras por duas horas em 1100 C em um tubo de quartzo fechado em uma extremidade. O tubo era então removido rapidamente de dentro do forno e era quebrado no interior de um reservatório de água, permitindo assim, contato direto de água na amostra o que produzia o seu resfriamento rápido. Resfriamentos rápidos utilizando óleo em lugar da água foi tentado e se percebeu, através de medidas de resistividade⁽⁹⁾, que neste caso existia precipitação da fase ordenada.

Todos os tratamentos térmicos foram executados em um vácuo dinâmico de 10^{-5} - 10^{-6} Torr e em um forno modelo H-1-9 da Burnel Corporation. Quando se resfriava rapidamente, a conexão à bomba de difusão era fechada por uma válvula momentos antes de remover o tubo de quartzo do forno.

III.b - Composição, homogeneidade e textura

A verificação da composição nominal (composição anterior à fusão) de nossas ligas era muito importante, porque as perdas de material durante a fusão chegou a 4% em alguns casos. Pa-

ra isto, várias propriedades físicas destas ligas foram medidas, das quais podíamos verificar se a composição nominal tinha sido mantida ou não. A densidade de massa, a resistividade e a magnetização de saturação estavam entre estas propriedades.

Efetuamos espectroscopia de absorção atômica em todas as amostras, o que nos deu mais outra estimativa da composição das ligas.

Testes de homogeneidade foram feitos usando um analisador de eletrons (micro-probe).

Todas estas experiências serão descritas agora.

III.b.1 - Densidade de massa

A densidade de algumas das amostras foi medida utilizando o princípio de Arquimedes. Nossos resultados, junto com as densidades calculadas através dos parâmetros de rede obtidos da literatura⁽³⁹⁾, são mostrados na Fig. III.3. Nota-se desta figura

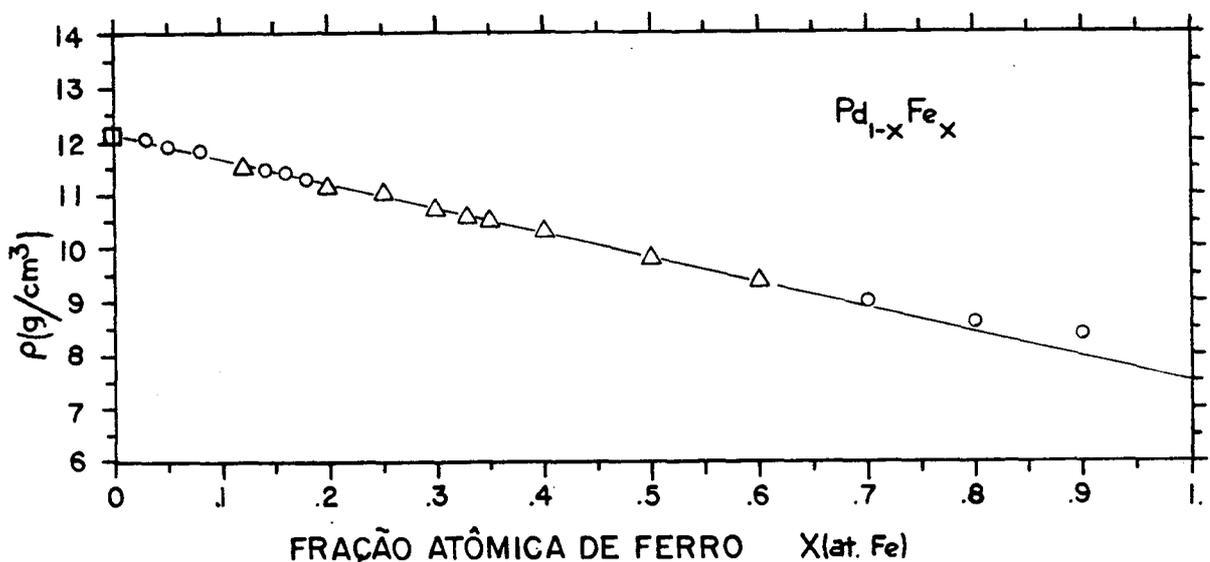


Figura III.3 - Densidade de massa das ligas de Pd-Fe; \square - valores tabelados; Δ - calculados de dados de parâmetros de rede existentes⁽³⁹⁾; \circ - nossos dados.

que as densidades de nossas ligas concordam bem com as calculadas, confirmando que as amostras mantiveram uma concentração de ferro próxima à nominal.

III.b.2 - Resistividade

Para ligas com baixa concentração de impurezas, a resistividade residual deve ser proporcional à concentração de impurezas. Isto nos proporciona outra forma de verificar a composição das amostras com baixa concentração de ferro. Não devemos esperar nenhuma diferença entre ligas recozidas ou resfriadas rapidamente, porque não existem estados ordenados abaixo de $\approx 17\%$ at Fe.

O procedimento consistiu em medir a voltagem V_{sa} da amostra, entre os bornes de tensão, e em medir a voltagem V_{st} através de um resistor padrão. Como passamos a mesma corrente I através da amostra e do resistor padrão, temos:

$$I = \frac{V_{sa}}{R_{sa}} = \frac{V_{st}}{R_{st}}$$

onde R_{sa} e R_{st} são as resistências da amostra e do resistor padrão, respectivamente. Portanto:

$$R_{sa} = \frac{V_{sa}}{V_{st}} R_{st}$$

Para obter a resistividade, multiplicamos R_{sa} pela área A perpendicular à direção da corrente e dividimos pela distância L entre as bornes de tensão. Isto é:

$$\rho_{sa} = R_{sa} \frac{A}{L}$$

O suporte da amostra para estas experiências está descrito na Fig. III.4.

A voltagem foi medida com um nanovoltímetro modelo 148 da Keithley Instruments, para uma corrente de um Ampère fluindo alternativamente em ambas direções ao longo do comprimento da amostra, para garantir que qualquer fem térmica fosse anulada em média.

As dimensões das amostras foram medidas com um micrometro ($\pm 1/100$ mm de acuidade), e a distância entre os bornes foi obtida através de um microscópio mobil. As experiências foram feitas em banho de hélio líquido (4,2 K).

Na Fig. III.5, mostramos nossos resultados e aqueles extraídos da literatura. Nossos três pontos (3,5 e 8% at Fe, em 4,2 K) caem em uma linha reta dentro do espalhamento dos outros pontos mostrados. Podemos dizer então, que nossas três amostras são consistentes com a hipótese linear. Acima de 8% at Fe, a resistividade se desvia da aproximação linear, porque as ligas não são mais diluídas.

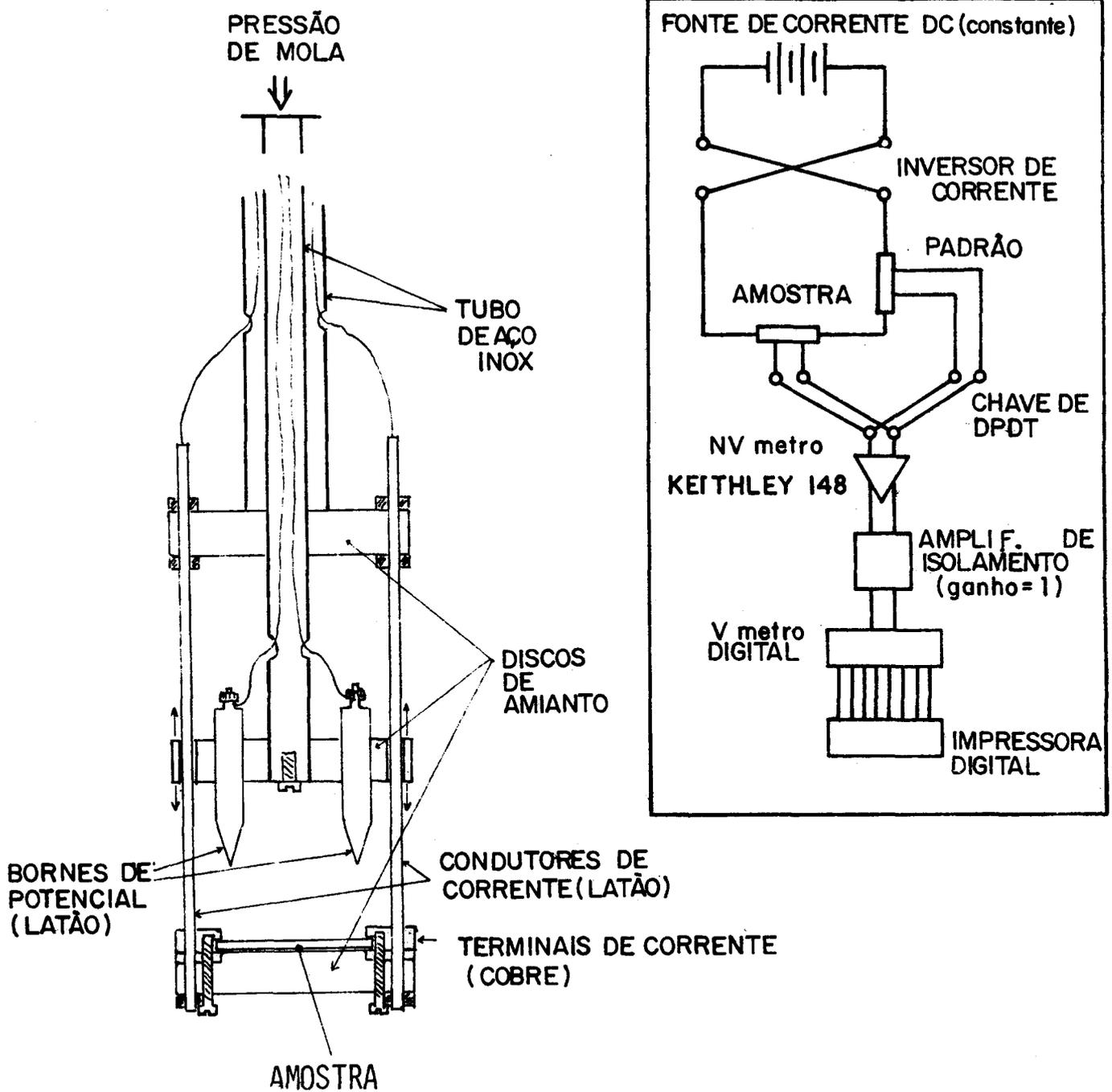


Figura III.4 - Secção reta do suporte da amostra para medidas de resistividade e esquema do circuito elétrico usado nestas medidas (inset).

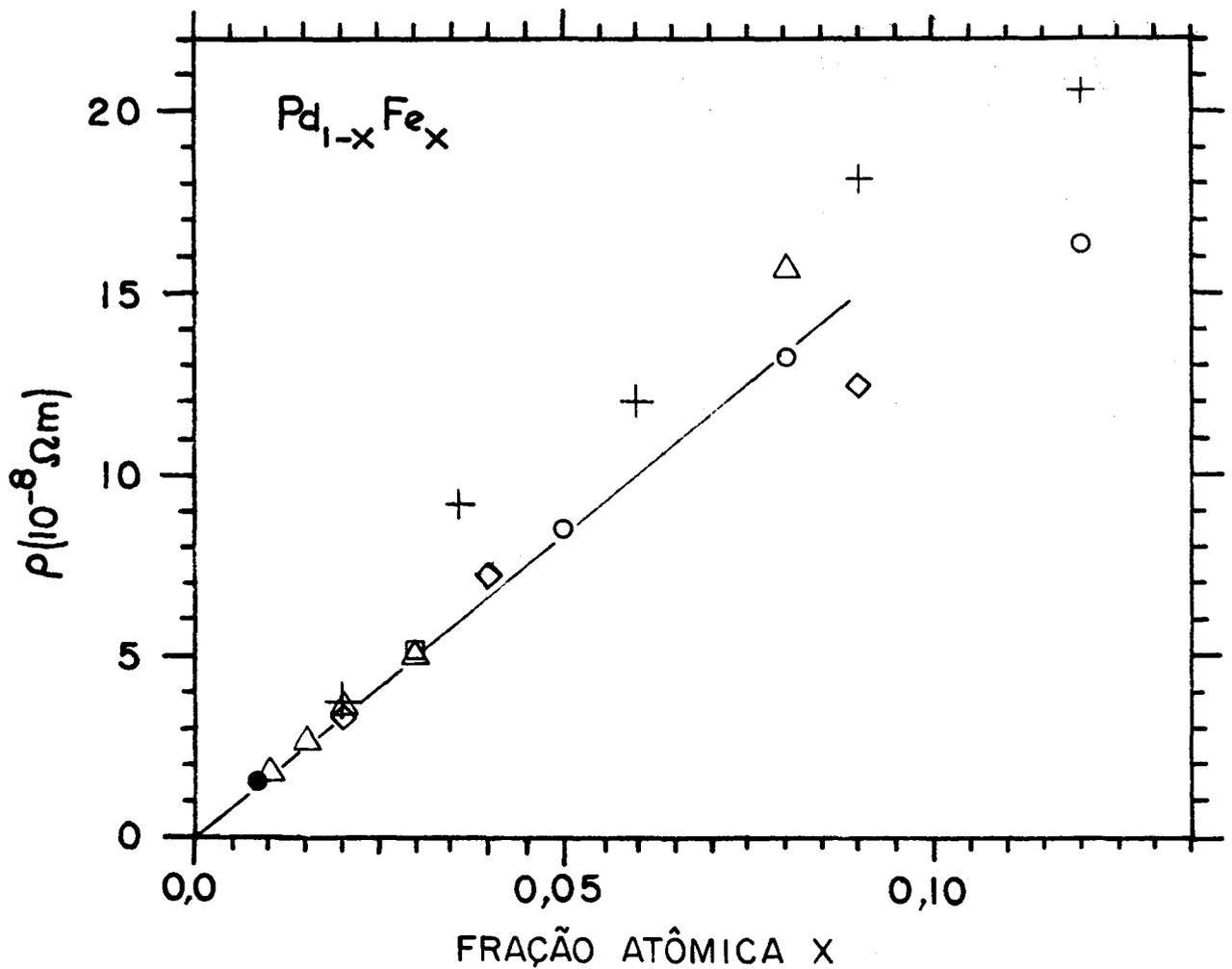


Figura III.5 - Resistividade elétrica como função da concentração de ferro em $T \approx 0$ K. ● - Ref. 40; Δ - Ref. 41; Δ - Ref. 42; + - Ref. 43; □ - nossas medidas (recozidas, 4,2 K); ○ - nossas medidas (resfriamento rápido, 4,2 K).

III.b.3 - Espectroscopia de absorção atômica⁽⁴⁴⁾

Quando luz de comprimento de onda apropriado passa através de material em estado gasoso, alguma luz é absorvida pelos átomos que são excitados do estado fundamental a um estado excitado. Para vapores diluídos, a quantidade de luz absorvida é proporcional ao número de átomos absorventes presentes a esta absor

ção pode ser detectada através do uso de uma fotomultiplicadora.

Nas experiências de espectroscopia de absorção atômica nas ligas de Pd-Fe, utilizamos um espectrômetro modelo 4000 da Perkin-Elmer. Neste aparelho, a luz era emitida por uma lâmpada de catodo oco, que emitia um feixe de luz composto de vários comprimentos de onda correspondendo às várias transições atômicas do ferro. Este feixe de luz era focado, mecanicamente seccionado e então dividido em um feixe de referência e um feixe de análise. Este último era enviado através da nuvem atômica onde era parcialmente absorvido. Ele era subsequentemente desviado para um monocromador onde o comprimento de onda de interesse era selecionado através de grades duplas, o ajuste do qual era automaticamente controlado por um microcomputador. Além deste ponto, o feixe era detectado em uma fotomultiplicadora. A leitura dos resultados de absorção era feita através de painel a base de eletrônica de microprocessadores digitais. Podia-se ler em unidades de absorbância ou diretamente em concentração após calibração.

A nuvem atômica era produzida primeiro vaporizando uma solução da amostra previamente diluída por meio de um nebulizador e então aquecendo o produto da nebulização em uma chama de Ar-Acetilênio a aproximadamente 2300 C.

A preparação das soluções das amostras envolveu a dissolução das ligas de Pd-Fe em água régia, com subsequente diluição com água destilada a níveis apropriados de soluto. Para nossas medidas da concentração de ferro, estes correspondiam a um máximo de 5 ppm Fe para que o sistema reagisse linearmente.

Nas experiências, utilizamos o comprimento de onda

$\lambda = 248,3$ nm como sendo a transição do ferro que demonstrou a melhor resposta dentro da situação apresentada. A sensibilidade era de 0,12 ppm Fe para 1% de absorção (0,0044 unidades de absorbância).

O uso do método de adições⁽⁴⁴⁾ (descrito abaixo) foi necessário, devido à forte absorção pelos átomos de paládio: tomava-se quatro volumes de idênticas soluções de uma amostra diluída, e a cada volume se adicionava quantidades diferentes de ferro puro diluído. A absorbância era então medida em cada um dos volumes e a calibração linear que resultava era extrapolada para absorbância nula devido ao ferro, resultando na obtenção da concentração de ferro na amostra. Ver Fig. III.6.

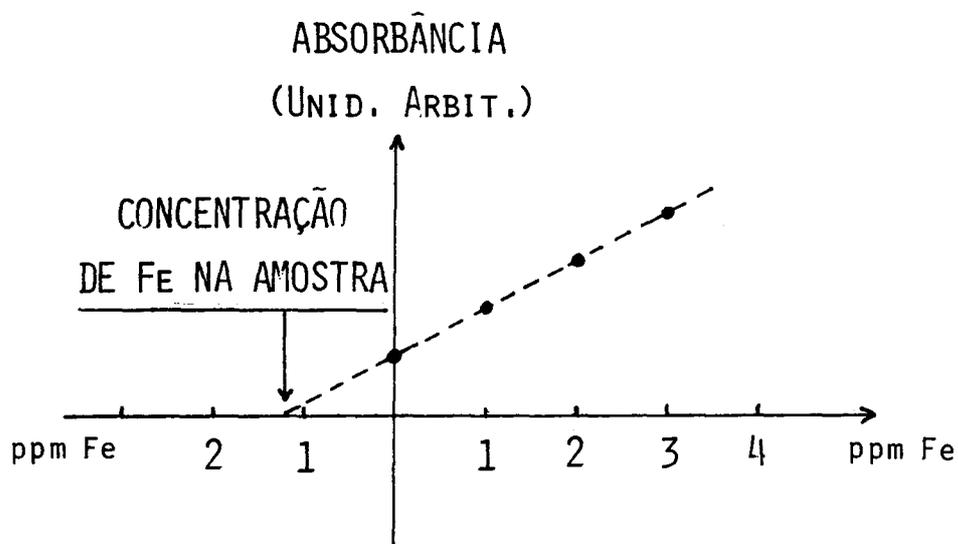


Figura III.6 - Gráfico representativo para determinação da concentração das amostras Pd-Fe usando o método das adições.

Os resultados estão mostrados na tabela III.1, junto com a concentração nominal.

Tabela III.1

AMOSTRA	CONC. NOMINAL % at. Fe	ABS. ATÔMICA % at. Fe
A10	3	2,795; 2,81 3,25
M10	5	3,98; 3,51; 3,42
F27	8	6,51
J12	12	8,95
M11	14	12,34; 12,89
F25	16	14,24
A17	18	20,29
A11	20	19,8
S2	25	22,78
A14	30	26,58
A26b	33	31,35
M4	35	34,11
N18	40	39,13
N9	50	49,5
O30	60	62,95; 63,28
J13	70	72,16
J31	80	81,9
J27	90	86,97; 88,27 91,77

Inspecionando a tabela III.1 e considerando os resultados anteriores de densidade, resistividade bem como de magnetização (a serem apresentados na secção III.c), concluímos que o uso da composição nominal é bastante satisfatório como uma medida da

concentração de ferro nas amostras.

III.b.4 - Análise de Micro-Feixe de Eletrons⁽⁴⁵⁾

O microanalisador de eletrons (eletron microprobe) é essencialmente um espectrômetro que analisa o espectro de raios-X emitidos pelos elementos em um material quando este é bombardeado por um feixe eletrônico de 1 μm de diâmetro e ativando um volume de amostra de aproximadamente 1 μm^3 .

Análises qualitativas da homogeneidade de algumas das amostras de Pd-Fe foram efetuadas. O feixe eletrônico foi forçado a varrer uma distância de 30 mm ao longo do comprimento das amostras e a intensidade de uma das transições de raios-X dos átomos de ferro foi gravado em um registrador x-t durante este movimento. Qualquer variação da intensidade dos raios-X fora da linha base foi associada com uma variação local da concentração de ferro. Foi constatado que estas variações não excederam $\pm 1\%$ fora da linha base. As ligas foram então consideradas homogêneas, pelo menos na escala de 1 μm .

O equipamento usado nestas experiências foi um analisador modelo 120000 EMX-SM da Applied Research Laboratories, Inc.

III.b.5 - Textura

Uma vez que nossas amostras foram laminadas, é de se esperar que tenham algum grau de textura no plano da amostra, mesmo após os procedimentos de homogeneização previamente descritos. Por textura se entende direções preferenciais introduzidas

num material através da aplicação de um agente externo, como por exemplo, laminação do material, recozimento em campo magnético, radiação, etc. Não fizemos qualquer tentativa para verificar a existência da textura.

III.c - Magnetização das ligas

A magnetização de saturação das ligas de Pd-Fe tem sido estudada extensivamente na literatura. Nosso objetivo na efetuação das medidas de magnetização de saturação foi o de permitir mais um teste da composição das ligas através da comparação destas medidas com as existentes na literatura. Outra razão foi o de prover dados de magnetização para algumas concentrações nunca medidas anteriormente, para melhor definir a forma da curva de magnetização como função da concentração de ferro. Esta curva será utilizada extensivamente nos capítulos que se seguem, para auxiliar na interpretação dos resultados de magnetostricção.

Nossos dados de magnetização e os de vários investigadores⁽⁴⁶⁻⁵⁶⁾ são mostrados na Fig. III.7.

A obtenção de nossos dados foi através do uso de um galvanômetro balístico, com a amostra presa a um suporte e imersa em helio líquido. Transladando a extensão do suporte, podíamos inserir ou remover a amostra do interior de uma bobina localizada em um campo magnético permanente de $\approx 0,1$ T, resultando na variação do fluxo magnético que por sua vez gerava um pulso de corrente elétrica no galvanômetro. Nossas amostras atingiam saturação em campos menores do que 0,1 T porque elas eram magnetizadas ao longo do comprimento, direção cujo campo de demagnetização é

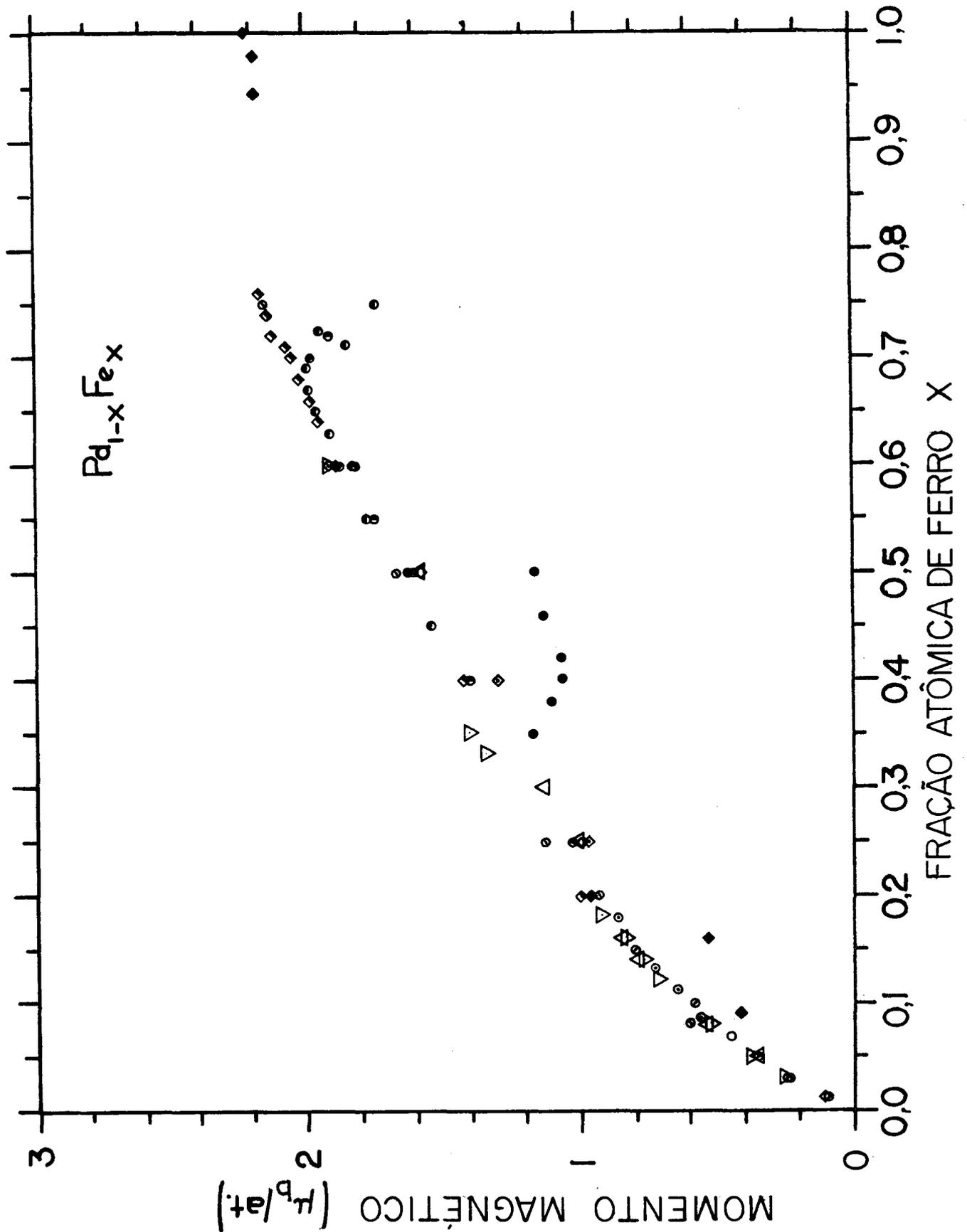


Figura III.7 - Magnetização como função da concentração de ferro para $T \approx 0$ K;
 ○ - Ref. 46; ● - Ref. 47; ● - Ref. 48; ● - Ref. 49; ● - Ref. 50;
 ● - Ref. 51; ○ - Ref. 52; ◇ - Ref. 53; ◇ - Ref. 54; ◆ - Ref. 55;
 ◆ - Ref. 56; △ - nossos dados a 4,2 K, resfriamento rápido; ▽ -
 nossos dados a 4,2 K, recozidos.

pequeno. Isto é confirmado pelas curvas de magnetostricção discutidas na secção III.f.

O galvanômetro foi calibrado com padrões de ferro e níquel de massas conhecidas.

Para se obter a contribuição à magnetização oriunda dos spins eletrônicos, se deve corrigir os dados de magnetização existentes através da relação

$$\mu_{\text{spin}} = \frac{2}{g} \mu_{\text{tot}}$$

uma vez que a contribuição do spin eletrônico para o fator g é igual a dois e qualquer desvio deste valor é, em geral, associado com contribuição orbital para o momento total μ_{tot} . μ_{spin} dá, então, a contribuição do spin para o momento magnético e este é proporcional ao número de eletrons majoritários, ou:

$$\mu_{\text{spin}} = n_b \mu_B = (n_{e\uparrow} - n_{e\downarrow}) \mu_B$$

A magnetização de spin resultante, expressa como um número de magnetons de Bohr n_b por átomo, é mostrada na Fig.III.9.

É claro da Fig. III.9 que a polarização de spin é zero para o paládio puro (paramagnético) e cresce rapidamente quando a fração atômica de ferro é aumentada. A forma da curva experimental de n_b para concentrações abaixo de 20% at. Fe é bem reproduzida pela expressão:

$$n_b = 2,643 C_{\text{Fe}}^{2/3} \quad (0 \leq C_{\text{Fe}} \leq 0,20) \quad (\text{III.1})$$

Acima de 20% at. Fe, a magnetização é linear em C_{Fe} , até 68% at. Fe. Fizemos uma interpolação linear dos pontos experimentais neste intervalo e a equação resultante foi:

$$n_b = 2,101 C_{Fe} + 0,518 \quad (0,20 \leq C_{Fe} \leq 0,68) \quad (\text{III.2})$$

onde n_b representa o número de magnetons de Bohr por átomo e C_{Fe} (idêntico a x nas figuras) é a fração atômica de átomos de ferro na liga. A inclinação desta reta é próxima ao valor que se obtém da curva de Slater-Pauling, indicando que a banda de spin para cima está cheia. A intersecção de $0,518 \mu_b/\text{at.}$ desta linha no eixo do n_b dá uma estimativa do número de buracos d , ou equivalente, o número n_s de eletrons s para o paládio puro. Nossa extrapolação indica uma população maior de eletrons s do que foi achado em paládio puro por Windmiller et al⁽²⁸⁾ através do efeito De Haas - Van Alphen. O número obtido por eles foi $0,36 \text{ el./at.}$, em contraste com o nosso valor de $0,581 \text{ el./at.}$ Portanto, o número de eletrons s na liga parece ser uma função da concentração, entre 0 e 20% at. Fe, por causa da transferência de eletrons d para a banda s . Em lugar de um valor constante $n_s = 0,518 \text{ el./at.}$, assumimos $n_s = 0,36 + 0,79 C_{Fe}$ como uma interpolação neste intervalo. Como o paládio puro tem 10 eletrons fora das camadas cheias, temos $n_s + n_e^{Pd} = 10$, onde n_e^{Pd} é o número de eletrons d no paládio puro. Portanto, podemos reescrever nossas conclusões na seguinte forma simbólica

$$\begin{aligned} n_e^{Pd} &= 9,49 & (C_{Fe} \geq 0,2) \\ n_e^{Pd} &= 9,64 - 0,79 C_{Fe} & (C_{Fe} \leq 0,2) \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

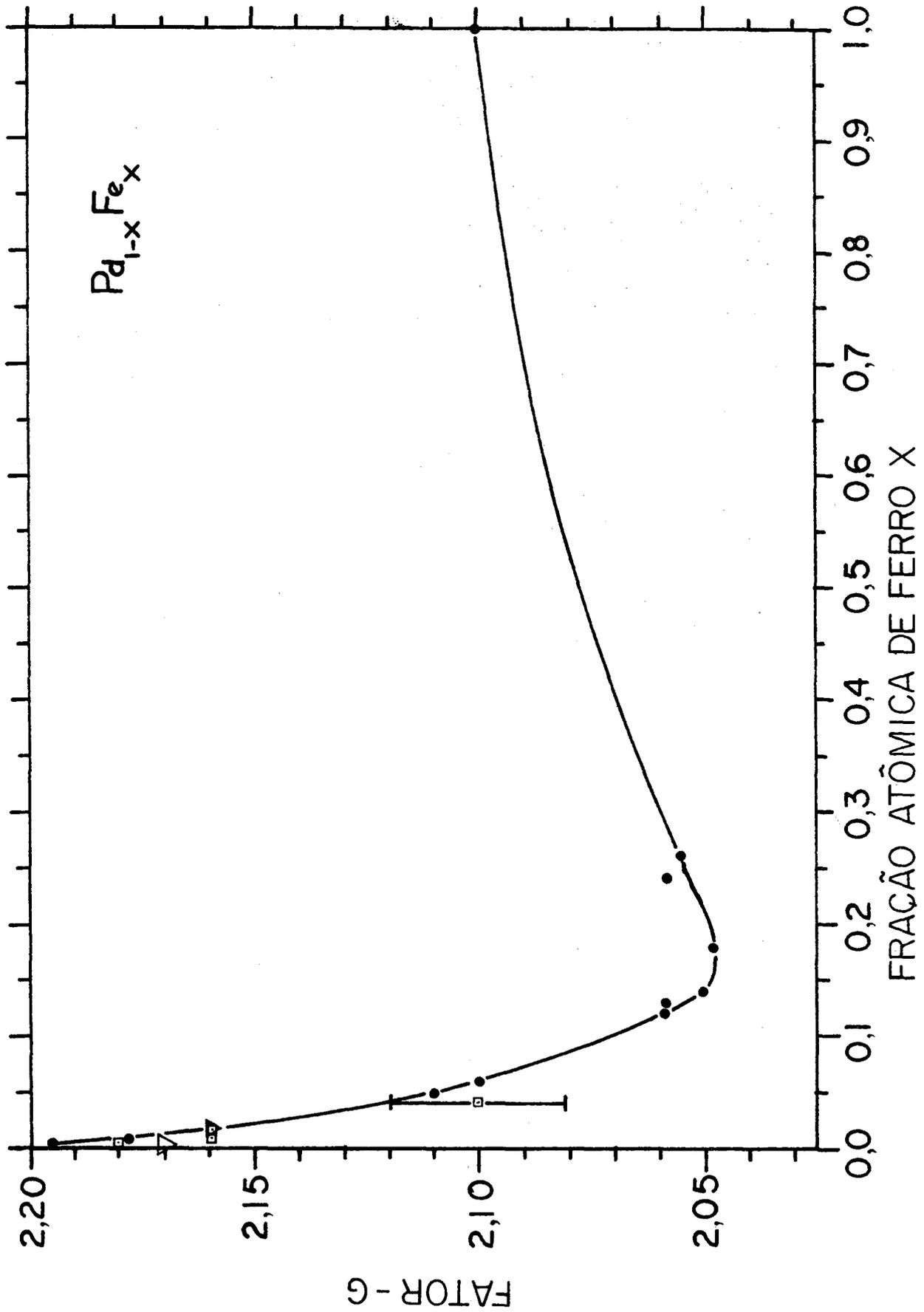


Figura III.8 - Fator g como função da concentração de ferro; ● - Ref. 57;
 □ - Ref. 58; ▽ - Ref. 59.

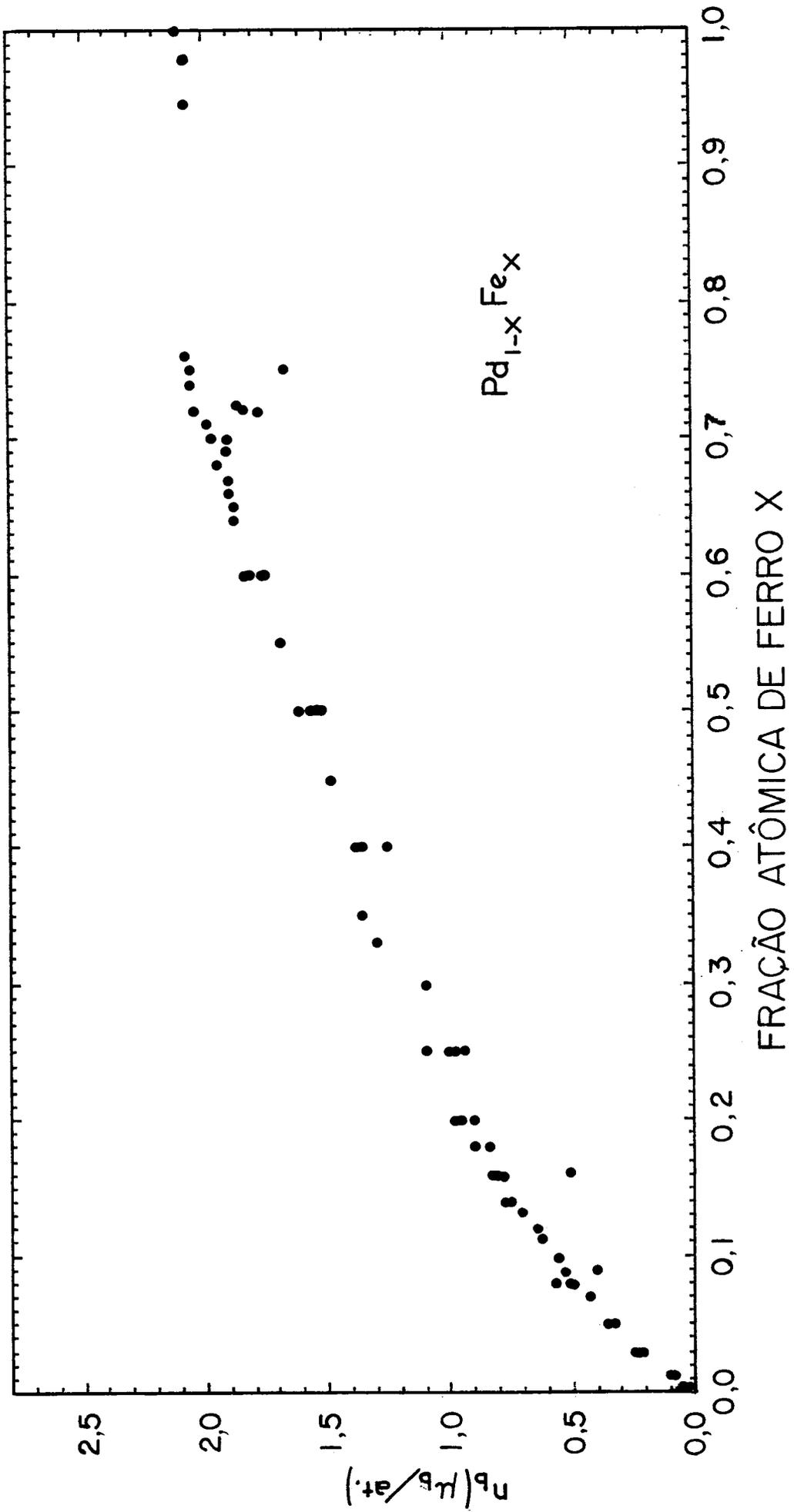


Figura III.9 - Magnetização de spin versus a concentração de ferro nas ligas de Pd-Fe. Os pontos apresentados foram derivados das Figs. III.7 e III.8.

III.d - O método dos dilatômetros resistivos

III.d.1 - O método

Sempre que um material está sendo deformado, pode-se medir tal deformação com um dilatômetro resistivo. Este é um resistor que é essencialmente sensível a variações em suas dimensões. Ao colarmos tal dilatômetro no objeto, a variação da resistência do dilatômetro é proporcional às variações das dimensões lineares do objeto^(61,62). O fator de proporcionalidade K é chamado de fator dilatométrico. A relação pode ser escrita como:

$$\frac{\delta R}{R} = K \frac{\delta l}{l} \quad (\text{III.4})$$

onde δR é a variação da resistência R do dilatômetro e $\frac{\delta l}{l}$ é a deformação linear que o objeto sofre.

Os parâmetros físicos que determinam o comportamento da resistência do dilatômetro ao ser deformado são: resistividade específica, a secção reta do condutor e o seu comprimento. As variações de todos estes parâmetros estão incorporados no fator K .

Goldman⁽⁶³⁾ foi o primeiro cientista a utilizar dilatômetros resistivos para medir a magnetostricção de materiais ferromagnéticos.

Nas nossas experiências, usamos dilatômetros fabricados por Dentronics Inc. cujas características típicas dadas pelo fabricante, ou derivadas de nossos dados, são:

Tipo: AP 1832 NE

Composição: 92% Pt - 8% W

Fator \bar{K} : 4,66 \pm 1% (300K)

4,89 (77K) (nossos dados)

4,95 (4.2K) (nossos dados)

Coeficiente de temperatura da resistência $\frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$:
2,855%/100K (nossos dados)

Material da base: (polyamide - epoxy)

Dimensões: comprimento: 6,9 mm

largura : 3,3 mm

espessura : não conhecida

Resistência: 350 Ω (300K)

328 Ω (77K) (nossos dados)

321 Ω (4.2K) (nossos dados)

III.d.2 - Calibração do fator \bar{K} .

De acordo com a Eq. (III.4), o fator \bar{K} pode ser obtido de maneira direta se a resistência e a variação dela podem ser medidas e também se conhecemos a deformação que o dilatômetro está sofrendo. O problema principal é conhecer o valor da deformação. Mc Clintock⁽⁶⁶⁾ inventou um aparelho que consiste de uma viga triangular em balanço que gera uma deformação uniforme ao longo do comprimento da barra. Esta deformação, agora chamada de e , é expressa exclusivamente em termos das dimensões geométricas da barra, que são, em princípio, conhecidas com boa precisão. É dada por: $e = yt/L^2$, onde y é a deflexão da ponta livre da barra, t é a espessura da barra e L seu comprimento. Estas dimensões são

mostradas na Fig. III.10.

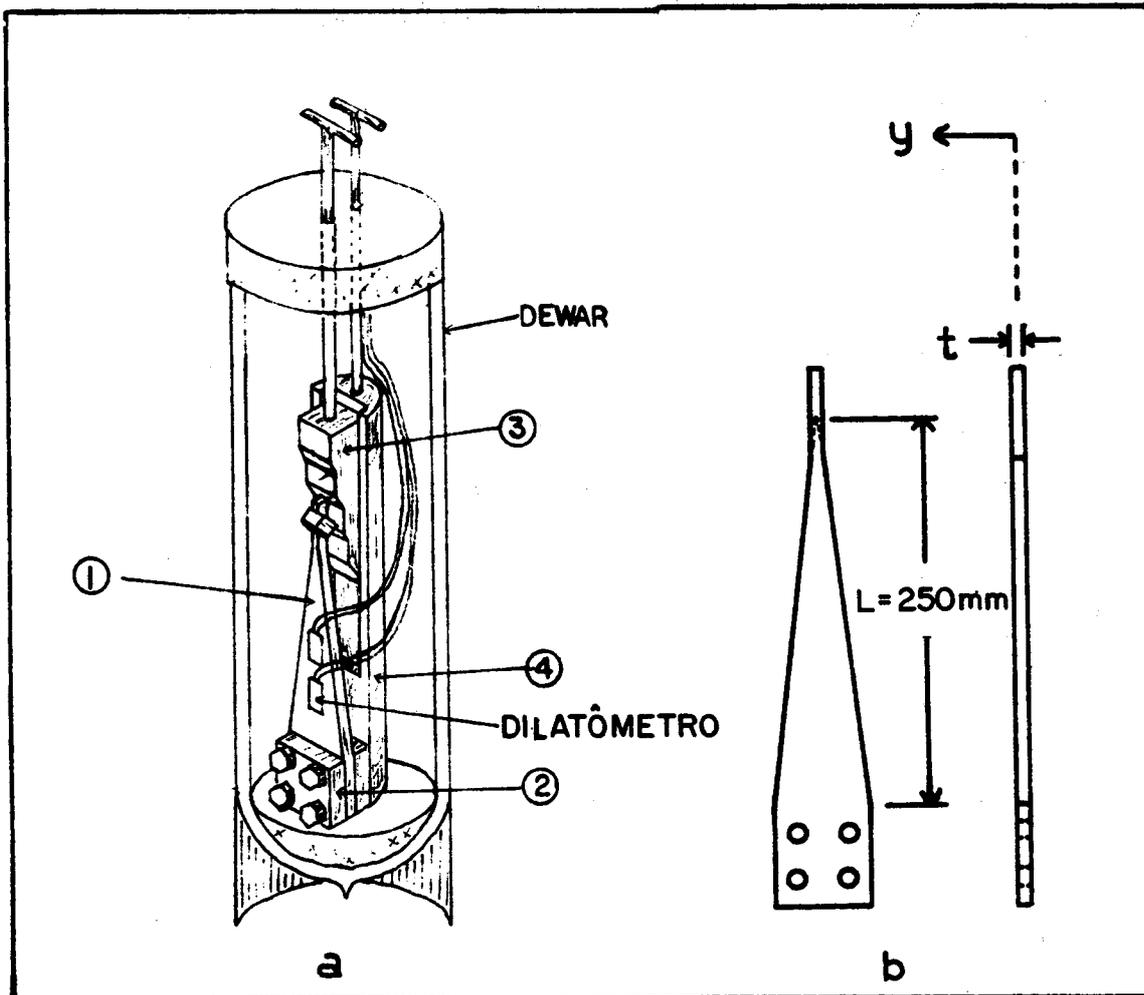


Figura III.10 - a) Esquema do nosso calibrador do fator K dos dilatômetros ① - viga triangular; ② - placas de fixação; ③ -deslizador; ④ - suporte. b) seção reta da viga triangular.

Construímos o aparelho seguindo de perto as notas técnicas existentes na Ref. 67, apenas levemente modificada para adaptar ao nosso sistema. A Fig. III.10 mostra o aparelho.

Três diferentes deformações podem ser produzidas se movimentando o deslizador com os degraus por baixo da ponta livre

da barra. Todo o aparelho era colocado em um criostato, permitindo calibrações em diversas temperaturas. Correções para compensar expansão térmica de todas as partes do aparelho foram feitas. A deformação que se obtém com tal sistema é da ordem de 10^{-3} .

O material do qual a barra, os espaçadores, o deslizador (números ①, ②, ③ na Fig. III.10) e os parafusos foram feitos foi o alumínio comercial 6061-T6 cujas propriedades térmicas podem ser encontradas na Ref. 68. O suporte (④ na Fig. III.10) para estas peças foi feito de aço carbono macio 1020.

Medimos as dimensões da barra e do deslizador por meio de um micrômetro, com uma acuidade de 1/100 mm. A deformação produzida no suporte de aço durante as experiências foi desprezada.

Ao produzirmos a deformação na barra, um lado dela irá se contrair e o outro se alongar. Simultaneamente, são geradas, através do fator de Poisson, deformações transversais tal que a barra se torna deformada em todas as direções. Como a sensibilidade transversa do dilatômetro é pequena ($S_T = 0,1$, referir à secção III.d.3), estes efeitos transversais não são importantes.

Greenough e Underlull⁽⁶⁴⁾ e Bower⁽⁶⁹⁾ estudaram a dependência do fator $\bar{\kappa}$ na temperatura nos mesmos tipos de dilatômetros apesar que muito menores. Eles também utilizaram um aparelho tipo Mc Clintock, só que dez vezes menor que o nosso. Nossos dados não concordam com os resultados deles, mas concordam com a curva de calibração fornecido pelo fabricante, como se pode ver na Fig. III.11.

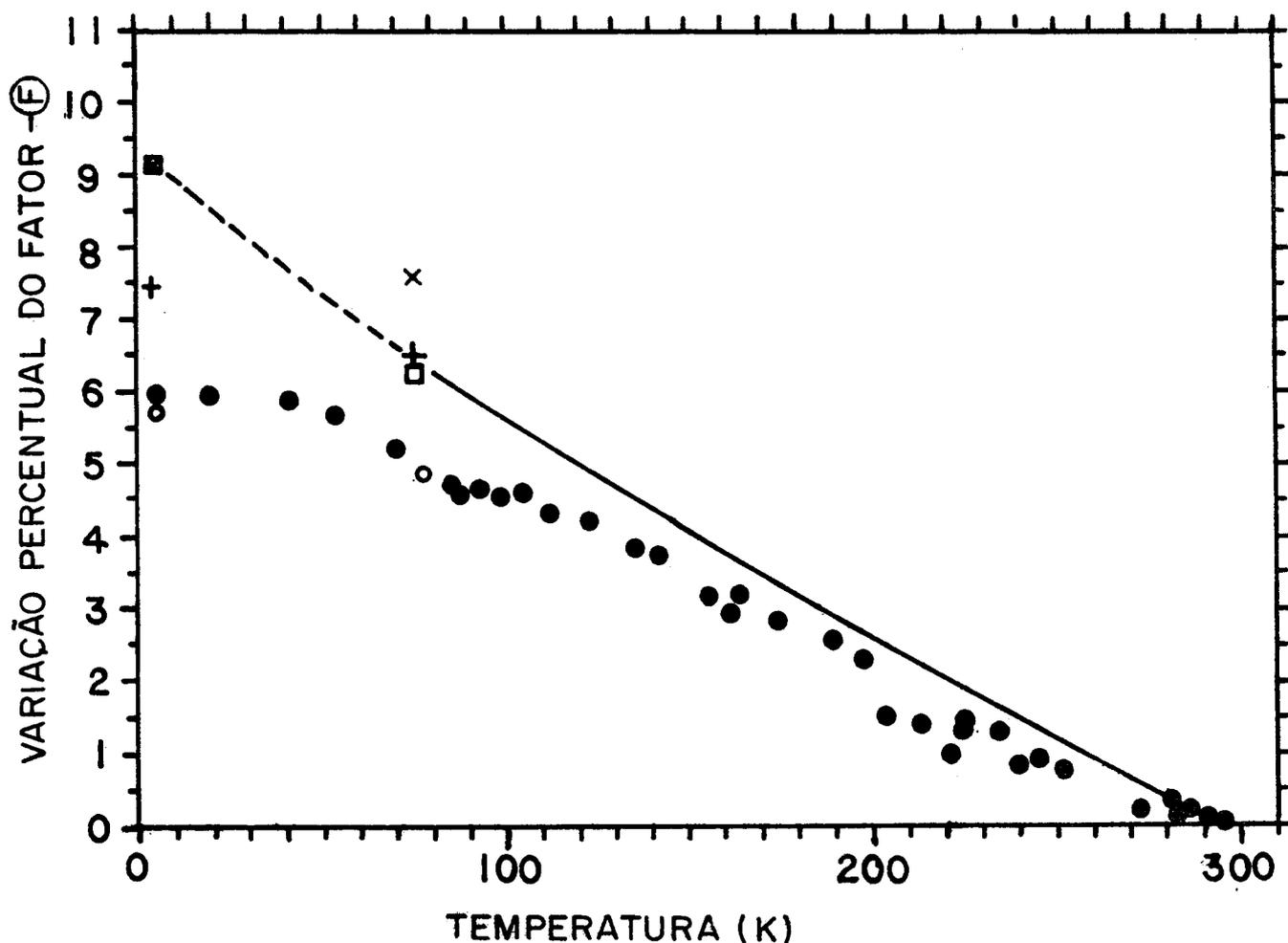


Figura III.11 - Variação percentual do fator \bar{K} dos dilatômetros de Pt-W da Dentronics, como função da temperatura. + - dilatômetro MCD 53-3G embaixo da barra (nossos dados); x - dilatômetro MCD53-3 G em cima da barra (nossos dados); □ - dilatômetro BD52-6G em cima da barra (nossos dados); o - BOWER, Ref. 69; • - Greenough e Undechill, Ref. 64; — - curva de calibração do fabricante; --- - extensão da curva de calibração do fabricante.

III.d.3 - Sensibilidade transversa

Assuma que, além da deformação longitudinal e_l (i. e. aquela paralela aos fios do dilatômetro), exista uma deformação

transversal e simultânea, como em geral acontece. Se espera que o dilatômetro reagirá a ambas através da geração de variações na resistência. A variação total na resistência será:

$$\frac{\delta R}{R} = K_l e_l + K_t e_t$$

com K_l e K_t os fatores \bar{K} para as direções longitudinal e transversal, respectivamente.

A razão $S_T = K_t/K_l$ é chamada de sensibilidade transversal. Se S_T é conhecida, o erro percentual na deformação medida ao longo do comprimento do dilatômetro, devido à sensibilidade transversal, será de $100 \times S_T \times e_t/e_l$.

O efeito transversal pode ser mostrado ter origem parcial na fato que os filamentos do dilatômetro podem não ser paralelos uns aos outros e à direção de medida e no fato que eles possuem voltas no final de cada "loop". Mais fundamentalmente, a resistência pode muito bem depender na deformação transversal de maneira intrínseca.

Usando o calibrador do fator \bar{K} descrito anteriormente, medimos as deformações longitudinais e transversais na superfície da barra através da aplicação de um dilatômetro paralelo ao comprimento da barra e outro perpendicular a ela. A razão e_t/e_l foi calculada e reproduziu o fator de Poisson de 0,34 do alumínio 6061-T6, dentro da incerteza dos valores encontrados na literatura (~10%). Isto resulta em $S_T \leq 0.1$, que corresponde a um erro de aproximadamente 3,5% na medida da deformação longitudinal.

III.d.4 - Magnetoresistência dos dilatômetros

Em geral, quando um material é magnetizado, sua resistividade varia com o campo aplicado. Como nós medimos magnetostrição com o dilatômetro paralelo e perpendicular ao campo magnético ($\lambda_s = \frac{2}{3} \left(\frac{\delta l_{\parallel}}{l_0} - \frac{\delta l_{\perp}}{l_0} \right)$), vemos que a magnetoresistência de um dilatômetro corresponderá a uma deformação aparente de

$$\kappa \left[\left(\frac{\delta R}{R} \right)_{\parallel} - \left(\frac{\delta R}{R} \right)_{\perp} \right],$$

onde $\left(\frac{\delta R}{R} \right)_{\parallel}$ e $\left(\frac{\delta R}{R} \right)_{\perp}$ são as variações na resistência do dilatômetro para o campo aplicado paralelo (\parallel) e perpendicular (\perp) ao comprimento do dilatômetro.

Um dilatômetro de Pt-W típico apresentará magnetoresistência mensurável apenas abaixo de 77K.

Nós medimos a magnetoresistência dos dilatômetros de Pt-W e uma curva típica é mostrada na Fig. III.12 juntamente com os dados de Greenough e Underhill⁽⁶⁴⁾, para $T = 4,2K$. Detectamos pouca diferença entre $\left(\frac{\delta R}{R} \right)_{\parallel}$ e $\left(\frac{\delta R}{R} \right)_{\perp}$ em 4,2K e portanto, a contribuição da magnetoresistência à deformação aparente seria pequena ($< 1 \times 10^{-6}$), para os valores de campo magnéticos que usamos. Além disto, qualquer pequena contribuição magnetoresistiva pode ser feita a se cancelar ao usarmos dois dilatômetros, um ativo e outro passivo, em braços adjacentes da ponte de resistência (descrição na Secção III.e.1), e expondo ambos dilatômetros ao mesmo ambiente, como foi feito neste trabalho.

Notamos diferença na magnetoresistência de dilatômetros de diferentes séries. Assim, dilatômetros de mesma série fo

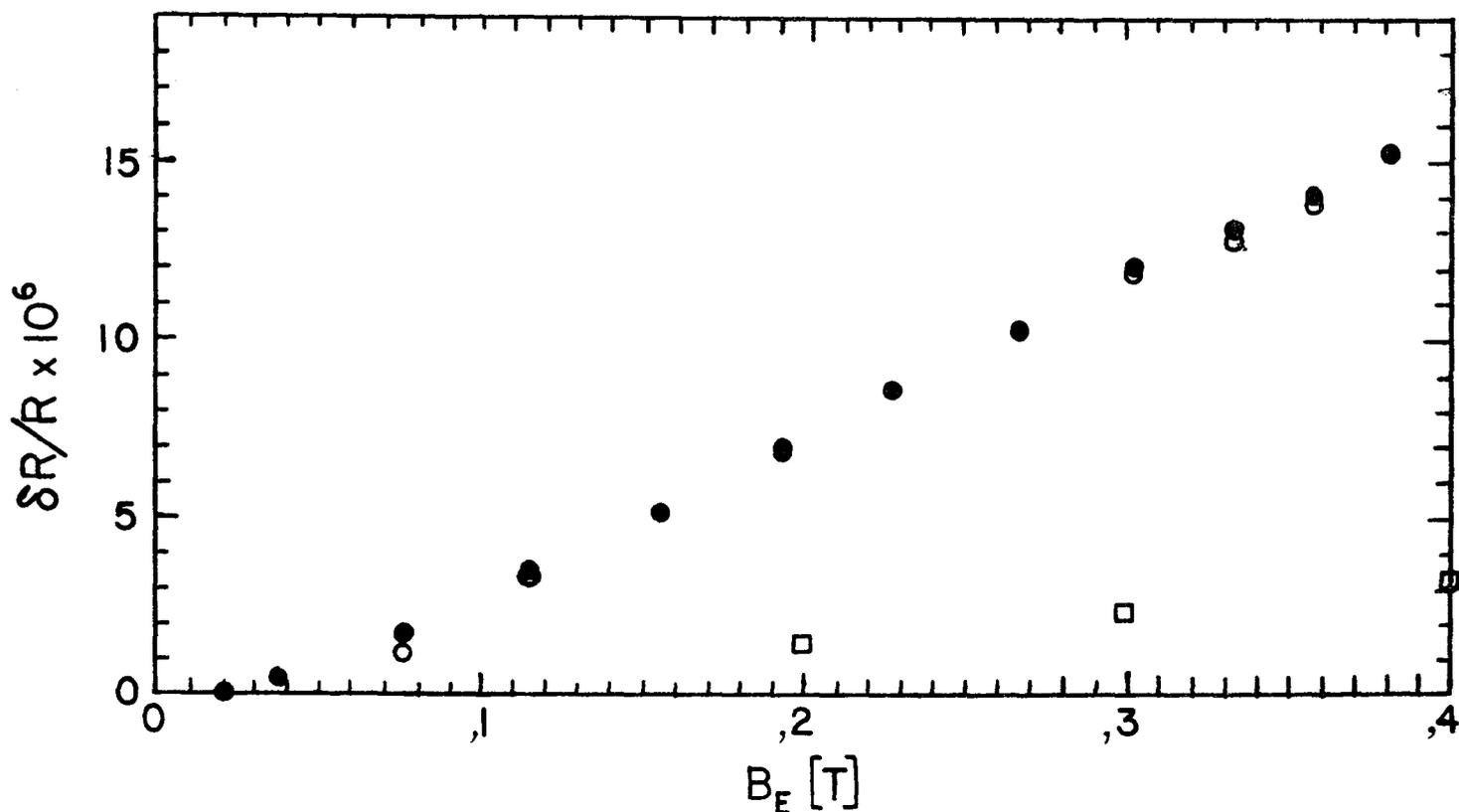


Figura III.12 - Variação da resistência com campo aplicado B_E para um dilatômetro de Pt-W da Dentronics, em 4,2K. ● - nossos dados, dilatômetro paralelo ao campo aplicado; ○ - nossos dados, dilatômetro perpendicular ao campo aplicado; □ - Ref. 64, dilatômetro paralelo ao campo aplicado.

ram usados para os dilatômetros ativos e passivos.

III.d.5 - Efeitos magnetocalórico e magnetotérmico

O efeito magnetocalórico é uma variação de temperatura causada por uma mudança forçada da magnetização espontânea. O efeito magnetocalórico é uma variação de temperatura acompanhando

do a saturação técnica da amostra. Estes efeitos podem ser problemáticos, porque uma variação de temperatura induz uma variação da resistência do dilatômetro que pode ocorrer durante o processo de medição da magnetostricção. Estes efeitos foram bastante notados à temperatura ambiente, onde nosso system era quasi-adiabático durante uns poucos segundos. Isto era mais problemático para aquelas amostras para as quais a temperatura de Curie era próxima à temperatura ambiente, onde a magnetostricção sendo medida tinha um valor de 5×10^{-6} ou menor. Para separar este sinal (espúrio) da magnetostricção real, permitiamos que a amostra voltasse ao equilíbrio térmico (~1-5 min.) após a mudança do valor do campo magnético aplicado (ou após a rotação da amostra da direção paralela para a perpendicular ou vice-versa) e só então se fazia a leitura da magnetostricção.

À 77K e 4,2K nós usamos banhos térmicos, tal que o sistema era quase isotérmico e estes problemas não eram detectados.

III.e - Aparelho para medidas de magnetostricção

III.e.1 - Ponte de C.A. e coletânea de dados

A variação da resistência do dilatômetro quando sujeitada a uma deformação é bem pequena ($\delta R = 10^{-3} \Omega$ para uma deformação de 1×10^{-6}).

Para se detectar variações tão pequenas de maneira precisa, uma ponte de Wheatstone é usada, como é mostrada na Fig. III.13. Ela é ativada pela aplicação de uma voltagem de c.a. nos pontos a e b. A voltagem de saída é proporcional ao produto da

CIRCUITO DA PONTE DE C.A.

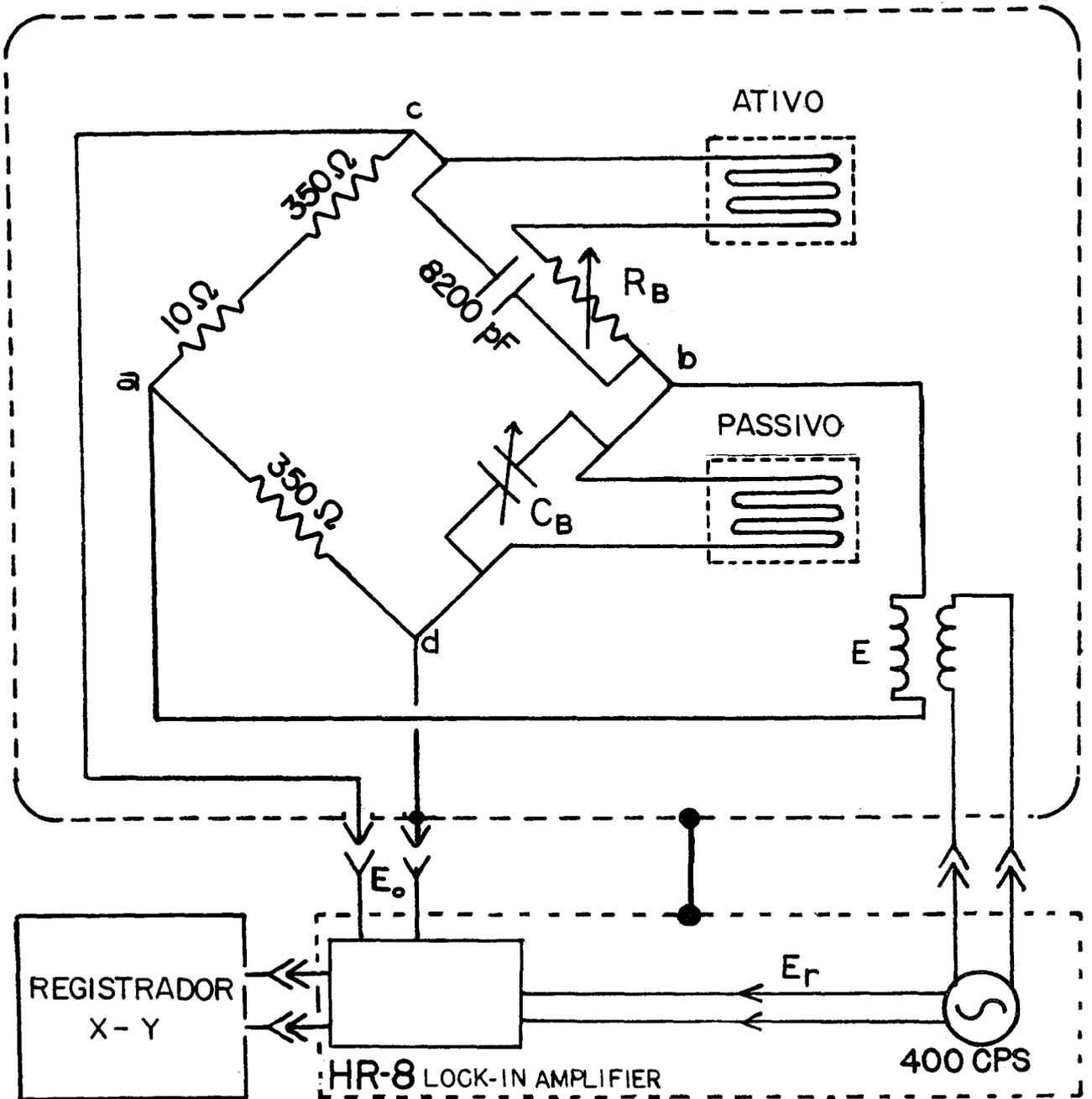


Figura III.13 - Diagrama da ponte de Wheatstone de c.a. usada neste trabalho.

voltagem de excitação e da variação da resistência ativa e aparece entre os pontos c e d.

Um dilatômetro ativo e um passivo foram colocados em braços adjacentes da ponte, para produzir o cancelamento da maioria dos efeitos de temperatura e de campo magnético não desejados. Estes também podem ser reduzidos se ambos dilatômetros são colocados nas mesmas condições ambientais.

Se a ponte é inicialmente balanceada (saída nula) e se uma deformação é então aplicada ao dilatômetro ativo, neste caso, a razão entre a voltagem de saída e a de entrada (sensibilidade) é dada por⁽⁶²⁾

$$\frac{E_0}{E} = \frac{\bar{K}e}{4} \times 10^3 \text{ (mv/v)},$$

onde E é a voltagem de entrada e E₀ a de saída. Para uma deformação da ordem de 1×10^{-6} e para $\bar{K} = 4,66$ e E = 1,2 V, obtemos: E₀ ≈ 1 μV.

A saída da ponte é portanto pequena e requer amplificação de c.a. Retificação comum de um sinal de c.a. amplificado por um diodo não pode ser usado porque, então, o sinal de E₀ seria perdido. Em vez disto, usa-se um detetor síncrono. Neste detetor o sinal amplificado de E₀ é comparado ao sinal de "referência" E_r de mesma frequência. Apenas a parte do sinal E₀ que está síncrona e em fase com a onda de referência E_r, continua. Apenas uma faixa bem estreita em torno da frequência de referência contribui para a saída, que, após media temporal, é uma voltagem de c. c. Esta voltagem é transferida para um terminal gráfico x-t ou um galvanômetro.

Todas as funções descritas acima foram realizadas por um amplificador "lock-in" modelo HR-8 da Princeton Applied Research Corporation que também fornecia as voltagens de entrada e de referência, à 400 Hz.

Cuidado especial foi tomado para conectar a blindagem da ponte à apenas um ponto do circuito da ponte, eliminando desta maneira correntes de "terra" (92).

III.e.1.1 - Balanceamento e calibração da ponte

Primeiro, a ponte era aproximadamente balanceada através do ajuste das resistências de década R_B (Fig. III.13) e a década de capacitâncias C_B . Então, a fase do sinal de referência E_r com respeito à voltagem de entrada E foi ajustada por um deslocador de fase, até que, um desbalanço capacitivo deliberadamente grande, produzido através da mudança de C_B , não produzisse variação na saída do detector.

A calibração do sinal no terminal gráfico era feito variando a resistência de década R_B de uma quantidade conhecida e medindo o deslocamento da caneta no papel. Uma calibração típica correspondia a um deslocamento da caneta de 250 mm para uma variação na resistência de $10^{-2}\Omega$.

III.e.1.2 - Resistências do dilatômetro e dos fios de conexão

O valor da resistência R do dilatômetro não sujeito a nenhuma deformação em todas as temperaturas de interesse era me-

dida através de uma ponte de c.c., modelo 5305 da Leeds and Northrup Co. A resistência dos condutos de cobre entre um dilatômetro e a ponte foi medida da mesma forma após colocar os fios em curto nos pontos de solda no dilatômetro. A resistência dos dois fios era de $0,7 \Omega$ à temperatura ambiente, decrescendo para $0,5 \Omega$ quando o sistema se encontrava em $4,2 \text{ K}$. Estas quantidades foram subtraídas da resistência aparente do dilatômetro, para obter o valor correto de R.

III.e.2 - Suporte da amostra

A Fig. III.14 mostra o esquema do suporte para a amostra usado nas experiências de magnetostricção. Nos referiremos a números nesta figura. A amostra ① era colada às duas lâminas finas de latão ④ ($0,2 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$) através de dois pedaços de madeira de balsa ⑨, usando cola Duco. O propósito deste arranjo é reduzir qualquer tipo de tensões não desejáveis. As lâminas passam por dois cortes retangulares em um disco de cobre ⑥, logo acima da amostra, para restringir os movimentos translacionais quando ela se encontra no campo magnético. A translação máxima permitida pelo arranjo (ao longo da direção y) era de $\pm 0,5 \text{ mm}$. Nas direções x e z o sistema provou ser bastante rígido, sem apresentar movimentos translacionais ou torsionais visíveis, como era desejado.

O disco de cobre ⑥ também serviu como base não magnética para o dilatômetro passivo ③. Este disco era parafusado a quatro postes de latão ⑤ por meio de parafusos de latão. Os postes, por sua vez, eram parafusados a um bloco de latão quadrado

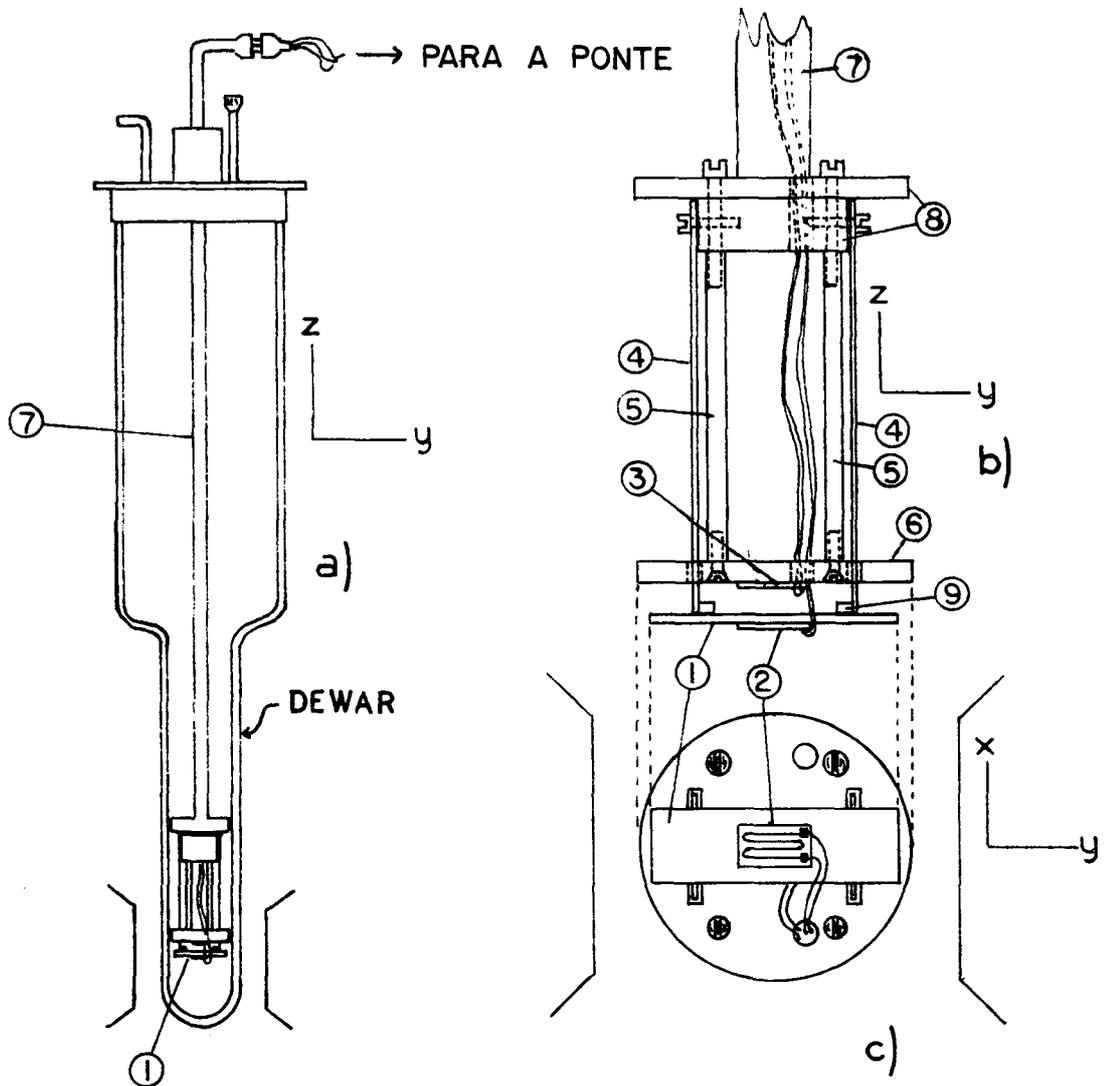


Figura III.14 - Esquema do suporte da amostra usado nas experiências de magnetrostricção. a) Visão geral do sistema; b) visão detalhada do suporte; c) visão inferior da amostra e do seu suporte. ① - amostra; ② - dilatômetro ativo; ③ - dilatômetro passivo colado no disco de cobre; ④ - lâminas de latão suportando a amostra; ⑤ - postes de latão que suportam a disco de cobre; ⑥ - disco de cobre; ⑦ - tubo de aço inox de parede fina; ⑧ - disco bloco quadrado de latão; ⑨ - pedaços de madeira de balsa. (cortiça)

e a um disco de latão ⑧. O bloco também servia como base para as duas lâminas de latão ④ que eram parafusadas a ele.

Todo o suporte da amostra estava, então, soldado a um tubo de aço inox de parede fina ⑦, que também servia como conduto para os fios de cobre. Estes fios eram instalados de tal maneira a produzir tensões mínimas no dilatômetro e na amostra, incluindo tensões produzidas por efeitos térmicos.

O suporte era então introduzido em um "dewar" de parede dupla onde todas as experiências foram realizadas. Veja Fig. III.14.a. O tubo de aço inox ⑦ serviu também para girar a amostra paralela ou perpendicular ao campo magnético.

III.e.3 - Instalação do dilatômetro

Os dilatômetros de Pt-w foram colados na superfície das amostras. Para que se obtivesse uma colagem bem sucedida, vários passos tinham que ser tomados. O material base do dilatômetro era uma camada de polyamide-epoxy. Uma cola compatível com tal base tinha que ser utilizada, e a cola disponível era do tipo "M-BOND 600" da Micromeritics, Inc., que tinha uma temperatura de cura moderada (~100C por 4h) e tinha boas qualidades de elongação a baixas temperaturas.

Seguindo de perto as intenções de preparação de superfície para a cola M-BOND 600, nós desengraxamos as amostras com o solvente "Chloroethene NU", e após as lixamos com papel Emery #480, seguido da aplicação do "M-Prep Conditioner A" e "M-Prep Neutrilizer 5" da Micromeritics com algodão e gaze. Após, a cola e o agente de cura foram aplicados, o dilatômetro alinhado

cuidadosamente, pressão foi aplicada através de grampos e então as amostras foram inseridas em um forno tal que a cola podia ser curada de três a quatro horas em 100 C. Os fios de condução do sinal foram subseqüentemente instalados.

III.e.4 - O campo magnético

Os campos magnéticos aplicados às amostras foram produzidos por um eletroímã convencional capaz de fornecer um campo máximo de 0,38 T para polos chanfrados com separação de 9,3 cm.

O ímã foi calibrado para $\pm 1\%$ para campo versus corrente, usando um medidor de fluxo transverso tipo 820 da Rawson Electrical Instruments, utilizando o método nulo. O gaussmetro em si era padronizado usando um ímã permanente também padronizado de 0.2648T.

III.e.5 - Temperatura das experiências

A maioria das propriedades físicas estudadas neste trabalho era medido em três temperaturas: 300 K, 77 K e 4,2 K. Para as temperaturas baixas, banhos de nitrogênio e hélio líquido foram utilizados. À temperatura ambiente o sistema levava algum tempo até se estabilizar termicamente, com ar dentro do "dewar". Veja Fig. III.14.a.

III.f - Dados de magnetostricção para ligas de Pd-Fe

III.f.1 - Magnetostricção como função do campo aplicado

Uma vez instalados os dilatômetros como explicado anteriormente, as medidas de magnetostricção foram feitas. Após calibrar o terminal gráfico, a deformação magneticamente produzida foi medida através da coletânea de dados para cada valor do campo e para duas orientações onde o comprimento da amostra (e portanto o comprimento do dilatômetro) estava respectivamente paralelo e perpendicular ao campo magnético. No caso do campo paralelo, a deformação é chamada de magnetostricção longitudinal $\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{\parallel}$ e o arranjo perpendicular dá origem à magnetostricção perpendicular $\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{\perp}$.

A magnetostricção espontânea em um dado valor do campo era então calculada através da definição:

$$\lambda = \frac{2}{3} \left[\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{\parallel} - \left(\frac{\delta l}{l}\right)_{\perp} \right]$$

apropriada para uma amostra isotrópica ou policristalina. A magnetostricção espontânea do material na saturação λ_s era então considerada como aquele valor onde a curva de λ justamente se nivela e este ponto é, em geral, identificado como o ponto da saturação técnica. Isto corresponde à situação em que a amostra está completamente magnetizada ao seu valor de magnetização espontânea.

Todo material ferromagnético é composto de domínios mag

néticos, cada um dos quais é uma porção limitada do material que está espontaneamente magnetizada até a saturação. Estes domínios estão arranjados aleatoriamente, tal que para campo aplicado nulo o material parece não magnético. À medida que o campo é aumentado, os domínios energeticamente mais estáveis começam a crescer por meio de movimento das paredes de domínio, às custas dos domínios menos favoráveis. Uma vez que este processo esteja completo, a magnetização dentro dos domínios começa a girar na direção do campo na medida que este é aumentado. Uma vez que todos os domínios estão todos alinhados, dizemos que a amostra está magneticamente saturada. O aumento do valor do campo apenas aumentará a magnetização intrínseca através da destruição da desordem térmica dos spins. Isto dará origem à magnetostricção e magnetização forçada.

Na Fig. III.15 mostramos quatro conjuntos típicos de medidas. Nota-se nestas figuras o efeito dos campos demagnetizantes nas amostras, especialmente obvio nos dados perpendiculares. Os campos demagnetizantes H_d são gerados por polos magnéticos livres, criados nos extremos das amostras quando estas são magnetizadas. Estes campos tem uma direção oposta àquela da magnetização e eles tendem a demagnetizar a amostra. Pode ser mostrado que H_d é proporcional à magnetização I , e é dada por:

$$H_d = - \frac{NI}{\mu_0}$$

onde N é o fator de demagnetização e μ_0 a permeabilidade do vácuo. A teoria mostra que N é maior ao longo das maiores dimensões da amostra, explicando porque é mais difícil de obter satu-

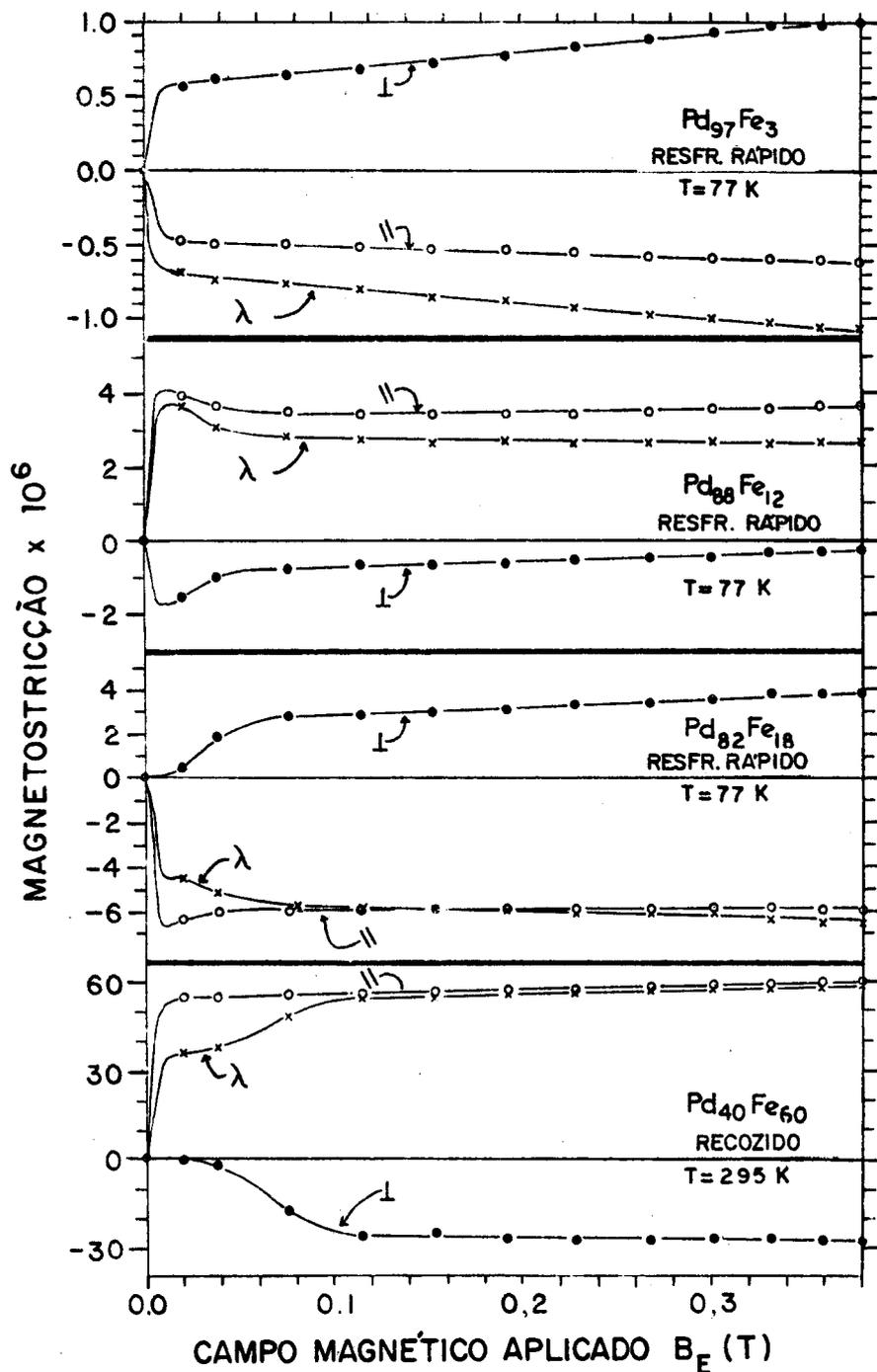


Figura III.15 - Curvas representativas das deformações magnetostrictivas $\frac{\delta l}{l}$ longitudinais (||) e perpendiculares (⊥) para as ligas com 3, 12, 18 e 60% at. Fe. A magnetostrictão espontânea λ também é mostrada.

ração ao longo da largura (\perp) do que ao longo do comprimento (\parallel) da amostra.

III.f.2 - Dados à 300 K

Os resultados para a magnetostricção de saturação λ_s à temperatura ambiente são apresentados na Fig. III.16 e III.17. É para ser notado que a magnetostricção é zero para x (fração atômica de ferro) no intervalo $0 \leq x \leq 0,12$, porque a temperatura de Curie está abaixo da temperatura ambiente nesta região.

III.f.3 - Dados à 77 K

As figuras III.18 e III.19 mostram os resultados da magnetostricção para a temperatura de 77 K.

III.f.4 - Dados à 4,2 K

Nas figuras III.20 e III.21, mostramos os dados obtidos para a temperatura de 4,2 K.

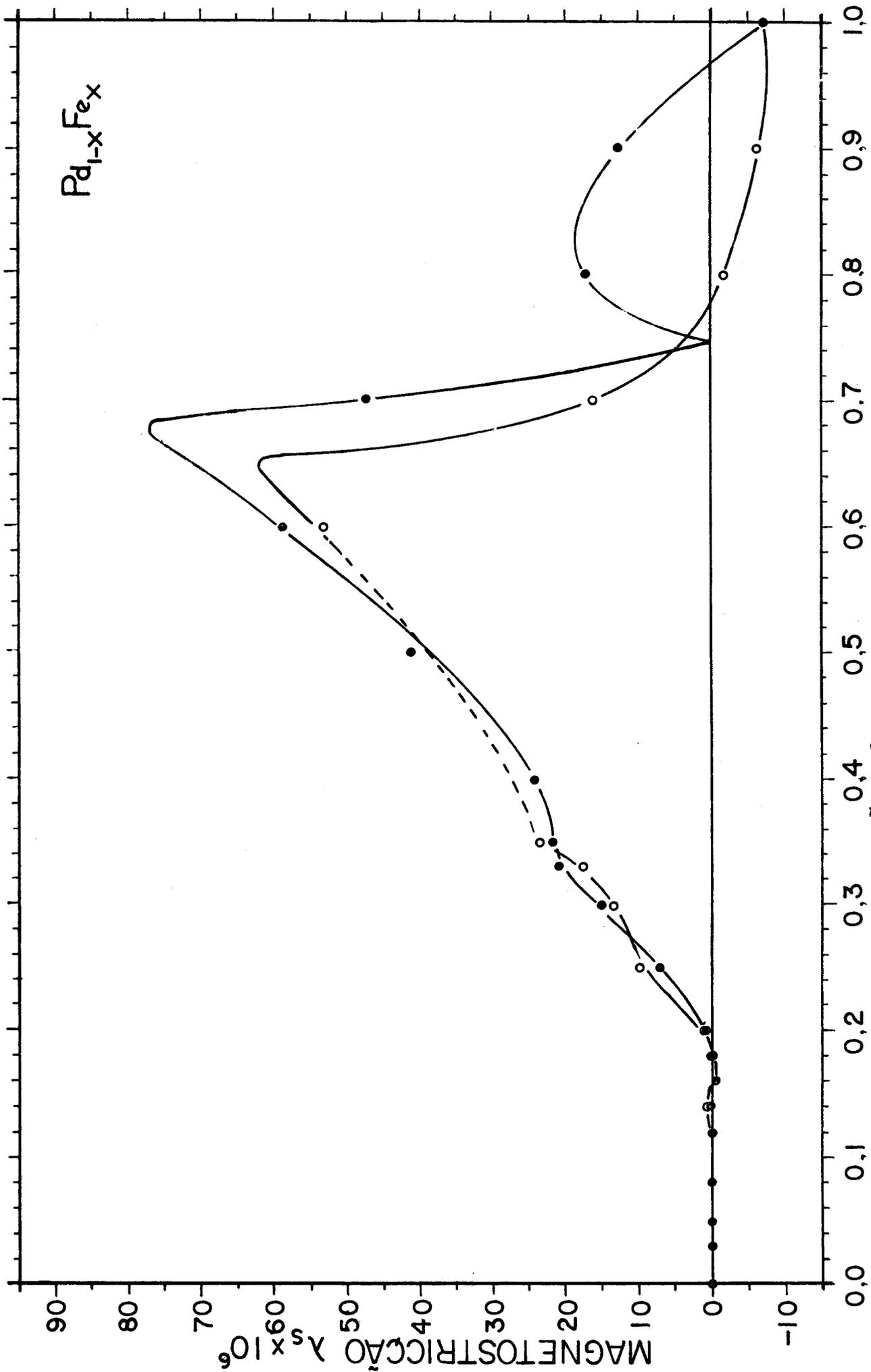


Figura III.16 - Magnetostricção de saturação à temperatura ambiente para o sistema Pd-Fe; ● - resfriamento rápido; ○ - recozido.

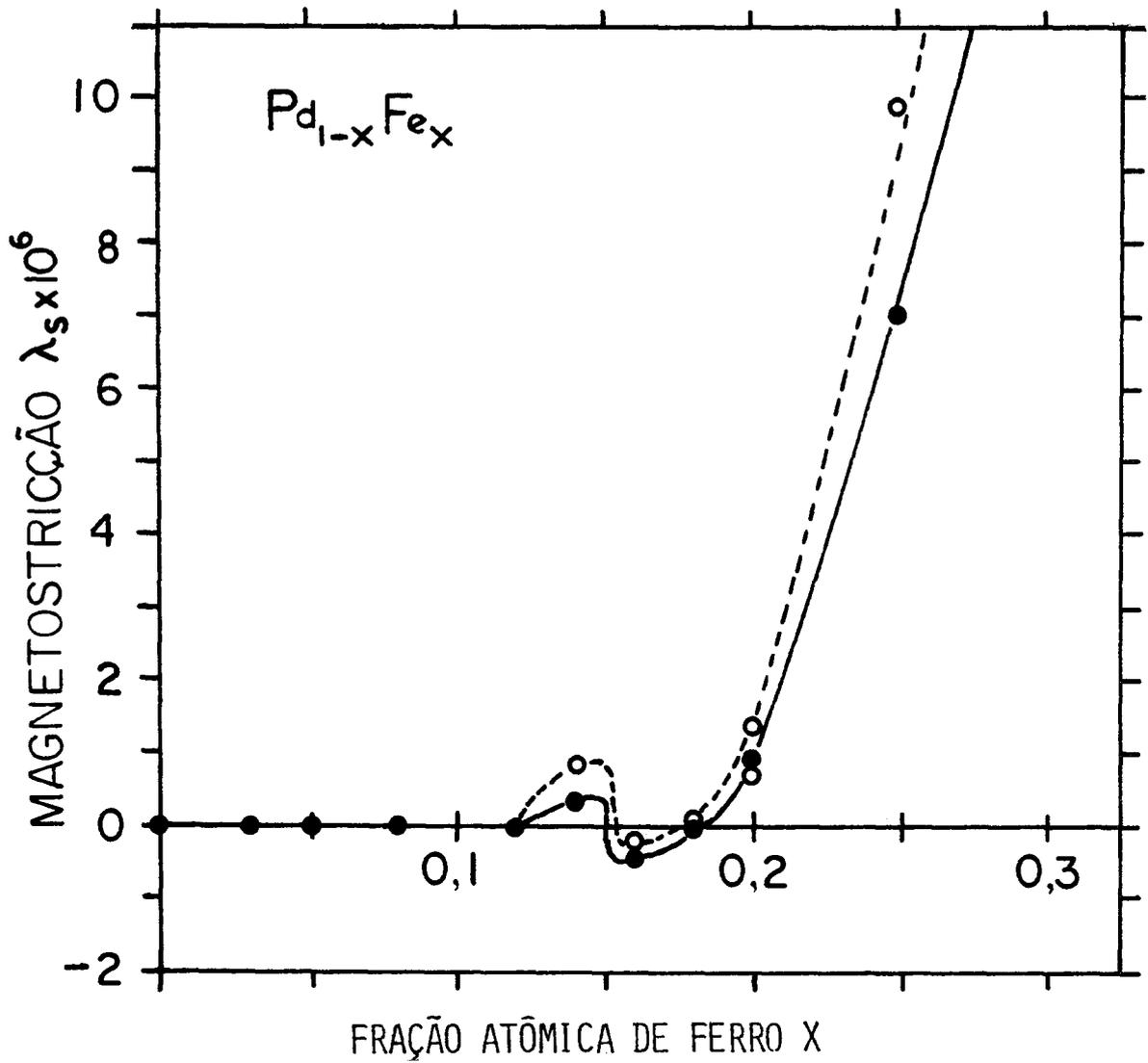


Figura III.17 - Magnetostricção de saturação à temperatura ambiente para o sistema Pd-Fe; ● - resfriamento rápido; ○ - recozido.

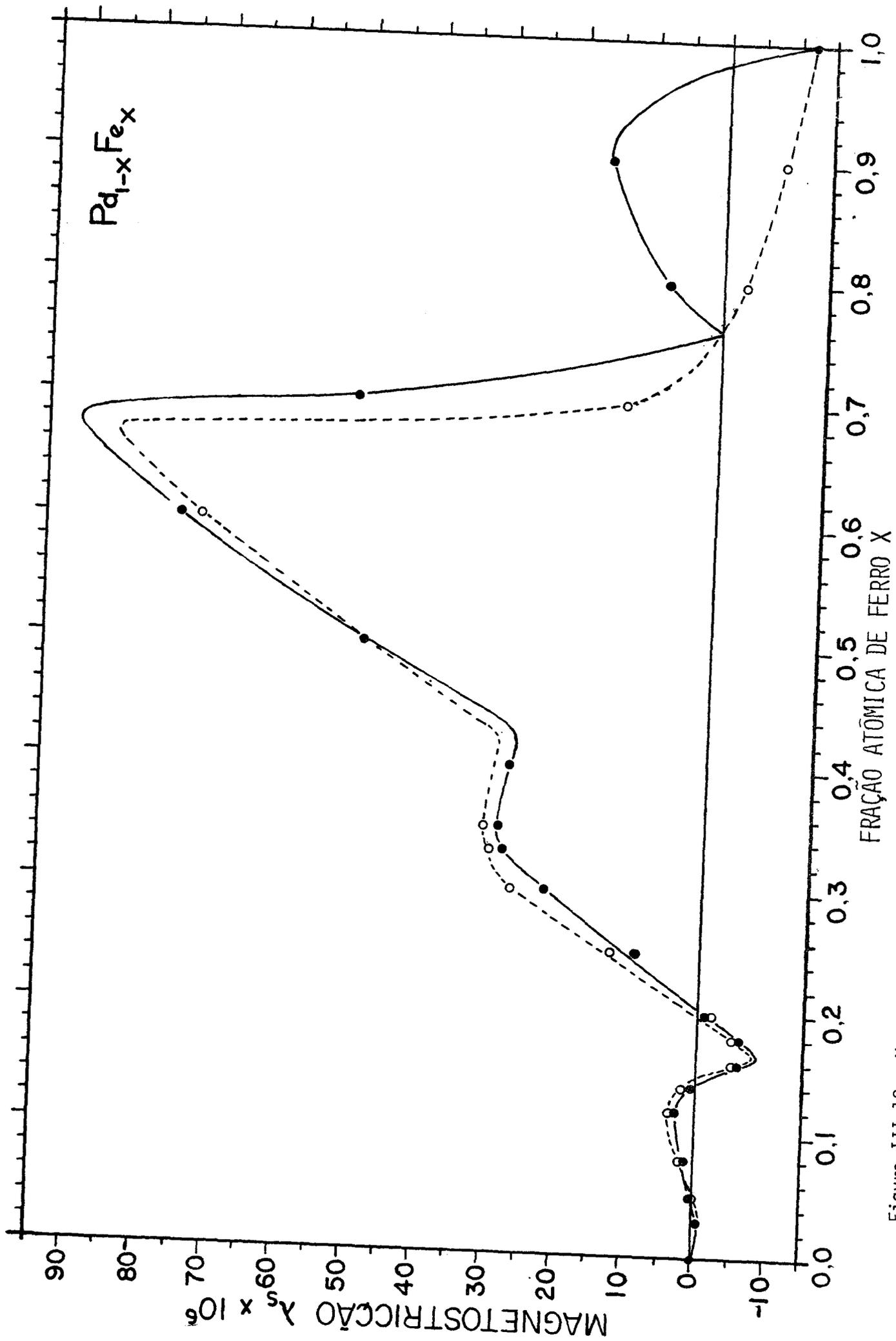


Figura III.18 - Magnetostricção de saturação a 77 K para o sistema Pd-Fe; ● - resfriamento rápido; ○ - recocado.

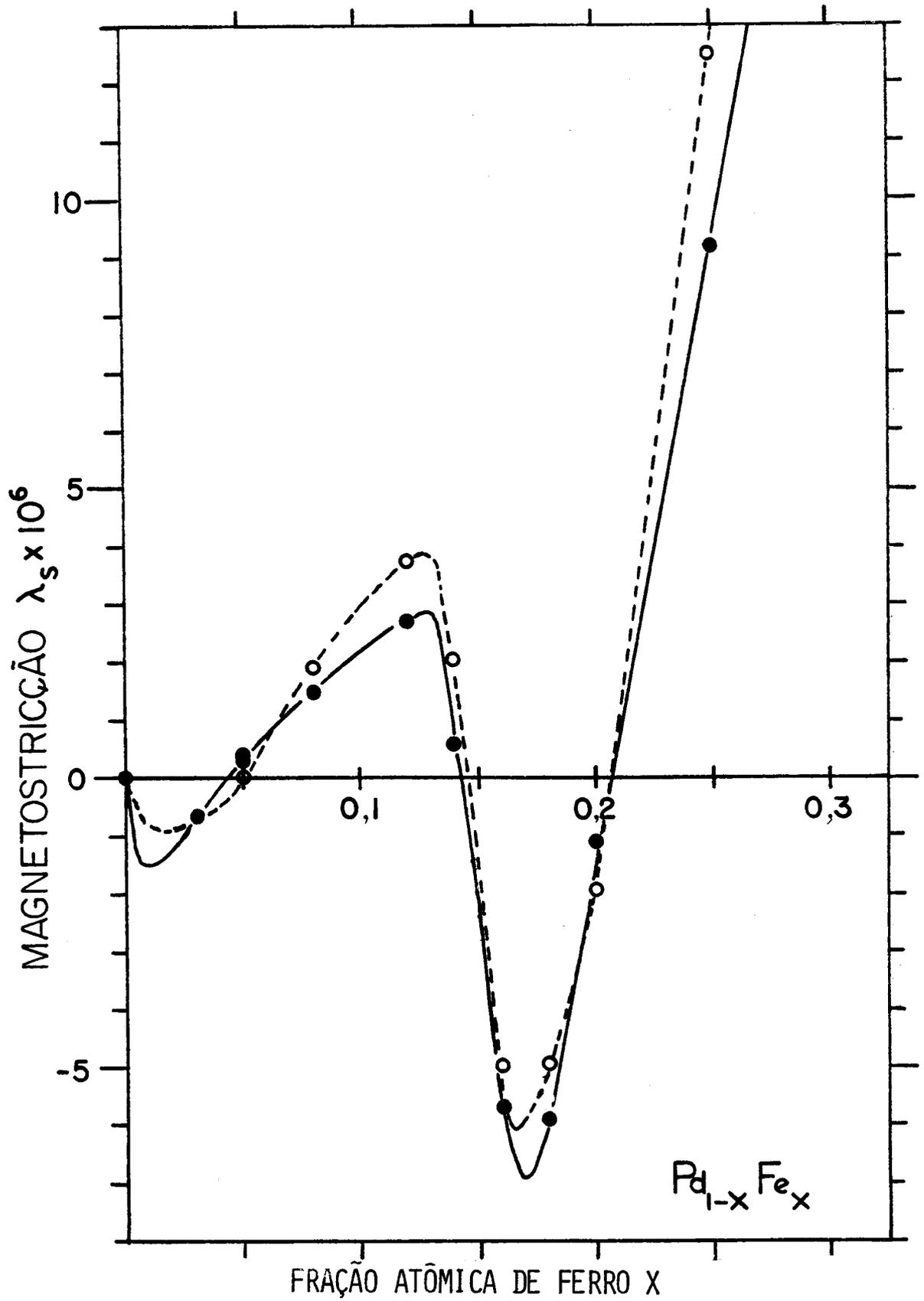


Figura III.19 - Magnetostricção de saturação a 77K para o sistema Pd-Fe;
 ● - resfriamento rápido; ○ - recozido.

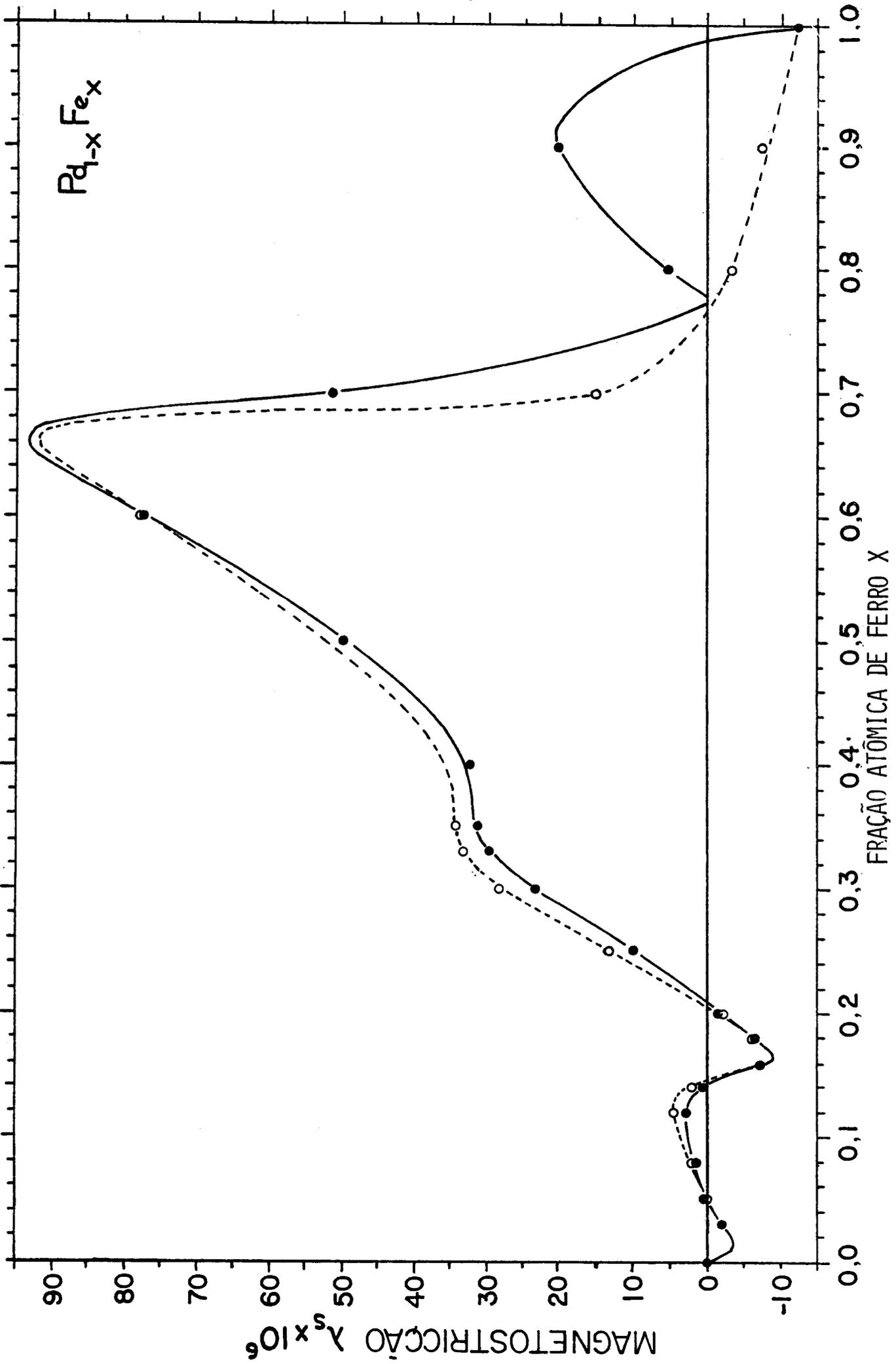


Figura III.20 - Magnetostricção de saturação à 4,2K para o sistema Pd-Fe; ● - resfriamento rápido; ○ - resfriamento rápido; ○ - resfriamento rápido.

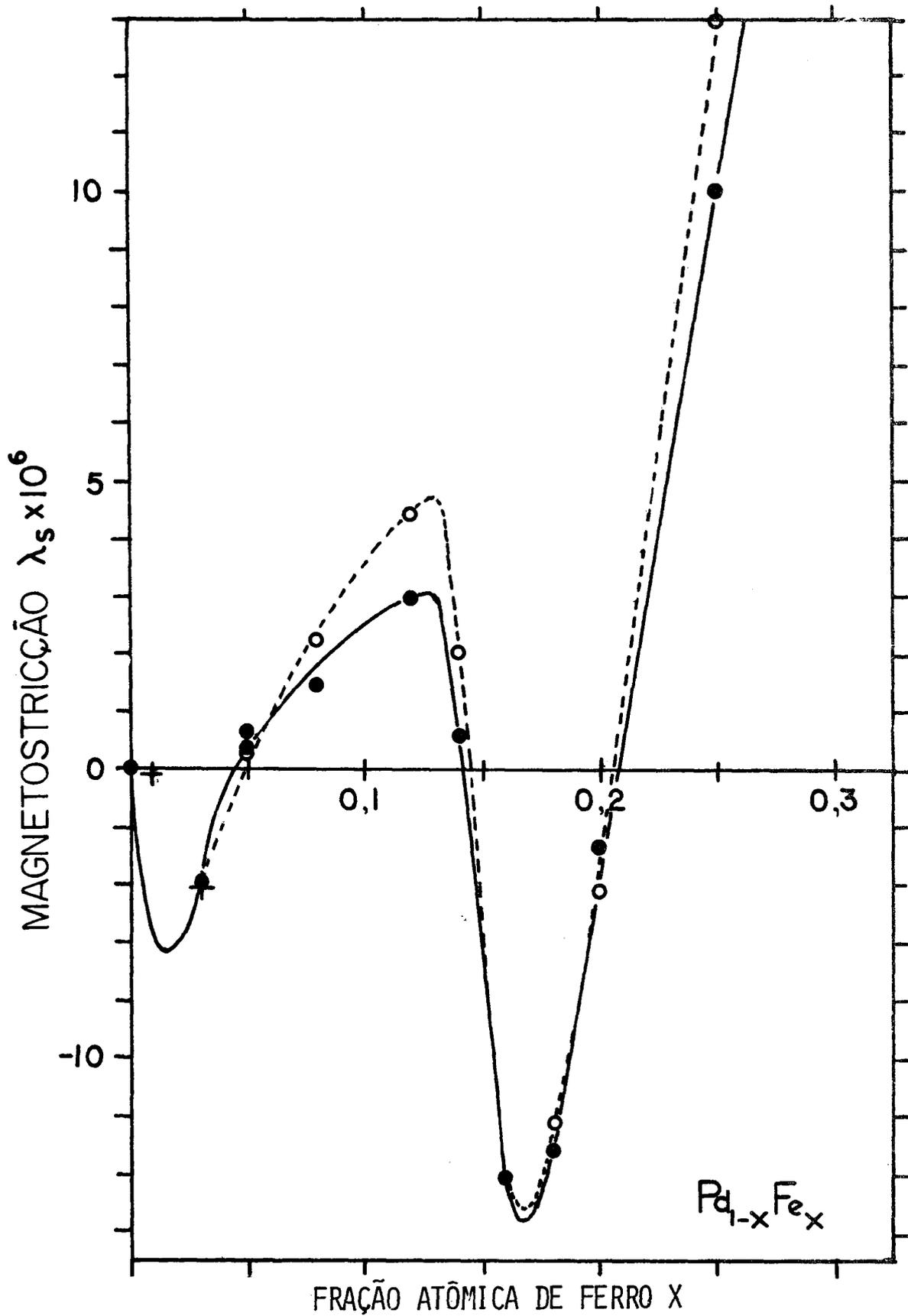


Figura III.21 - Magnetostricção de saturação a 4,2K para o sistema Pd-Fe;
 ● - resfriamento rápido; ○ - recozido; + - Fawcett et al⁽⁷³⁾.

III.f.5 - Comparação com dados existentes

No início deste projeto, muito poucas medidas de magnetostricção haviam sido feitas nas ligas de Pd-Fe. Mais resultados apareceram na literatura posteriormente. Na Fig. III.22 mostramos nossos dados à temperatura ambiente junto com os resultados de Fukamichi et al⁽⁷⁰⁾, Fukamichi⁽⁷¹⁾, e Alizade⁽⁷²⁾ para o caso de ligas resfriadas rapidamente. Existe boa concordância entre os vários conjuntos de dados. Deve-se notar que são nós mesmos λ_s na região interessante de 0 a 25% at Fe.

Para o caso das amostras ordenadas, a concordância não é boa, como pode ser visto na Fig. III.23. Acreditamos que os campos magnéticos usados por Fukamichi⁽⁷¹⁾ (0,06T) e Fukamichi et al⁽⁷⁰⁾ são muito baixos para saturar várias das amostras, resultando em valores muito baixos da magnetostricção.

Nós não conseguimos saturar magneticamente as amostras recozidas que tinham 40 e 50 % at. Fe com o campo máximo disponível de 0,38T. Como discutido na secção II.a.3 estas caem na região da fase ordenada tipo FePd que exhibe uma distorção tetragonal que torna o material magneticamente muito duro.

Outra circunstância, que pode explicar as discrepâncias dos resultados das amostras recozidas, é o fato que Fukamichi⁽⁷¹⁾ e Fukamichi et al⁽⁷⁰⁾ recozeram em um forno em resfriamento contínuo. Acreditamos que isto não produz ordenamento completo das amostras. Evidência deste fato está nos três valores distintos de λ_s obtidos por eles, para a amostra com 50% at. Fe: quanto maior o tempo de recozimento maior será o ordenamento resultando em amostras menos saturadas e portanto menores λ_s .

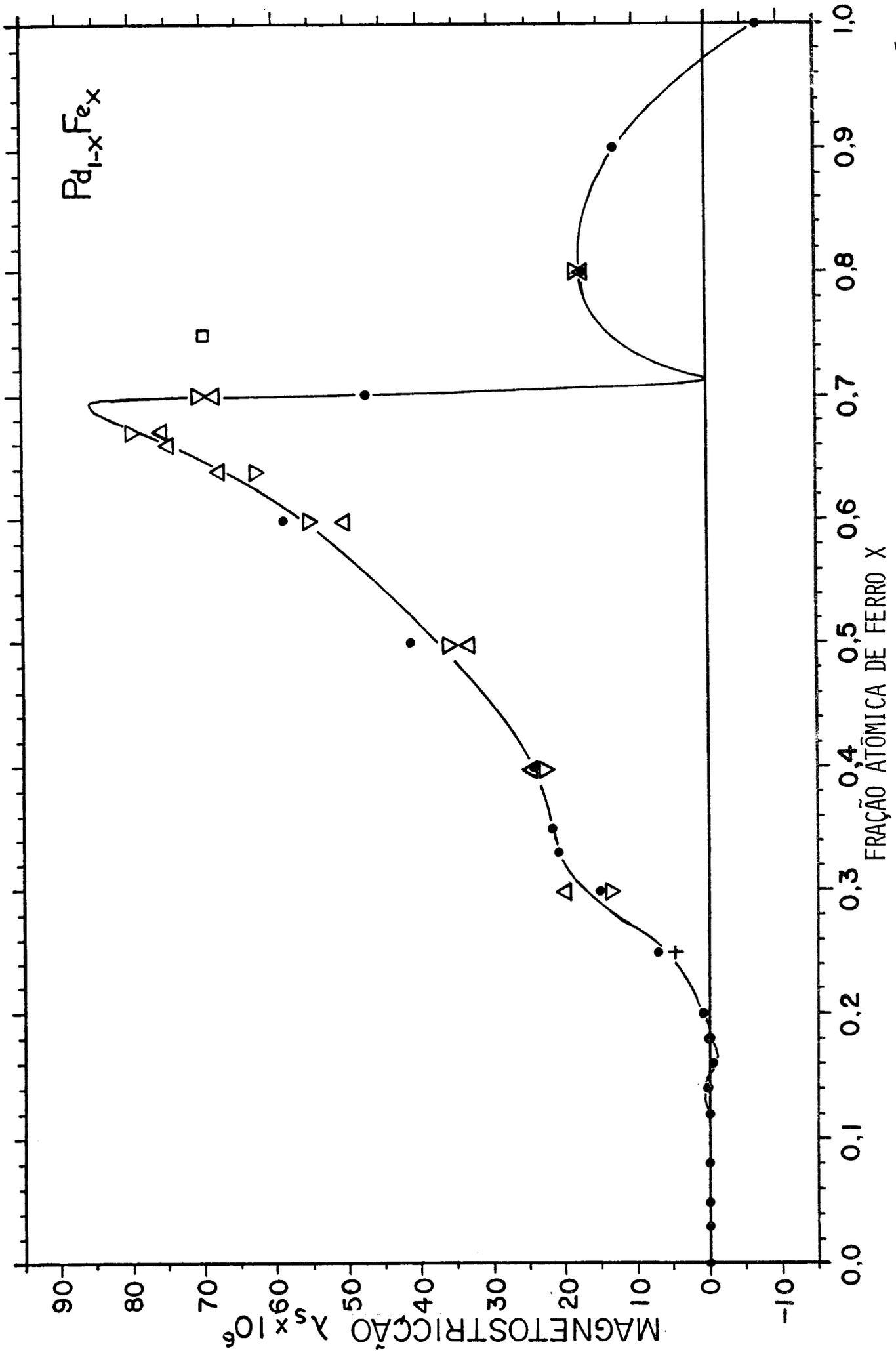


Figura III.22 - Magnetostricção de saturação à temperatura ambiente para o sistema Pd-Fe no estado de resfriamento rápido; o - nossas medidas; + - Ref. 72; □ - Ref. 72; ∇ - Ref. 70; Δ - Ref. 71.

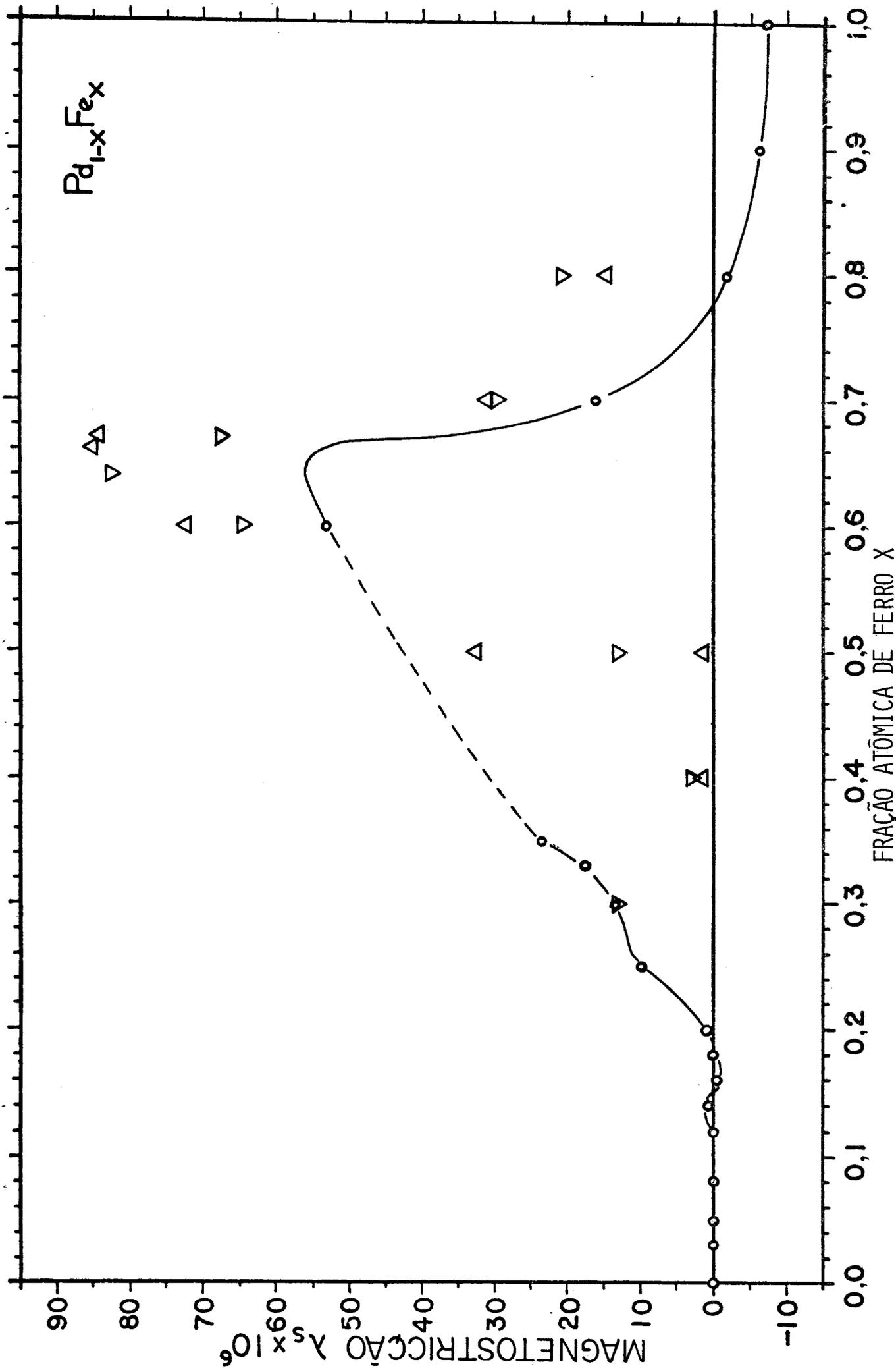


Figura III.23 - Magnetostricção de saturação à temperatura ambiente para o sistema Pd-Fe no estado de recozimento;
 o - nossos resultados; ∇ - Ref. 70; Δ - Ref. 71.

Apenas dois pontos à baixa temperatura existiam na literatura. Estes são mostrados na Fig. III.21, e são de Fawcett et al⁽⁷³⁾. Veja a Fig. 1 do artigo deles. A concordância com a nossa medida na amostra de 3% at. Fe é muito boa.

IV - ANÁLISE DOS DADOS

IV.a - Trocas de Sinal de λ_s nas Ligas de Pd-Fe

Com o conhecimento dos dados de magnetização de spin (Eqs. (III.1) e (III.2)) usamos agora as Eqs. (I.5), (I.6) e (I.7) para prever as trocas de sinal da magnetização λ_s^\uparrow e λ_s^\downarrow como função da composição. A partir disto, compararemos esta predição aos dados experimentais do capítulo III.

Com a correção linear para transferência de elétrons d para a banda s, descrita pelas equações (III.3) e (I.4), temos:

$$n_e = 9,49 + Z C_{Fe} \quad (C_{Fe} \geq 0,2) \quad (IV.1)$$

$$n_e = (9,64 - 0,79 C_{Fe}) + Z C_{Fe} \quad (C_{Fe} \leq 0,2) \quad (IV.2)$$

Agora, com $Z = -2$ no Pd-Fe, obtemos das equações (I.3), (III.1) e (IV.1):

$$n_e^\uparrow = \frac{1}{2} (9,64 + 2,643 C_{Fe}^{2/3} - 2,79 C_{Fe}) \quad (C_{Fe} \leq 0,2) \quad (IV.3)$$

$$n_e^\downarrow = \frac{1}{2} (9,64 - 2,643 C_{Fe}^{2/3} - 2,79 C_{Fe})$$

porque estas ligas não seguem a curva de Slater-Pauling para este intervalo de composições. Para as composições onde a curva de Slater-Pauling é seguida, as equações (I.1) e (III.3) dão:

$$n_e^\downarrow = 4,49 - Z C_{Fe} \quad (C_{Fe} > 0,2) \quad (IV.4)$$

Agora, estamos prontos para calcular as concentrações nas quais as magnetostricções λ_S^\uparrow e λ_S^\downarrow , contribuídas pelas bandas de spin para cima e spin para baixo, devem mudar de sinal.

Estas são as composições onde E_F se encontra nos pontos especiais discutidos nas seções I.a, b e c.

Para a banda de spin para cima, o primeiro ponto é T^\uparrow (Fig. IV.1a). Portanto as equações (I.5) e (IV.3) dão:

$$5(1 - C_{Fe}) = \frac{1}{2} (9,64 + 2,643 C_{Fe}^{2/3} - 2,79 C_{Fe})$$

Se resolvermos isto numericamente, achamos a composição $C_{Fe} = 0,0215$.

A próxima troca de sinal de λ_S^\uparrow é esperada que aconteça quando E_F cruza o meio da banda de spin para cima (Fig.IV.1b). Das equações (I.7) e (I.8) obtemos:

$$5(1 - C_{Fe}) + 2,5 C_{Fe} = \frac{1}{2} (9,64 + 2,643 C_{Fe}^{2/3} - 2,79 C_{Fe})$$

que dá $C_{Fe} = 0,0574$.

A última troca de sinal relacionada com λ_S^\uparrow é aquela onde a banda de spin para cima está cheia, isto é, $n_e^\uparrow = 5$. Isto ocorre em $C_{Fe} = 0,2$ da equação (IV.3).

Usando as equações (IV.3) e (I.6), o nível de Fermi atingirá o ponto T^\downarrow (onde λ_S^\downarrow deverá trocar de sinal), quando

$$5(1 - C_{Fe}) = \frac{1}{2} (9,64 + 2,643 C_{Fe}^{2/3} - 2,79 C_{Fe})$$

isto é, em $C_{Fe} = 0,156$.

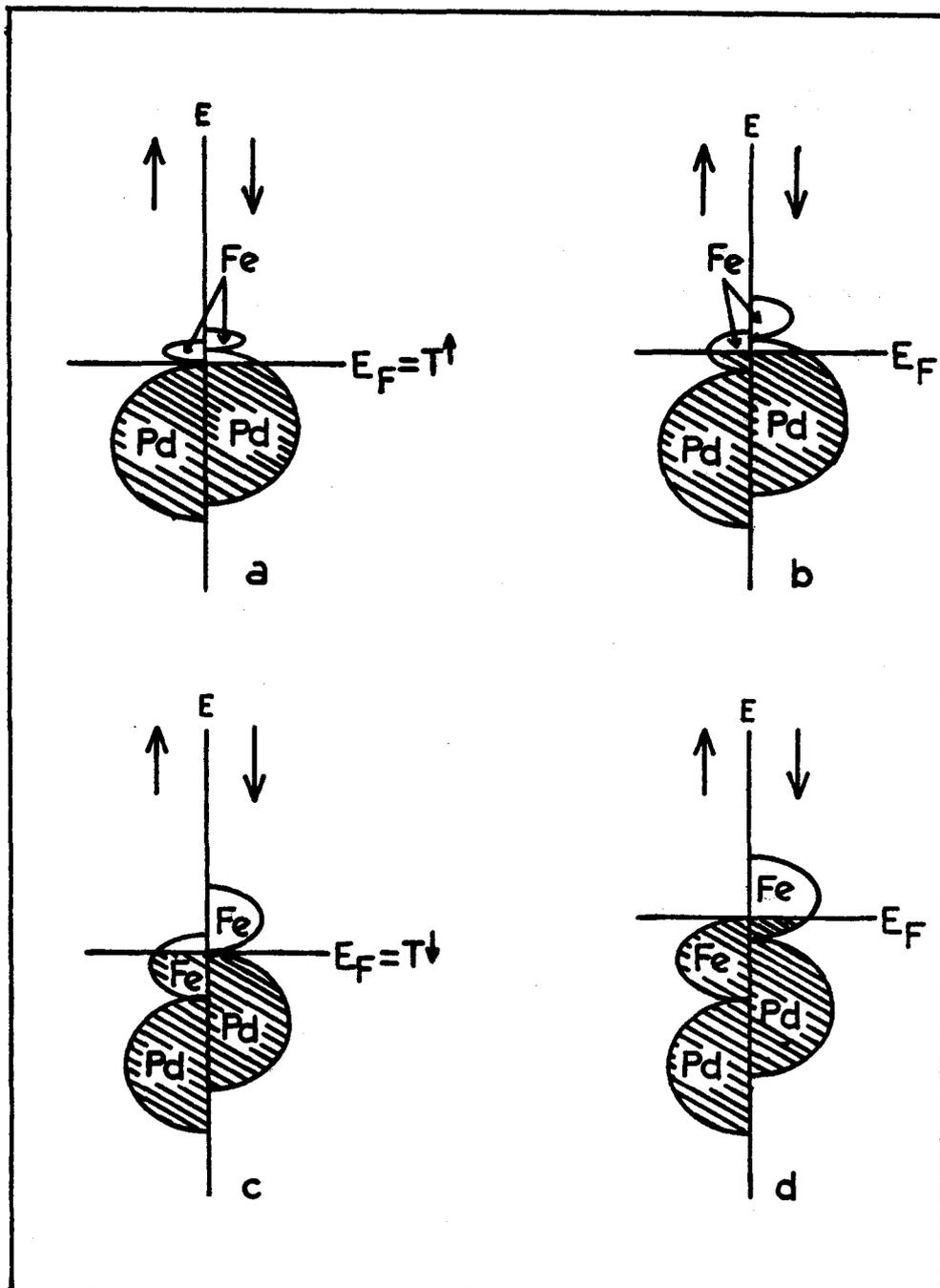


Figura IV.1 - Modelo de bandas separadas para o sistema Pd-Fe para algumas concentrações especiais: a) E_F no ponto T^\uparrow ; b) E_F no meio da banda do Fe^\uparrow ; c) E_F no ponto T^\downarrow ; d) E_F no topo da banda do Fe^\uparrow .

Além de determinar as posições das trocas de sinal, usando a secção I.c, podemos predizer os sinais absolutos de λ_S^\uparrow e λ_S^\downarrow entre estes pontos. Na Fig. IV.2, mostramos o comportamento esquemático de λ_S^\uparrow e λ_S^\downarrow que resulta destas considerações.

Deve ser notado que a magnetização de spin $n_b = n_e^\uparrow - n_e^\downarrow$ para ligas de Pd-Fe pode ser predita por este modelo teórico. A equação (IV.3) dá:

$$n_b = 2,643 C_{Fe}^{2/3} \quad (C_{Fe} \leq 0,2)$$

que é idêntica à equação (III.1). Para ligas que seguem a Slater-Pauling, a equação (IV.4) dá; desde que $n_e^\uparrow = 5$:

$$n_b = 0,518 + 2 C_{Fe} \quad (C_{Fe} > 0,2) \quad (IV.5)$$

Notamos que o coeficiente 2,0 é ligeiramente diferente do coeficiente 2,101 encontrado na equação (III.2) que resultou do ajuste aos dados experimentais. Esta diferença de 5% entre a teoria e os dados experimentais é provavelmente aceitável. A Fig. IV.3 apresenta a curva resultante, obtida das equações (III.1) e (IV.5).

Calculando-se $\lambda_S = \lambda_S^\uparrow + \lambda_S^\downarrow$ da figura IV.2, se poderia obter uma curva teórica qualitativa que em muito se assemelha aos dados de magnetostricção mostrados nas figuras III.16 até III.20.

Se uma banda de forma assimétrica fosse usada^(10,12), tal que o "meio" da banda, definido como o ponto de maior densidade de estados, seja deslocado em direção ao topo da banda (veja Fi

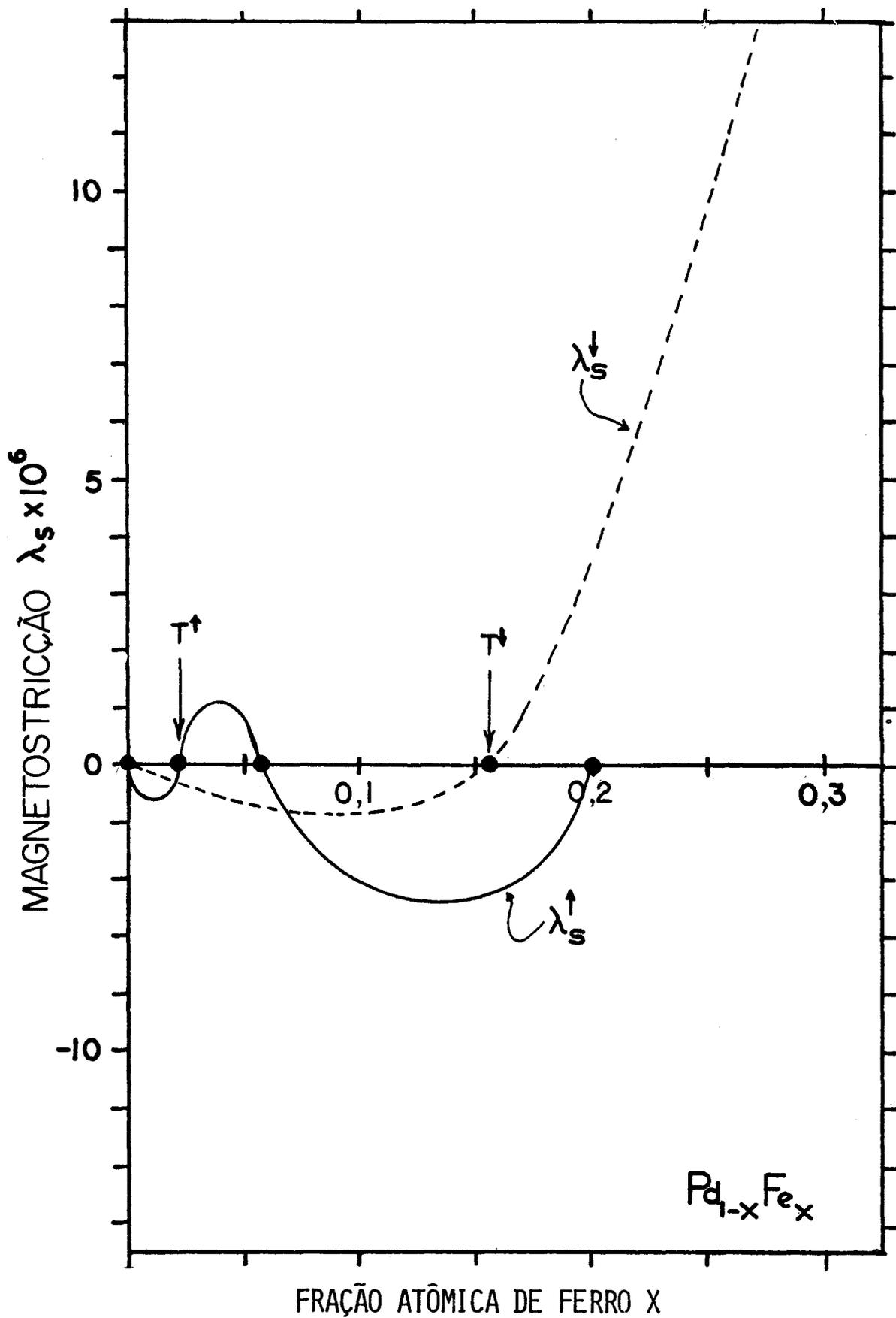


Figura IV.2 - Comportamento esquemático da magnetostricção λ_s^\uparrow e λ_s^\downarrow como pre-
dito pelo modelo de bandas separadas. A magnetostricção total
é $\lambda_s^\uparrow + \lambda_s^\downarrow$.

gura I.1), poderíamos, provavelmente, melhorar a concordância entre a troca de sinal associada com este ponto e a troca experimental, em $C_{Fe} \cong 12\%$ at Fe.

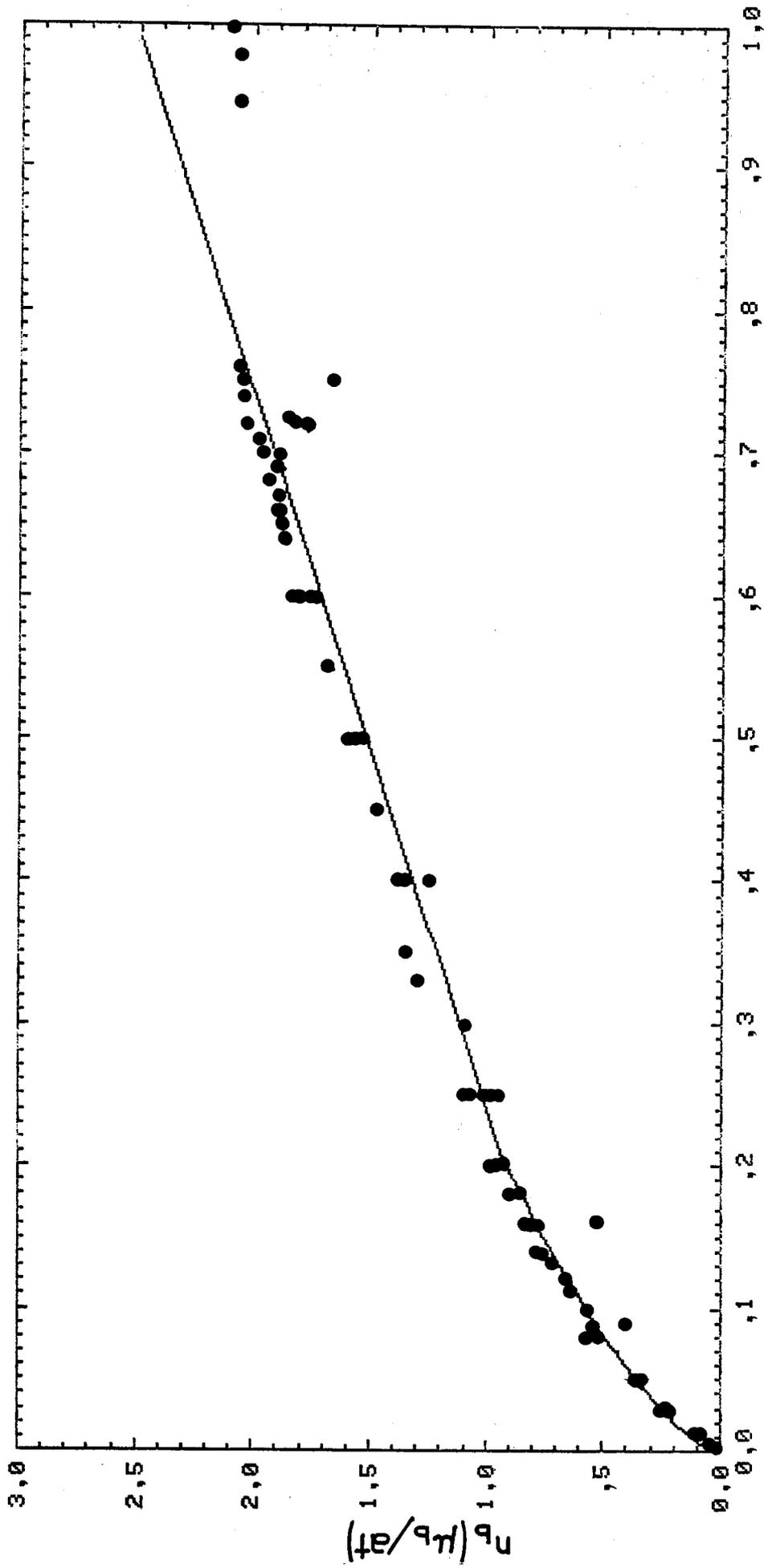
A posição exata das trocas de sinal serão determinadas pelas magnitudes de λ_S^\uparrow e λ_S^\downarrow , que, nesta altura, não são conhecidas. Mas, é surpreendente que um modelo tão simples pode reproduzir qualitativamente a forma geral da magnetostricção experimental, para o intervalo de estrutura fcc do sistema Pd-Fe.

IV.b - Aplicação da Teoria de Bandas

Nesta secção, computamos valores numéricos para λ_S a partir da teoria de bandas do capítulo II. Estes valores foram ajustados aos dados experimentais. Utilizando os mesmos valores de parâmetros ajustados, o efeito Hall anômalo γ_{HS} e o coeficiente de calor específico γ , foram calculados e comparados aos dados experimentais. Em conjunto com λ_S , eles nos proporcionaram informação suficiente para decidir qual conjunto de valores de parâmetros era mais apropriado para o sistema Pd-Fe.

IV.b.1 - Modelo da Densidade de Estados, Parâmetros e Método Computacional

As densidades de estados usadas nos cálculos computacionais foram escritas como:



FRAÇÃO ATÔMICA DE FERRO X

Figura IV.3 - Os pontos cheios representam dados de magnetização de spin $\bar{\alpha} \approx 0$ K. A curva sôlida representa as equações (III.1) e (III.5).

$$n_o^{Fe\uparrow}(E) = \frac{2,5}{w_{Fe}} C_{Fe}^{1/2} \left[1 - \left(\frac{2(E-\Delta-\Delta_1)}{C_{Fe}^{1/2} w_{Fe}} \right)^2 \right]; \quad (|E-\Delta-\Delta_1| < \frac{1}{2} C_{Fe}^{1/2} w_{Fe})$$

$$n_o^{Fe\uparrow}(E) = 0 \quad (|E-\Delta-\Delta_1| \geq \frac{1}{2} C_{Fe}^{1/2} w_{Fe})$$

$$n_o^{Pd\uparrow}(E) = \frac{2,5}{w_{Pd}} C_{Pd}^{1/2} \left[1 - \left(\frac{2(E-\Delta_1)}{C_{Pd}^{1/2} w_{Pd}} \right)^2 \right]; \quad (|E-\Delta_1| < \frac{1}{2} C_{Pd}^{1/2} w_{Pd})$$

$$n_o^{Pd\uparrow}(E) = 0 \quad (|E-\Delta_1| \geq \frac{1}{2} C_{Pd}^{1/2} w_{Pd})$$

(IV.6)

$$n_o^{Fe\downarrow}(E) = \frac{2,5}{w_{Fe}} C_{Fe}^{1/2} \left[1 - \left(\frac{2(E-\Delta)}{C_{Fe}^{1/2} w_{Fe}} \right)^2 \right]; \quad (|E-\Delta| < \frac{1}{2} C_{Fe}^{1/2} w_{Fe})$$

$$n_o^{Fe\downarrow}(E) = 0 \quad (|E-\Delta| \geq \frac{1}{2} C_{Fe}^{1/2} w_{Fe})$$

$$n_o^{Pd\downarrow}(E) = \frac{2,5}{w_{Pd}} C_{Pd}^{1/2} \left[1 - \left(\frac{2E}{C_{Pd}^{1/2} w_{Pd}} \right)^2 \right]; \quad (|E| < \frac{1}{2} C_{Pd}^{1/2} w_{Pd})$$

$$n_o^{Pd\downarrow}(E) = 0 \quad (|E| \geq \frac{1}{2} C_{Pd}^{1/2} w_{Pd})$$

onde Δ é a separação entre os centros das bandas de Pd e Fe, Δ_1 é o parâmetro de polarização de spin, e a energia e w_{Fe} e w_{Pd} são as larguras de banda dos metais puros. A Fig. IV.4 mostra o modelo de densidade de estados para um caso representativo.

As larguras de banda de cada banda de ferro (paládio), são, no modelo, tomadas como sendo proporcionais a $C_{Fe}^{1/2}$ ($C_{Pd}^{1/2}$)⁵.

Deve ser notado que estas densidades de estados se referem a cada uma das simetrias t_{2g} separadamente, e foram renormalizadas para compensar a exclusão dos estados e_g , tal que o número total de elétrons na banda d seja igual a 5 elétrons/spin/at..

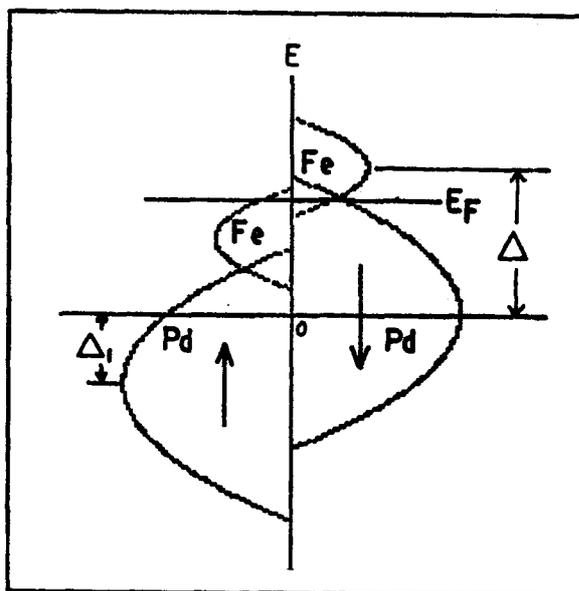


Figura IV.4 - Modelo de bandas separadas para a densidade de estados de ligas de Pd-Fe.

Especificaremos agora os valores dos vários parâmetros (referir às equações (II.14-21) e (IV.6)) usados no programa de computador descrito a seguir.

As larguras de banda dos metais puros foram obtidos de dados espectrográficos ou de cálculos teóricos encontrados na literatura. Para o paládio encontramos um valor médio de $w_{Pd} = 5,45 \text{ eV}$ ⁽⁷⁴⁻⁷⁷⁾. Para o ferro, $w_{Fe} = 4,87 \text{ eV}$ ⁽⁷⁸⁻⁸¹⁾. Deve ser salientado que estas são as larguras de banda tiradas entre os extremos da banda em vez do valor à meio máximo.

Para os parâmetros de spin orbita ξ^0 e ξ^1 nos sítios do ferro e do paládio, respectivamente, nós usamos os valores atômicos dados na ref. 22, que são: $\xi^0 = 0,04848 \text{ eV}$ e $\xi^1 = 0,175 \text{ eV}$.

Utilizamos a curva experimental do modelo de Young Y como função da concentração obtida por Fukamichi e colaboradores⁽⁷⁰⁾ (Apêndice F). A dependência na concentração da razão de

Poisson ν não foi encontrada na literatura; assim usamos um valor fixo de 1/3, próximo aos valores medidos de vários metais.

O volume como função da concentração (Apêndice G) foi obtido da curva experimental para o parâmetro de rede⁽³⁹⁾.

Agora, descreveremos o método computacional. Para cada concentração (1,2,3.....99% at Fe), calculamos os valores do número de elétrons para cima e para baixo (n_e^\uparrow e n_e^\downarrow) com o auxílio das formulas (IV.1,2,3 e 4). Usando, então, as equações (IV.6) e

$$n_e^\downarrow = \int_{-\infty}^{E_F} (n_o^{\text{Fe}\downarrow} + n_o^{\text{Pd}\downarrow}) dE$$

calculamos a posição do nível de Fermi na banda de spin para baixo. Uma vez conhecido E_F , estávamos em condição de calcular o parâmetro Δ_1 , com ajuda das equações (IV.6) e da expressão

$$n_e^\uparrow = \int_{-\infty}^{E_F} (n_o^{\text{Fe}\uparrow} + n_o^{\text{Pd}\uparrow}) dE$$

O parâmetro Δ_1 descreve a interação de troca, deslocando as posições relativas das bandas de spin para cima e para baixo. Note que, após o preenchimento da banda de spin para cima, a equação acima não dá mais um valor único para Δ_1 . Ao invés disto, determina-se Δ_1 fixando-se arbitrariamente o topo da banda do ferro de spin para cima justamente no nível de Fermi E_F .

Usando as equações (IV.6) para as densidades de estado, as funções de Green (Eq. II.20), que aparecem na formula de λ_s (II.22), foram obtidas analiticamente e calculadas para as várias concentrações de ferro. Na mesma seqüência, as quatro den

sidades de estado (Eqs. IV.6) no nível de Fermi, foram calculadas, seguidas da computação dos coeficientes D, R e F (Equações (II.15-17)), com os coeficientes α_{p_d} e α_{F_e} definidos em (II.18) e (II.19). Nas nossas tentativas para ajustar os dados experimentais, também usamos valores constantes para α_{F_e} e α_{p_d} (i.e. não dependentes de C_{F_e}).

Usando todas estas quantidades, finalmente a magnetostricção λ_s (Equação (II.22)) foi calculada. O procedimento descrito acima foi repetido sistematicamente, até que se obtivesse o melhor conjunto de valores dos parâmetros Δ , K (ou α_{F_e} e α_{p_d}) e $V_{x'}^1 - V_{y'}^1$.

IV.b.2 - Efeito da Superposição das Bandas

Antes de continuar com a apresentação detalhada dos resultados dos cálculos para escolhas específicas de K ou α_{F_e} e α_{p_d} , discutiremos alguns resultados e tendências que se aplicam a todos os casos discutidos nas próximas seções.

Na Fig. IV.5, mostramos como a curva de magnetostricção predita (Eq. (II.22)) responde à variação do parâmetro Δ (separação entre as bandas dos componentes, definida pelas equações (IV.6)). O parâmetro K (ou α_{F_e} e α_{p_d}) é tomado igual a zero, e $V_{x'}^1 - V_{y'}^1 = 1,2$ eV. Se olharmos para a troca de sinal que ocorre em torno dos 20% at. Fe para $\Delta = 2,8$ eV, o efeito mais interessante é o grande deslocamento daquele ponto na direção de concentrações de ferro mais alta à medida que Δ é reduzida. Este deslocamento surge do aumento da superposição destas bandas. Quando esta superposição se torna excessiva, o modelo de bandas

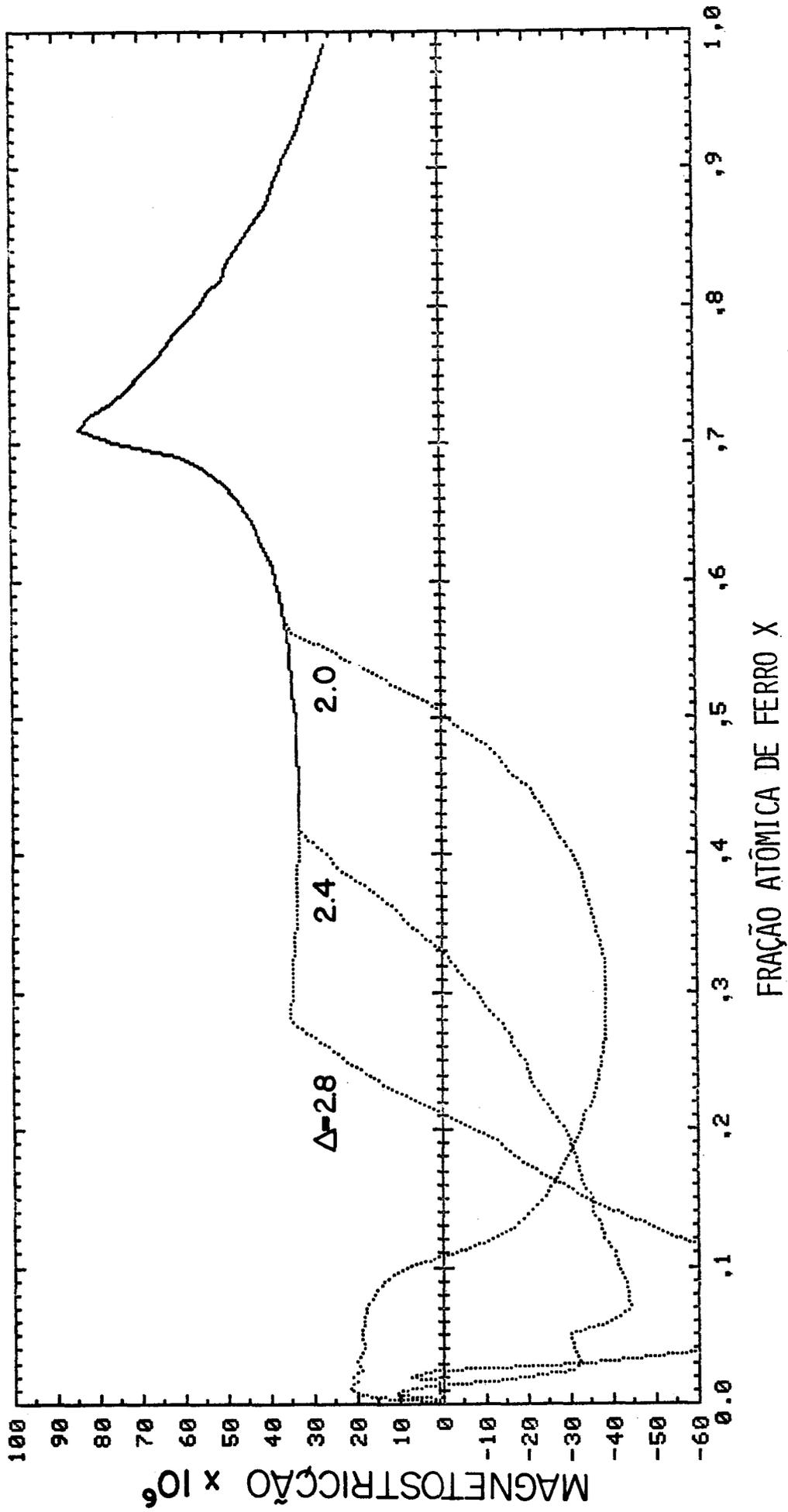


Figura IV.5 - Dependência teórica de λ_S no parâmetro Δ (em eV), como função da concentração de ferro.

Aqui $K = \alpha_{Pd} = \alpha_{Fe} = 0$ e $V_x^I = -V_y^I = 1,2$ eV.

separadas não tem mais validade.

IV.b.3 - CASO I: α_{Fe} e α_{Pd} Funções da Composição

IV.b.3.1 - Magnetostricção e Densidade de Estados

Agora, consideramos o caso onde α_{Fe} e α_{Pd} são funções da concentração de acordo com as formulas (II.18) e (II.19).

Na Fig. IV.6 mostramos o efeito em λ_s da variação de K (α_{Fe} , α_{Pd}), mantendo os outros parâmetros fixos nos valores $\Delta = 2,6$ eV, V_x^1 , $-V_y^1$, = 1,2 eV. Após variar os parâmetros K extensivamente, concluímos que $K = 1,5$ dá o melhor ajuste aos dados de λ_s . Esta curva de λ_s é mostrada na Fig. IV.7, junto com nossos dados.

A curva teórica apresenta o mesmo número de trocas de sinal que a experimental e a ordem de grandeza relativa entre os λ_s nas várias regiões de composição está correta. Note, entretanto, que nossa teoria se aplica à região cfc apenas ($C_{Fe} < 0.7$).

A densidade de estados para cada banda (n_o^{inx}) correspondendo à este conjunto de valores de parâmetros, é mostrada na Fig. IV.8, para várias concentrações de ferro.

IV.b.3.2 - Coeficiente de Calor Específico

Os mesmos parâmetros foram utilizados para calcular o coeficiente de calor específico γ por mole de átomos, por meio da formula⁽⁵⁾:

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 K_B^2 N(E_F) n_{av} (1 + \lambda)$$

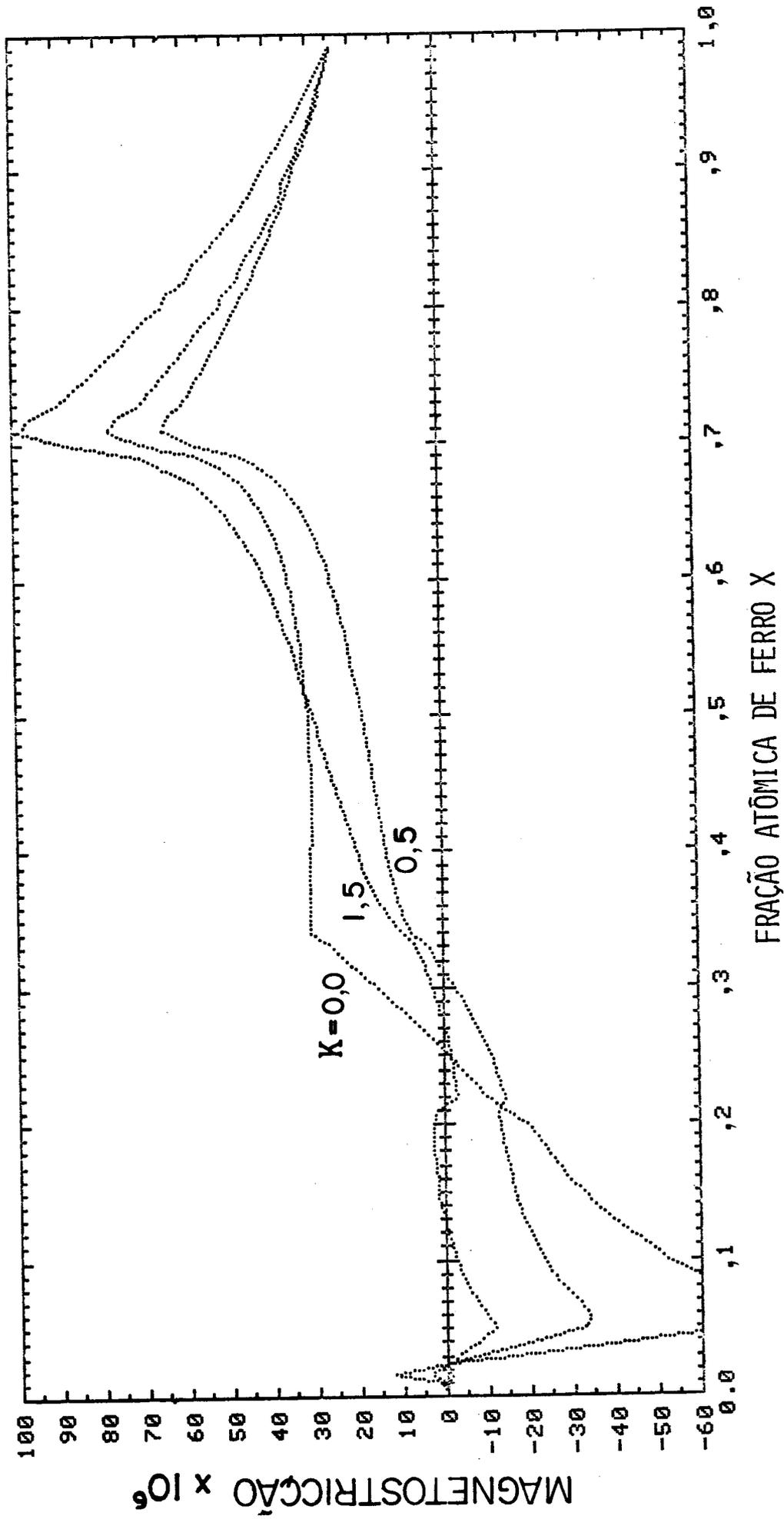


Figura IV.6 - Dependência teórica de λ_s no parâmetro K , como função da concentração de ferro para $\Delta = 2,6$ eV, $V_{x'}^I - V_{y'}^I = 1,2$ eV.

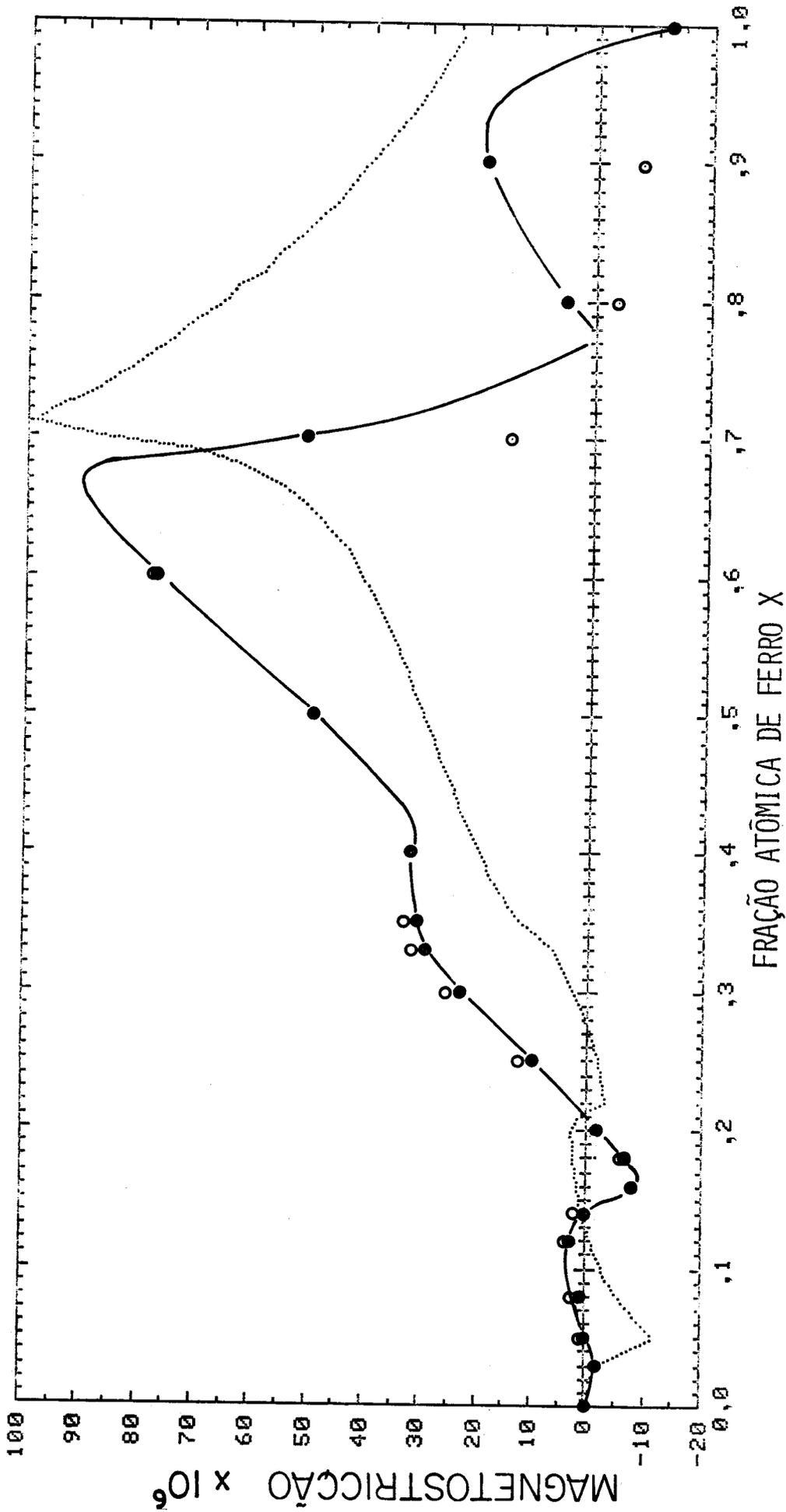


Figura IV.7 - Curva predita para a magnetostrição λ_s (linha pontilhada), obtida usando os valores de parâmetros: $\Delta = 2,6$ eV, $V_x^1 = V_y^1 = 1,2$ eV, $K = 1,5$. Curva experimental (curva e pontos sólidos) apresentados para comparação (● - amostras com resfriamento rápido; ○ - amostras recozidas).

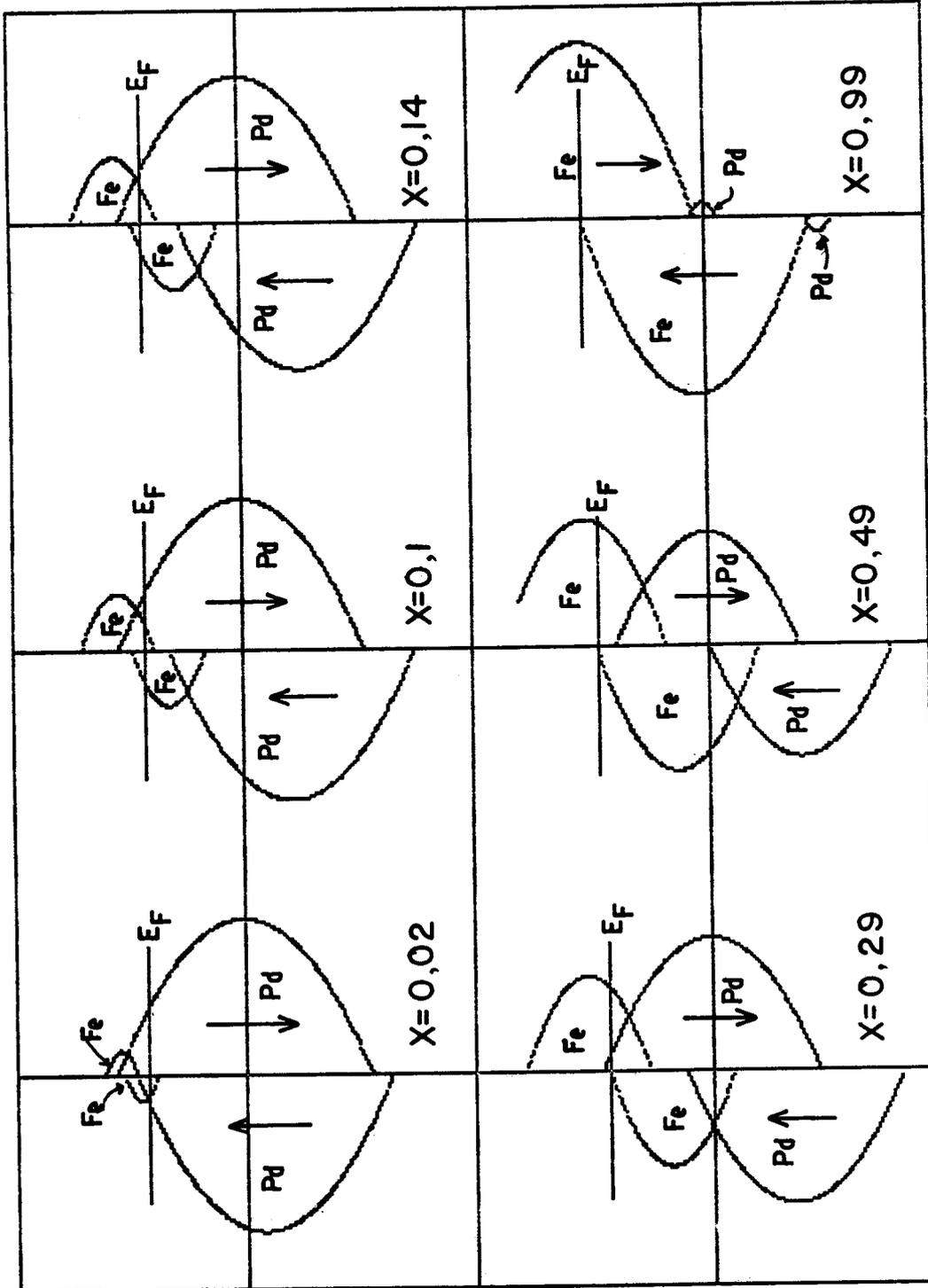


Figura IV.8 - Densidade de estados não perturbada, para algumas concentrações de ferro, no sistema Pd-Fe para $\Delta = 2,6$ eV. Eixo vertical: energia; eixo horizontal: n_0^{inx} .

onde K_B é a constante de Boltzmann, $N(E_F)$ é a densidade de estados total no E_F , que no nosso caso vale:

$$N(E_F) = 3(n_0^{Fe\uparrow}(E_F) + n_0^{Fe\downarrow}(E_F) + n_0^{Pd\uparrow}(E_F) + n_0^{Pd\downarrow}(E_F)) \quad ,$$

n_{av} é o número de Avogadro e λ é uma medida adimensional da importância de efeitos de amplificação do tipo elétron-fonon e elétron-magnon.

A curva resultante está mostrada na Fig. IV.9, juntamente com uns poucos pontos experimentais da literatura⁽⁸²⁻⁹⁰⁾. O ajuste assume o valor $\lambda = 0,5$.

Deve ser salientado que não estamos tentando ajustar os dados experimentais na região de baixa concentração de ferro, porque na região de $C_{Fe} < 0,05$ existem momentos gigantes⁽⁹⁵⁾ que produzem um aumento extraordinário nos valores experimentais de γ .

IV.b.3.3 - Condutividade Hall Anômala

Como discutido na secção I.d, a condutividade Hall anômala γ_{Hs} é proporcional à parte tipo $L_z S_z$ da interação spin-orbita, mas não é afetada pelo termo de troca de spin, $(L_+ S_- + L_- S_+)$.

Portanto, γ_{Hs} foi calculada usando uma expressão aproximada:

$$\begin{aligned} \gamma_{Hs} = B & \left[\left(n_0^{Fe\uparrow}(E_F) G^{Fe\uparrow}(E_F) - n_0^{Fe\downarrow}(E_F) G^{Fe\downarrow}(E_F) \right) + \right. \\ & \left. + \left(n_0^{Pd\uparrow}(E_F) G^{Pd\uparrow}(E_F) - n_0^{Pd\downarrow}(E_F) G^{Pd\downarrow}(E_F) \right) \right] \quad (IV.8) \end{aligned}$$

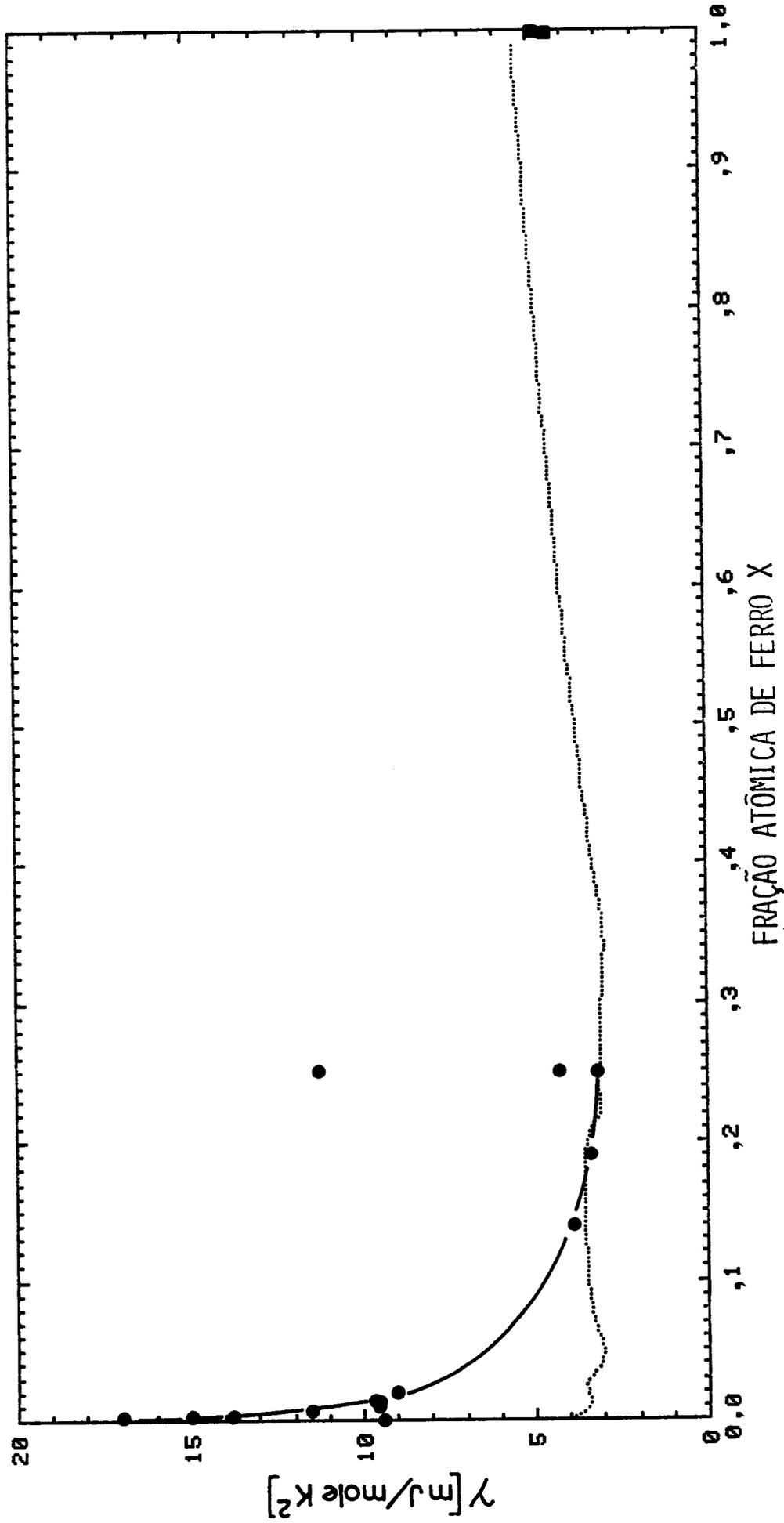


Figura IV.9 - Linha pontilhada: coeficiente de calor específico teórico como função da concentração de ferro, obtido usando os parâmetros: $\Delta = 2,6$ eV, $V_{x'}^I - V_{y'}^I = 1,2$ eV, $K = 1,5$. Círculos sólidos e curva desenhada à mão: dados para amostras de resfriamento rápido das referências 82-89.

onde B é um fator de normalização ajustável. Esta expressão difere da equação (II.22) para λ_s pela ausência dos termos de troca de spin. Usando os mesmos parâmetros encontrados para λ_s , obtivemos a curva da Fig. IV.10, com $B = 100 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Note que a teoria prediz corretamente apenas uma troca de sinal cuja localização concorda bastante bem com os dados experimentais.

Nas Figs. IV.11, 12, 13 e 14 apresentamos as curvas preditas para o nível de Fermi E_F , densidade de estado para cada banda no E_F , funções de Green no E_F , e Δ_1 , respectivamente, como função da concentração de ferro.

IV.b.4 - CASO II: α_{Fe} e α_{Pd} são constantes

Nesta secção apresentaremos os resultados para as mesmas propriedades da secção anterior, com a diferença que os coeficientes α_{Fe} e α_{Pd} são agora considerados independentes da concentração. Dois possíveis conjuntos de valores de parâmetros foram encontrados e que dão um ajuste razoável aos dados de magnetostrição. A computação de γ_{HS} pode determinar no final, quais dos conjuntos de valores é mais apropriado para o sistema Pd-Fe.

IV.b.4.1 - Cálculos com Energia de Separação de 2,3 eV

IV.b.4.1.1 - Magnetostricção e Densidade de Estados

Para uma separação de bandas de $\Delta = 2,3 \text{ eV}$, e para $\alpha_{Fe} = 0,018$, $\alpha_{Pd} = 0,7$ e $V_x^1 - V_y^1 = 1,3 \text{ eV}$, conseguimos encontrar uma

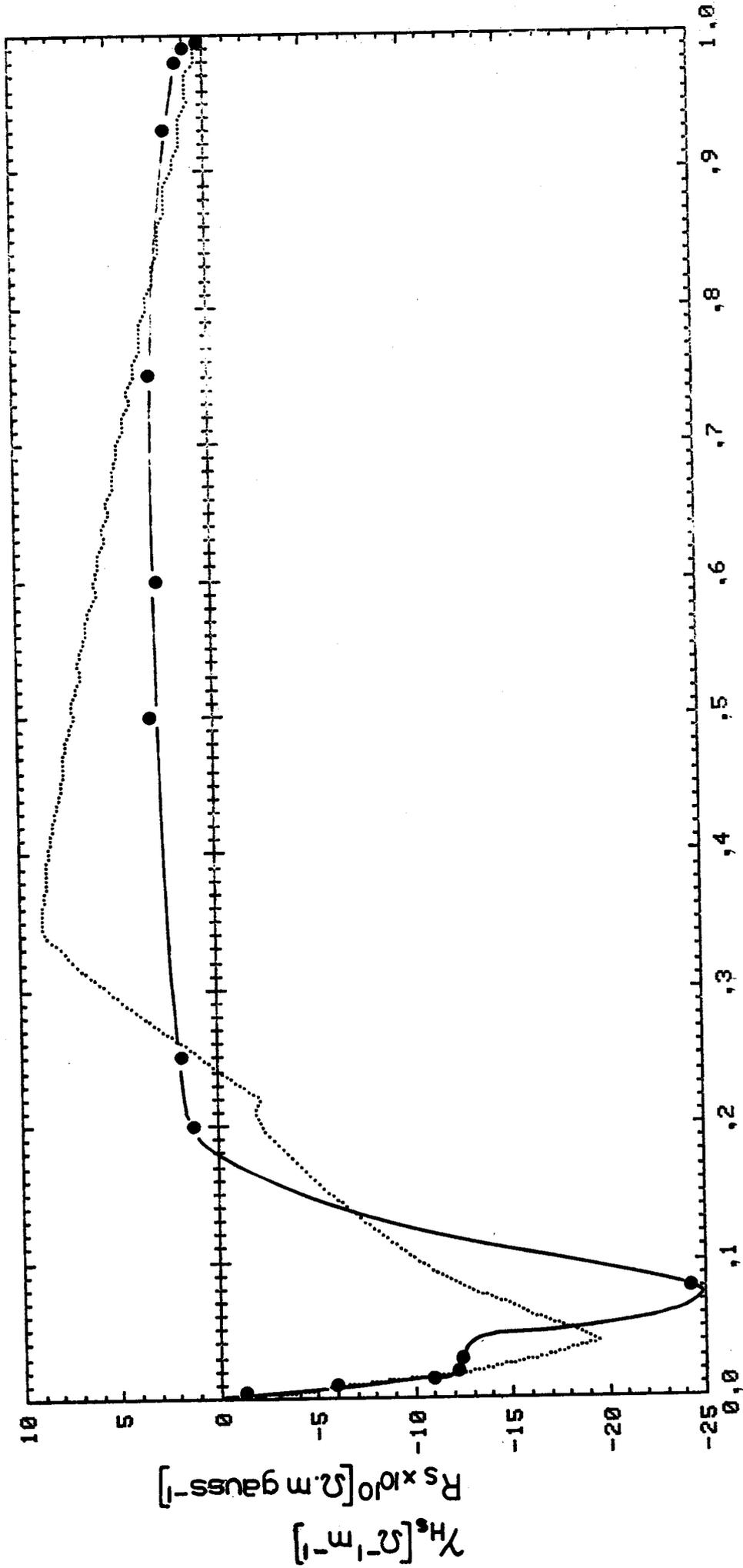


Figura IV.10 - Condutividade Hall γ_{Hs} (linha pontilhada) calculada, para os parâmetros $\Delta = 2,6$ eV, $V_x^I, -V_y^I = 1,2$ eV, $K = 1,5$ e coeficiente Hall anômalo R_S experimental (linha e círculos sólidos), ref. 90. γ_{Hs} é proporcional a R_S .

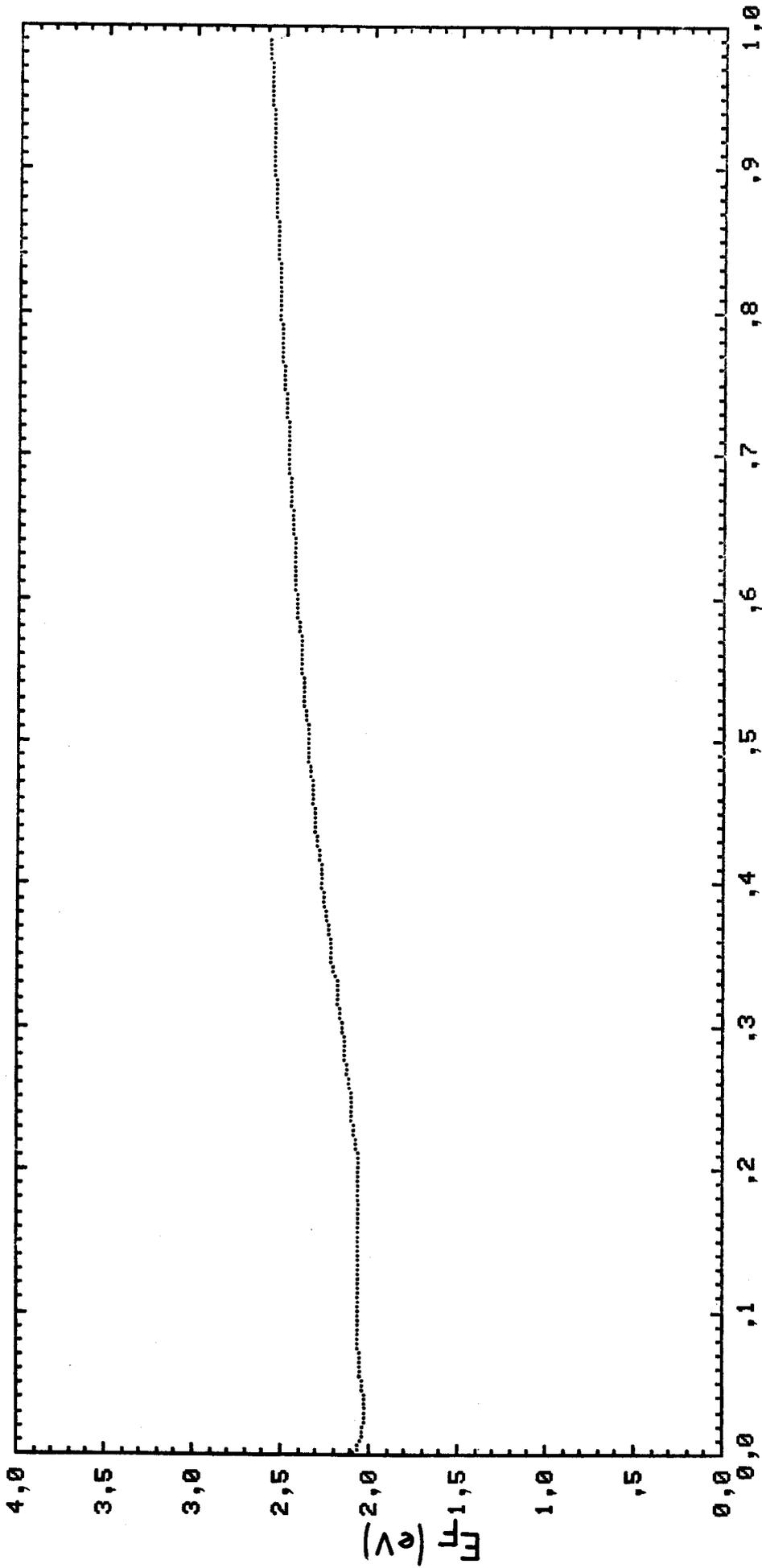


Figura IV.11 - Nível de Fermi teórica como função da concentração do ferro para ligas Pd-Fe, para $\Delta = 2,6$ eV.

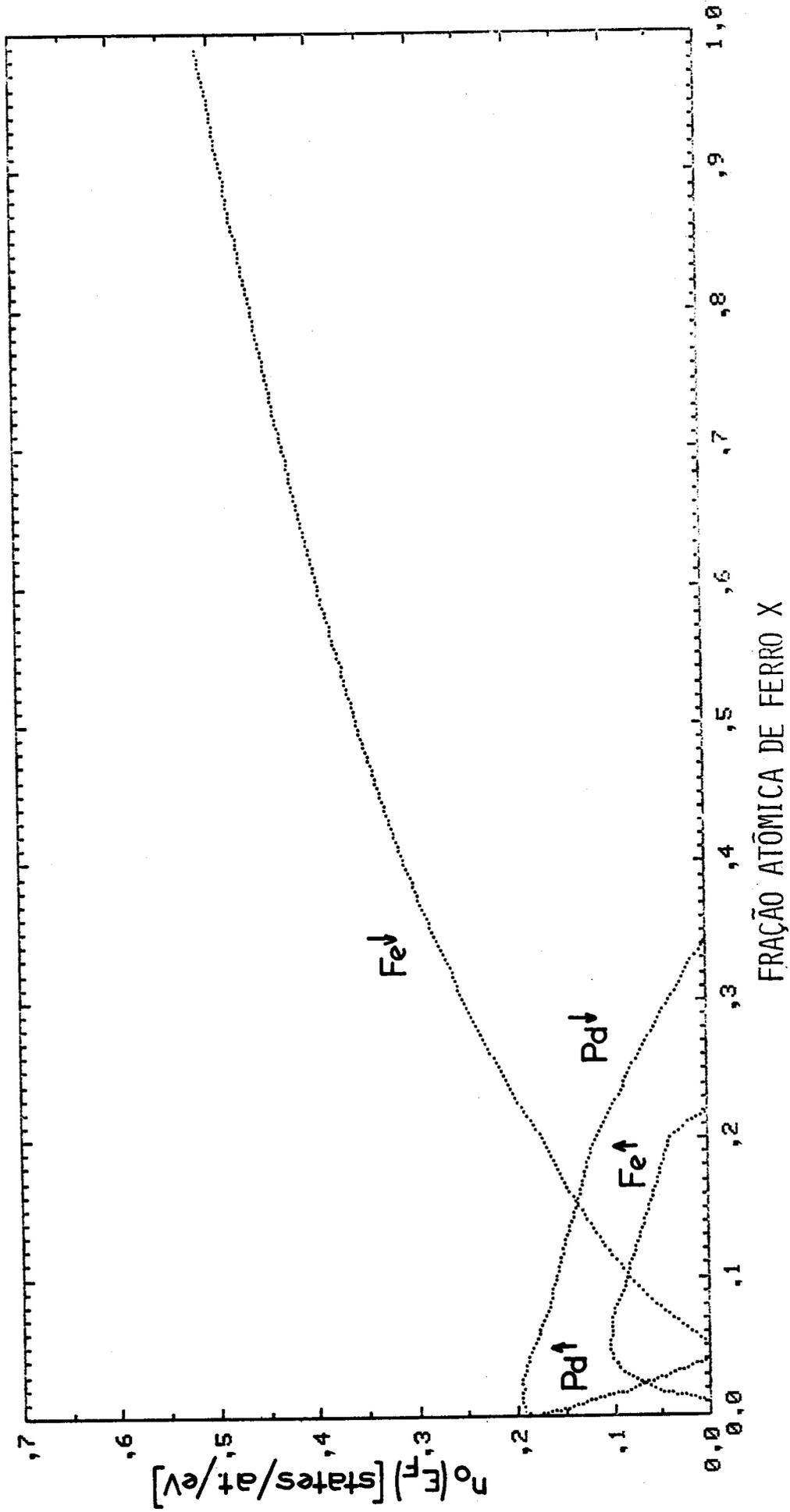


Figura IV.12 - Densidade de estados n_0^{inx} no E_F como função da concentração do ferro, para $\Delta = 2,6$ eV.

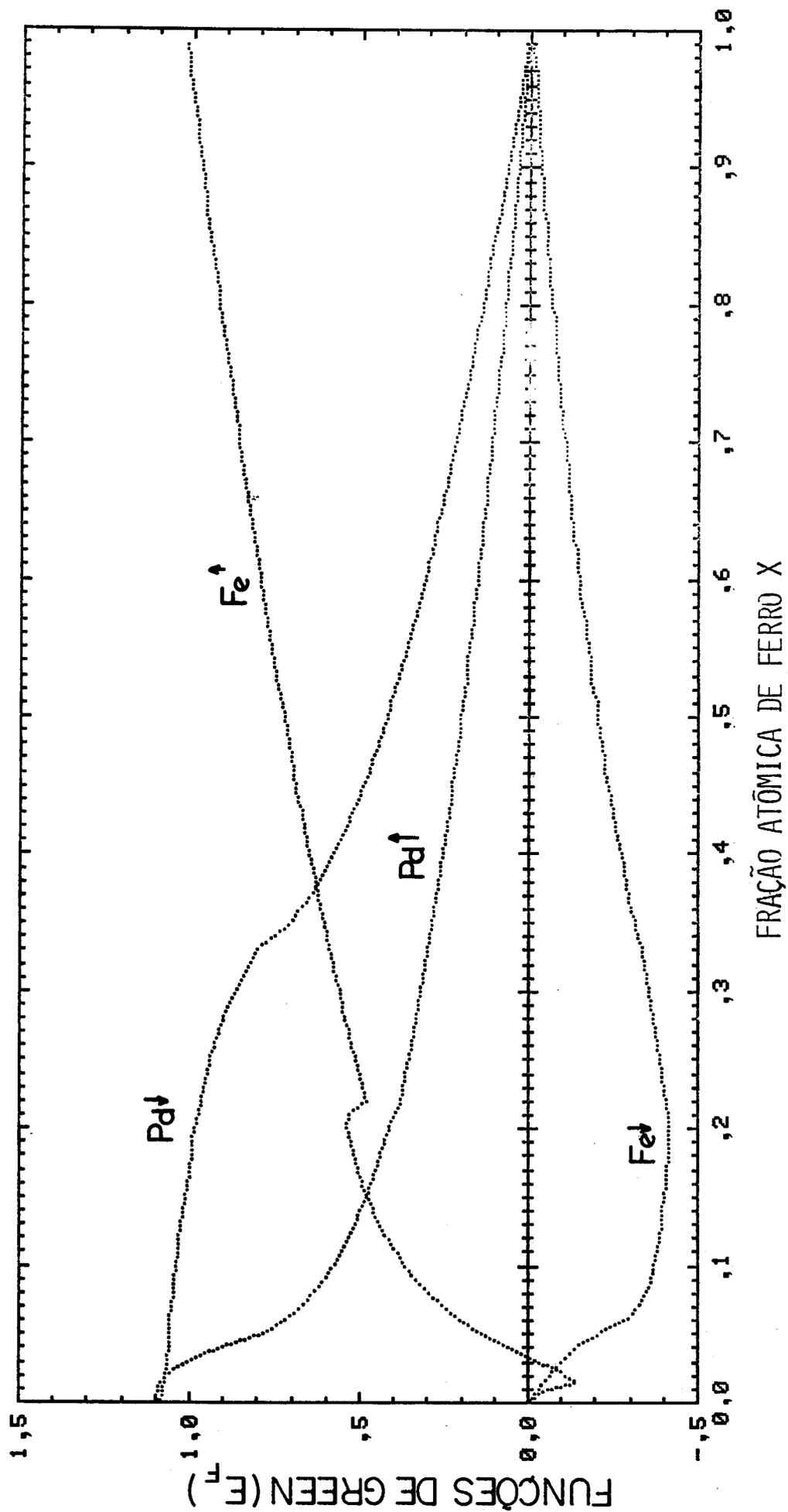
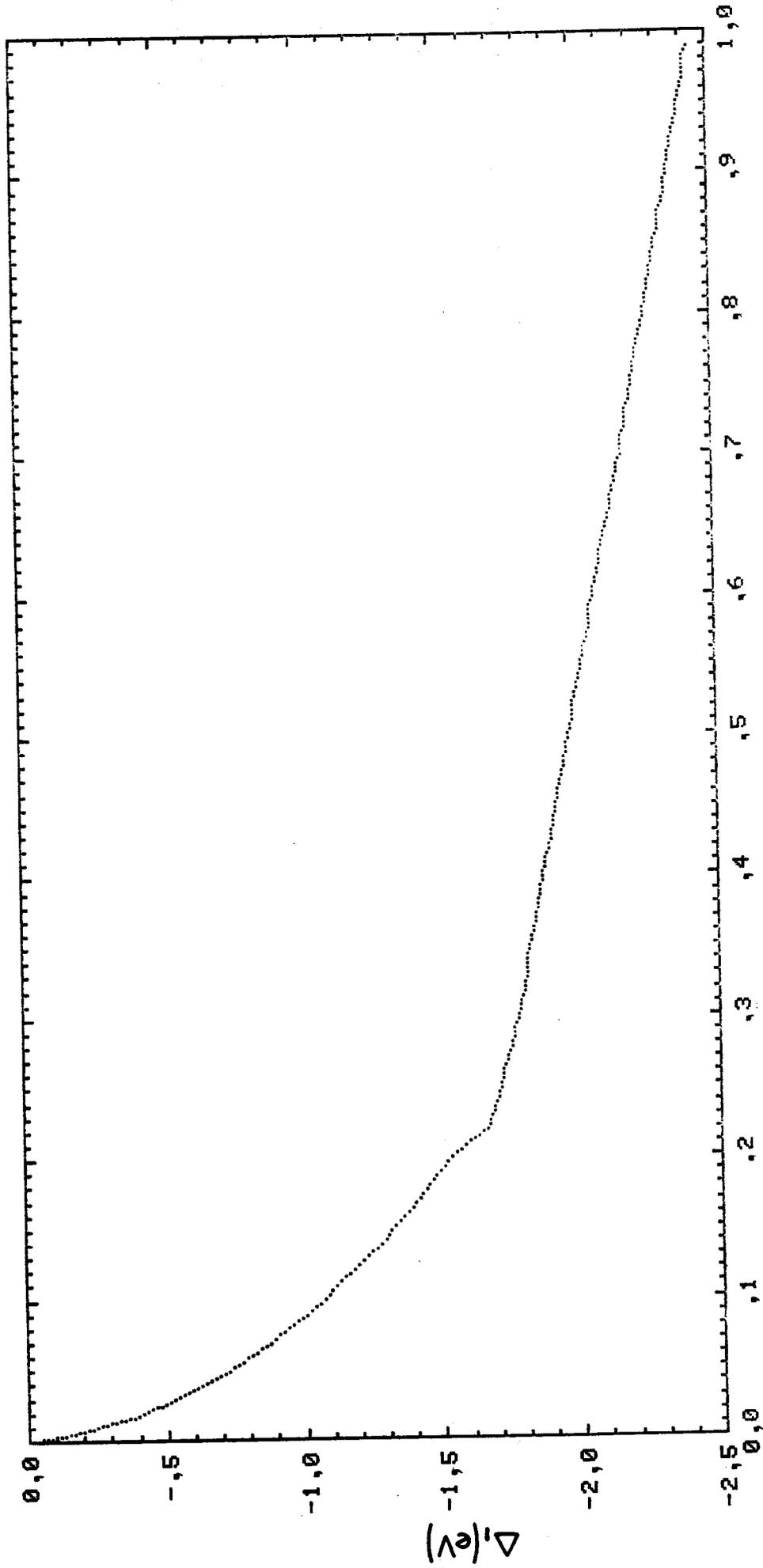


Figura IV.13 - Funções de Green no E_F versus concentração de ferro, para $\Delta = 2,6$ eV.



FRAÇÃO ATÔMICA DE FERRO X

Figura IV.14 - Variação predita de Δ_1 com a concentração de ferro, para $\Delta = 2,6$ eV.

curva teórica que se assemelha aos dados experimentais de λ_s . O resultado do ajuste está mostrado na Fig. IV.15.

Os valores de α_{Fe} e α_{Pd} sugere que os elétrons do "ferro" são altamente localizados e os do "paládio" são altamente itinerantes. O ajuste é tão bom quanto ao caso anterior da secção IV.b.3.1.

As densidades de estado correspondentes para cada banda são mostradas na Fig. IV.16 e demonstra alto grau de superposição entre as bandas de Pd e Fe.

IV.b.4.1.2 - Coeficiente de Calor Específico

A Fig. IV.17 mostra o coeficiente de calor específico predito, que foi obtida assumindo um fator de reforço de $\lambda = 0,2$. Deve-se notar que o mínimo é menos definido do que o ajuste apresentado no caso anterior na secção IV.b.3.2.

IV.b.4.1.3 - Condutividade Hall Anômala

A curva calculada a partir da Eq. (IV.8) e as curvas experimentais, são mostradas na Fig. IV.18. Pode-se notar que a posição da troca de sinal foi afastada da posição da troca de sinal experimental, quando comparada com o caso anterior (Fig. IV.10). Assumimos $B = 100 \Omega^{-1} m^{-1}$, neste caso também.

Nas Figs. IV.19-22, apresentamos as curvas para E_F , densidade de estados no E_F , funções de Green no E_F e o parâmetro Δ , calculados para este caso.

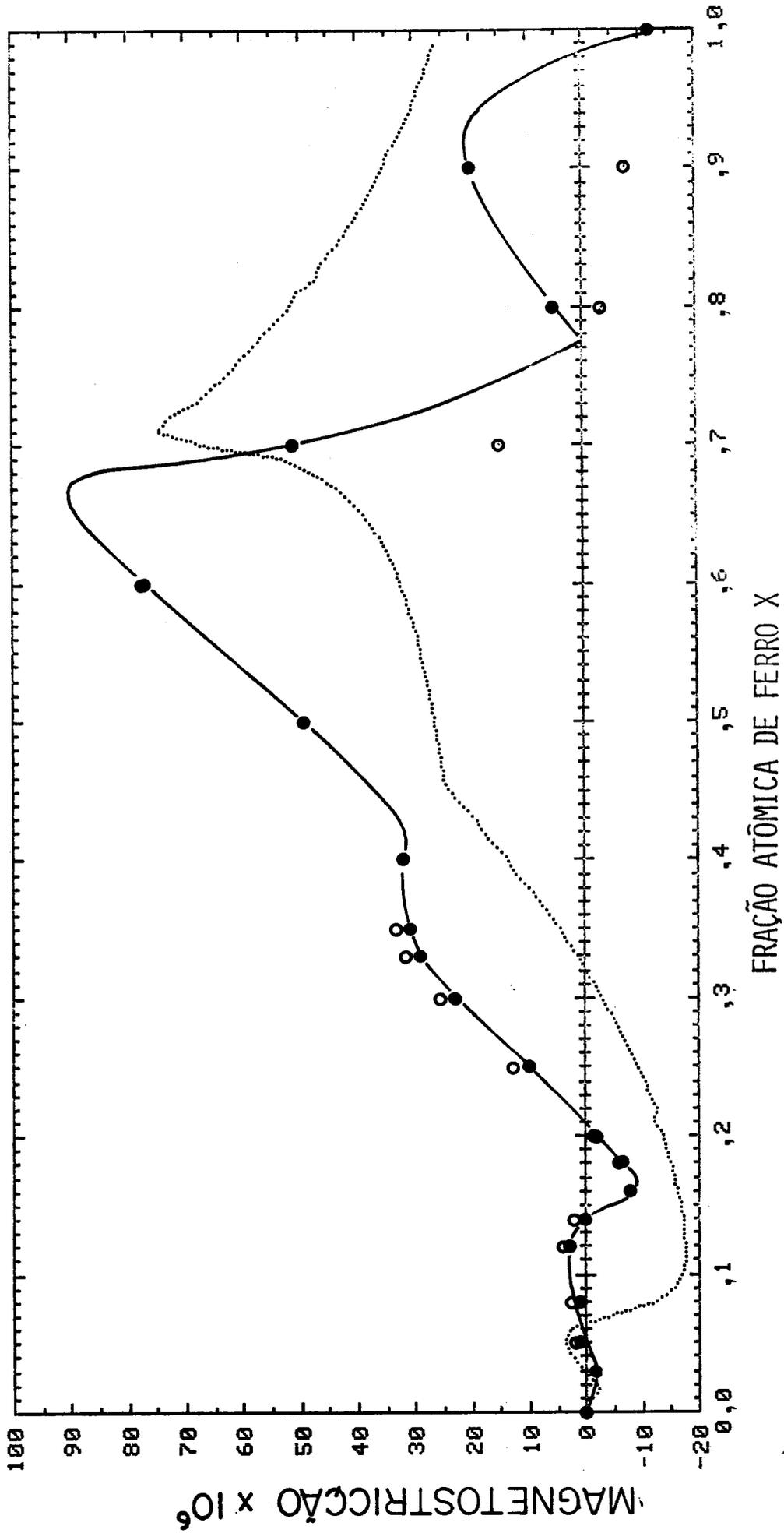


Figura IV.15 - Magnetostricção calculada λ_s (linha pontilhada) obtida para $\Delta = 2,3$ eV, $V_{x_i}^I - V_{y_i}^I = 1,3$ eV e valores constantes de $\alpha_{Fe} = 0,018$ e $\alpha_{pd} = 0,7$. Curva experimental (linha e círculos sólidos) apresentados para comparação (\bullet = amostras resfriadas rapidamente; \circ = amostras recozidas).

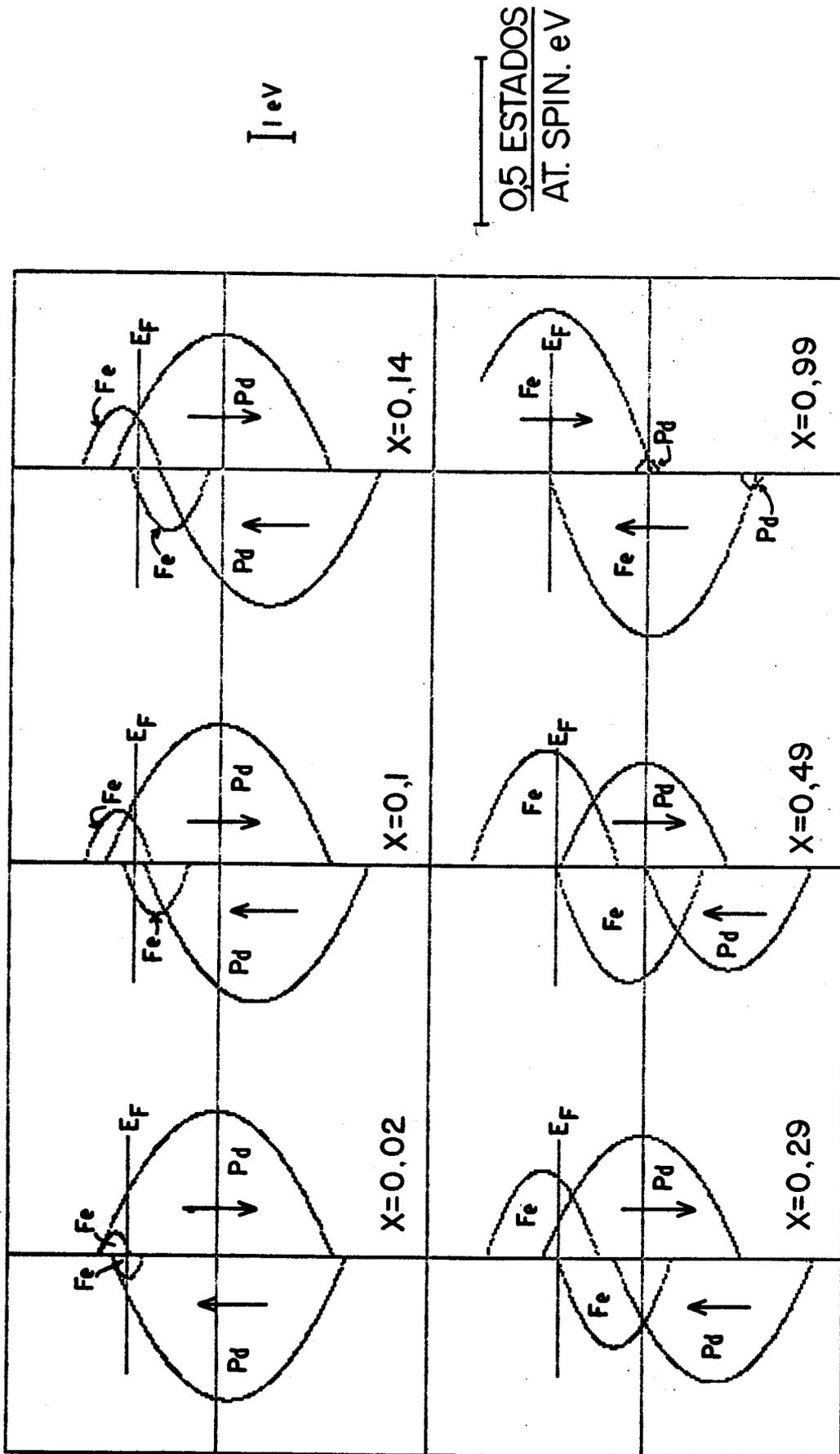
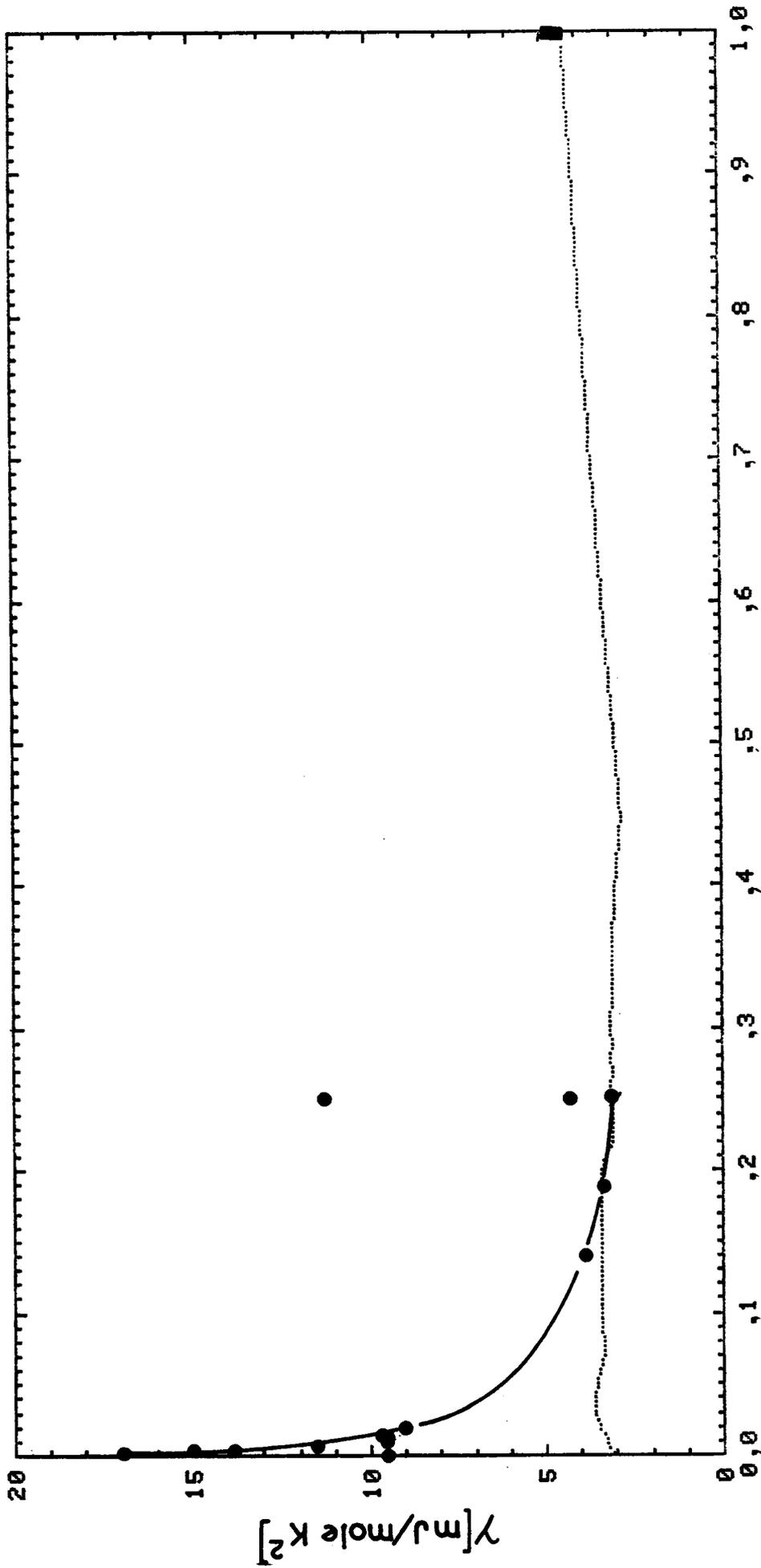


Figura IV.16 - Densidade de estados para algumas concentrações de ferro, no sistema de Pd-Fe, usando $\Delta = 2,3$ eV. Eixo vertical: energia; eixo horizontal: $n_0^{i\uparrow X}$.



FRAÇÃO ATÔMICA DE FERRO X

Figura IV.17 - Linhas pontilhadas: coeficiente de calor específico calculado como função da concentração de ferro, como obtido para os parâmetros: $\Delta = 2,3$ eV, $V_{X'}^I - V_{Y'}^I = 1,3$ eV e valores constantes de $\alpha_{Fe} = 0,018$ e $\alpha_{Pd} = 0,7$. Os círculos e a curva desenhada à mão passando por eles são dados para amostras resfriadas rapidamente das referências 82-89.

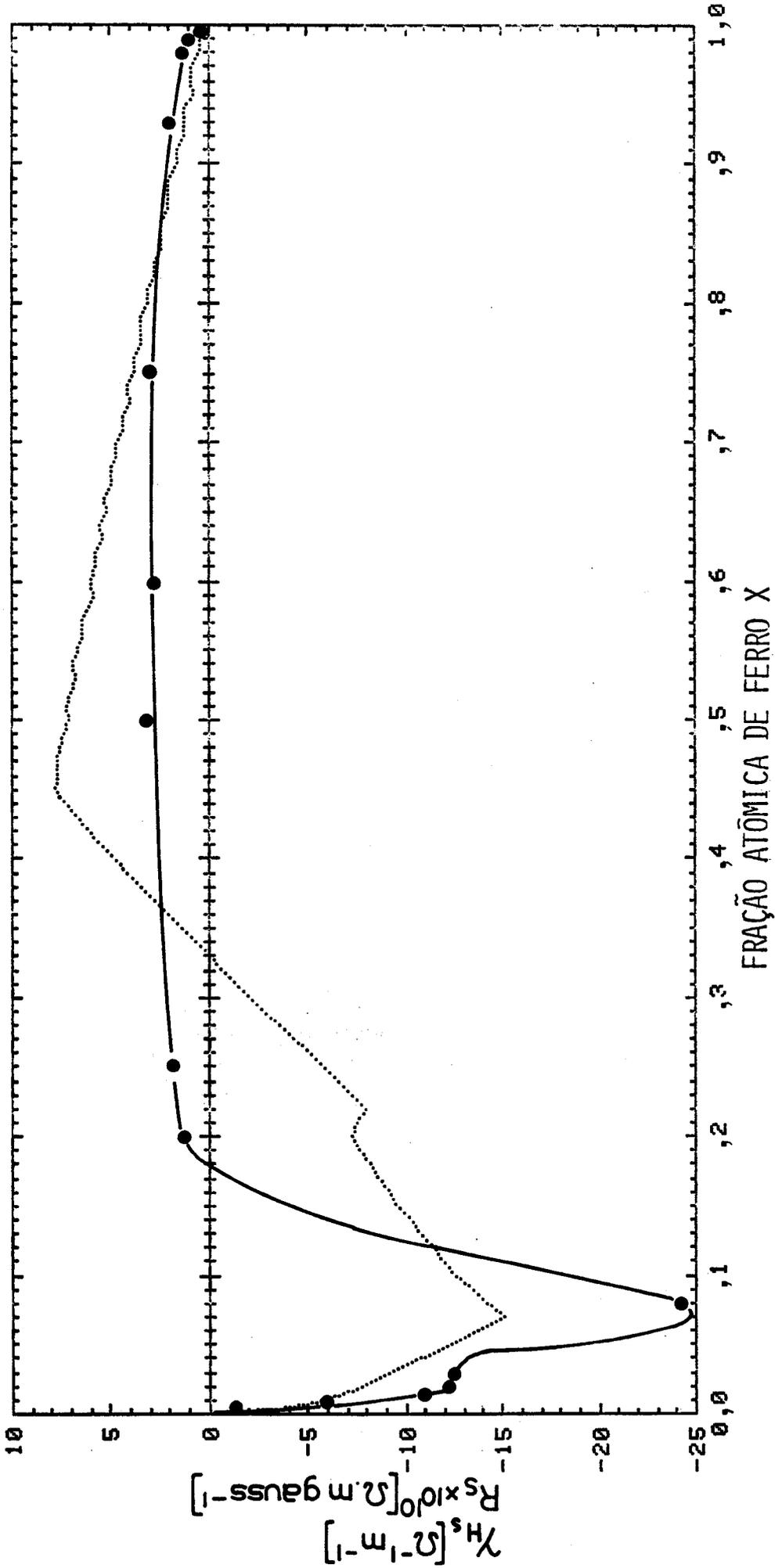


Figura IV.18 - Condutividade Hall γ_{Hs} calculada (linha pontilhada) para os parâmetros $\Delta = 2,3$ eV, $V_{xi}^I - V_{yi}^I = 1,3$ eV e valores constantes de $\alpha_{Fe} = 0,018$ e $\alpha_{Pd} = 0,7$, e coeficiente Hall anômalo R_S experimental (linha e círculos sólidos), Ref. 90. γ_{Hs} é proporcional a R_S .

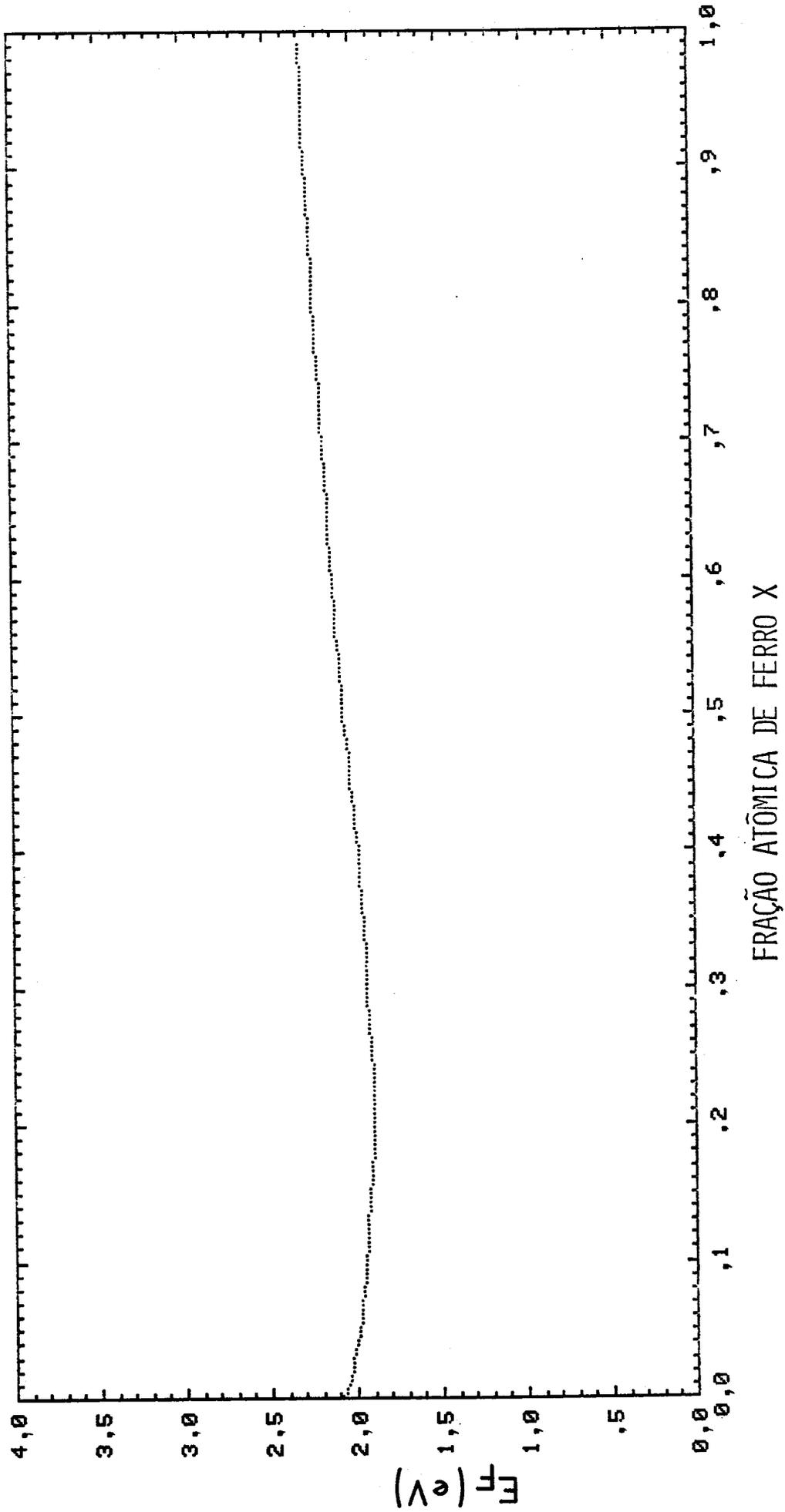


Figura IV.19 - Nível de Fermi teórico como função da concentração de ferro para ligas de Pd-Fe, para $\Delta = 2,3$ eV.

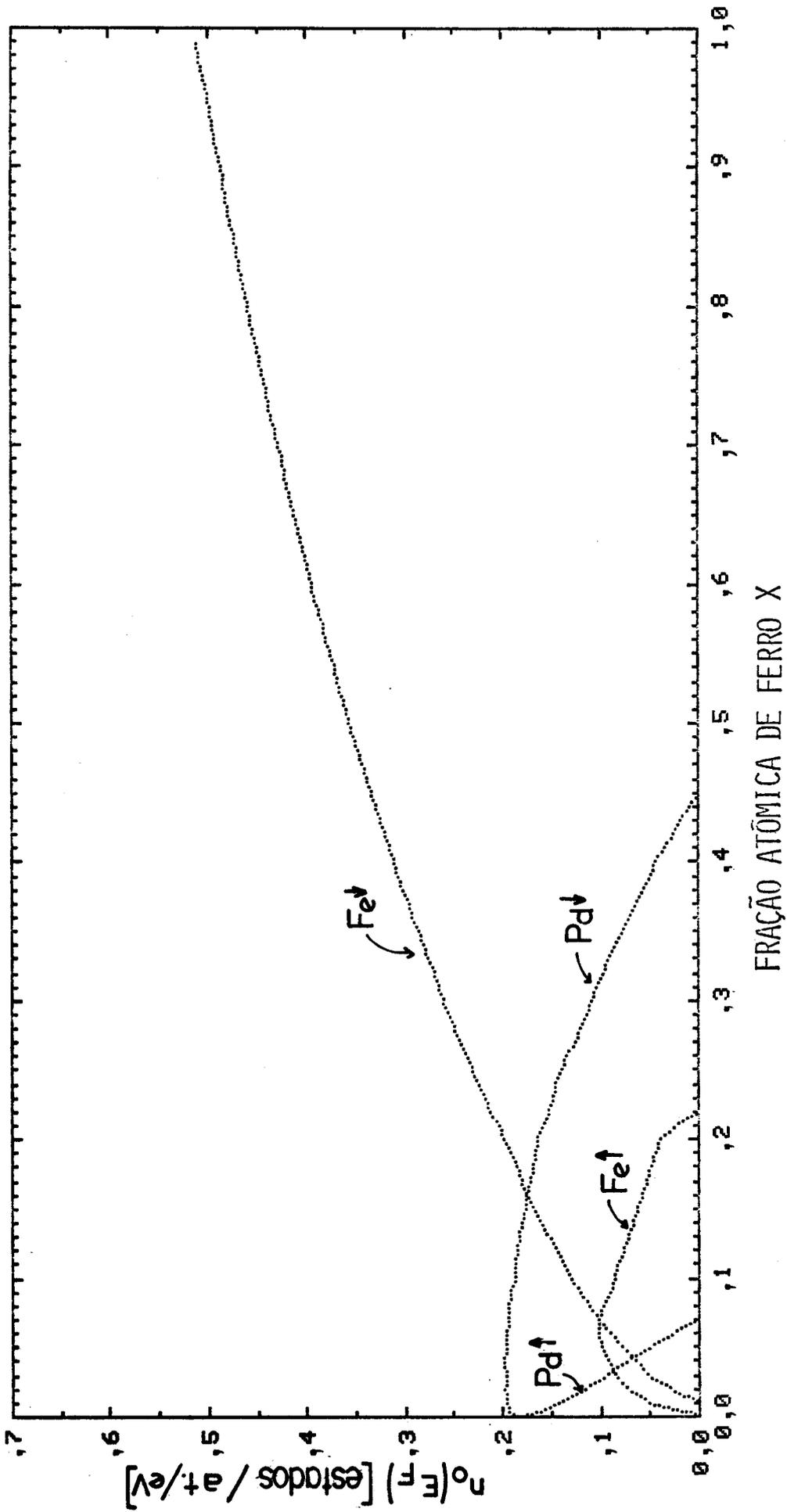


Figura IV.20 - Densidade de estados n_0^{inx} no E_F como função da concentração de ferro, para $\Delta = 2,3$ eV.

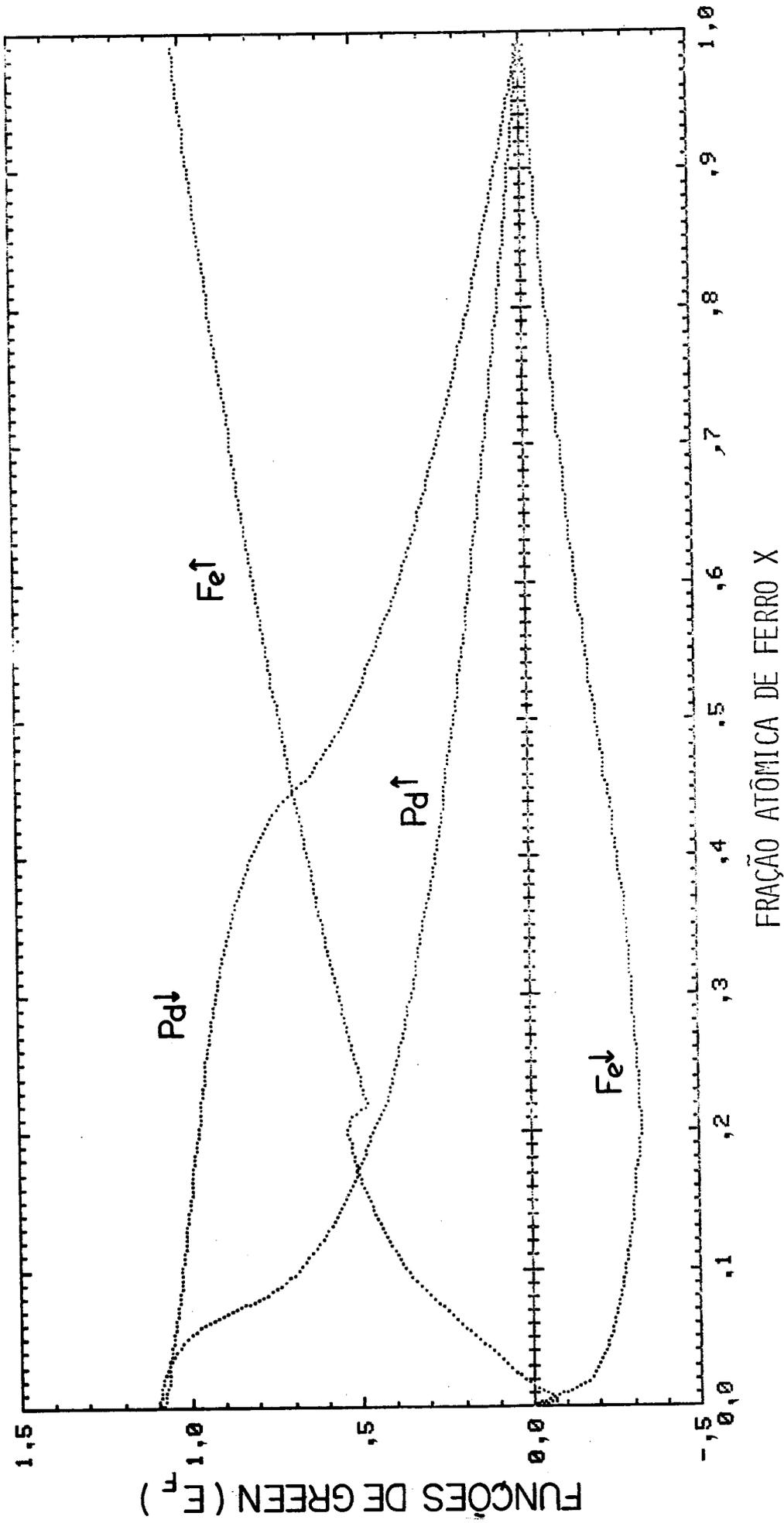


Figura IV.21 - Funções de Green no E_F versus concentração de ferro, para $\Delta = 2,3$ eV.

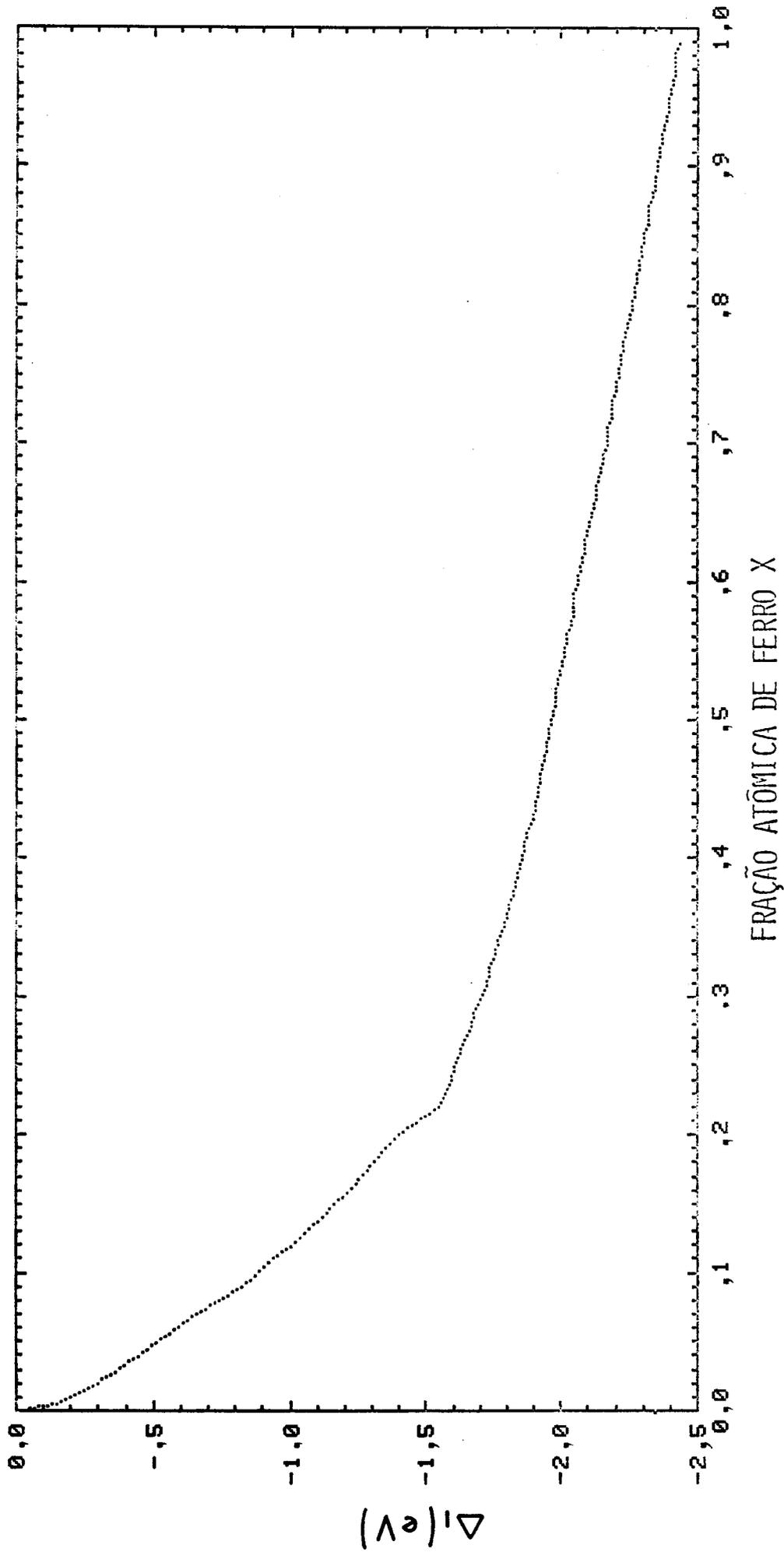


Figura IV.22 - Variação resultante de Δ_1 com concentração de ferro, para $\Delta = 2,3$ eV.

IV.b.4.2 - Cálculos com Energia de Separação de 2,7 eV

IV.b.4.2.1 - Magnetostricção e Densidade de Estados

Conseguimos também prever a curva de λ_s que reflete o comportamento dos dados experimentais, usando $\Delta = 2,7$ eV, valores constantes para $\alpha_{Fe} = 0,22$ e $\alpha_{Pd} = 0,3$, e $V_{x'}^1 - V_{y'}^1 = 1,3$ eV. Esta curva está apresentada na Fig. IV.23.

Para este caso, a densidade de estados para cada banda é mostrada na Fig. IV.24.

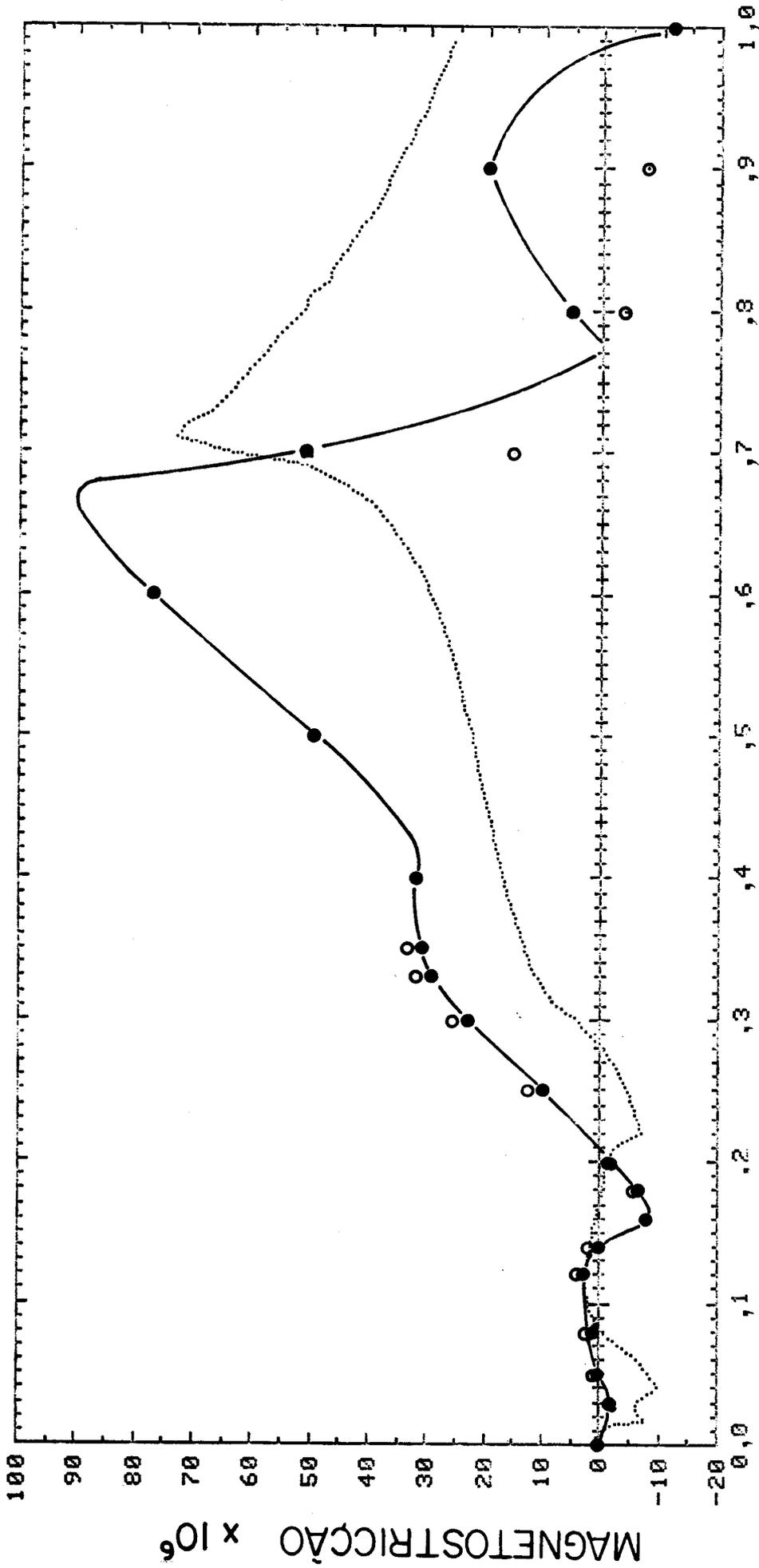
IV.b.4.2.2 - Coeficiente de Calor Específico

As previsões para esta propriedade estão mostradas na Fig. IV.25. Deve-se notar que o melhoramento na definição do mínimo na curva em torno de $C_{Fe} = 0,3$. O fator de reforço obtido foi $\lambda = 0,6$, através do ajuste dos dados.

IV.b.4.2.3 - Condutividade Hall Anômala

Usando novamente $B = 100 \Omega^{-1} m^{-1}$, encontramos a curva apresentada na Fig. IV.26 para γ_{HS} . Este caso é o que dá a melhor concordância entre a posição da troca de sinal teórica e a experimental.

As Figs. IV.27-30 mostram curvas para E_F , densidade de estados no E_F para cada banda, as funções de Green no E_F e Δ_1 .



FRAÇÃO ATÔMICA DE FERRO X

Figura IV.23 - Magnetostricção λ_s calculada (linha pontilhada), obtida com os valores de parâmetros: $\Delta = 2,7$ eV, $V_{x'}^I - V_{y'}^I = 1,3$ eV e valores constantes de $\alpha_{Fe} = 0,22$ e $\alpha_{Pd} = 0,3$. Curva experimental (linhas e círculos sólidos) mostra para fins comparativos (● - amostras desordenadas; ○ - amostras ordenadas).

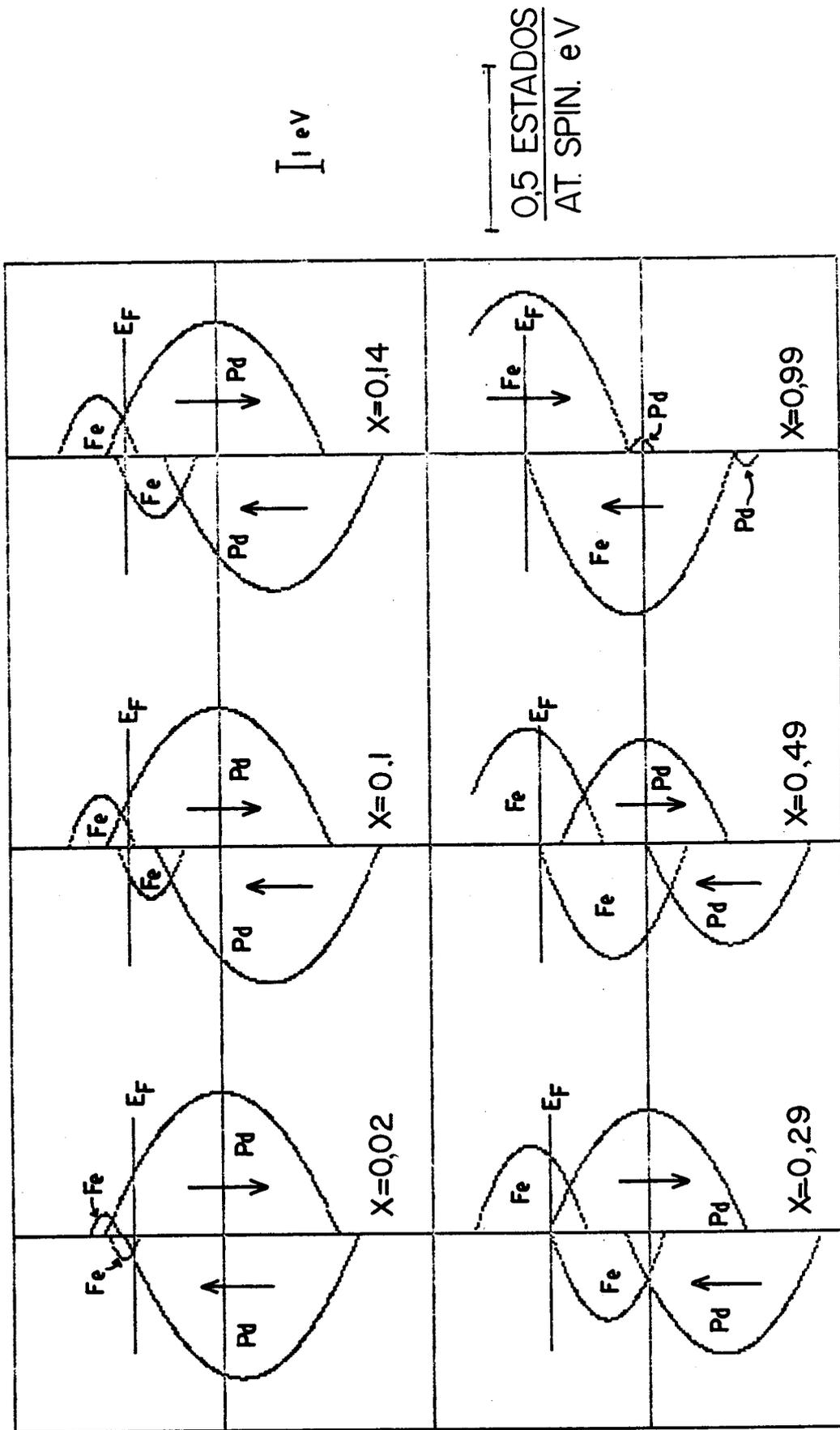


Figura IV.24 - Densidade de estados para algumas concentrações representativas, no sistema Pd-Fe usando $\Delta = 2,7$ eV. Eixo vertical: energia; eixo horizontal: n_0^{iX} .

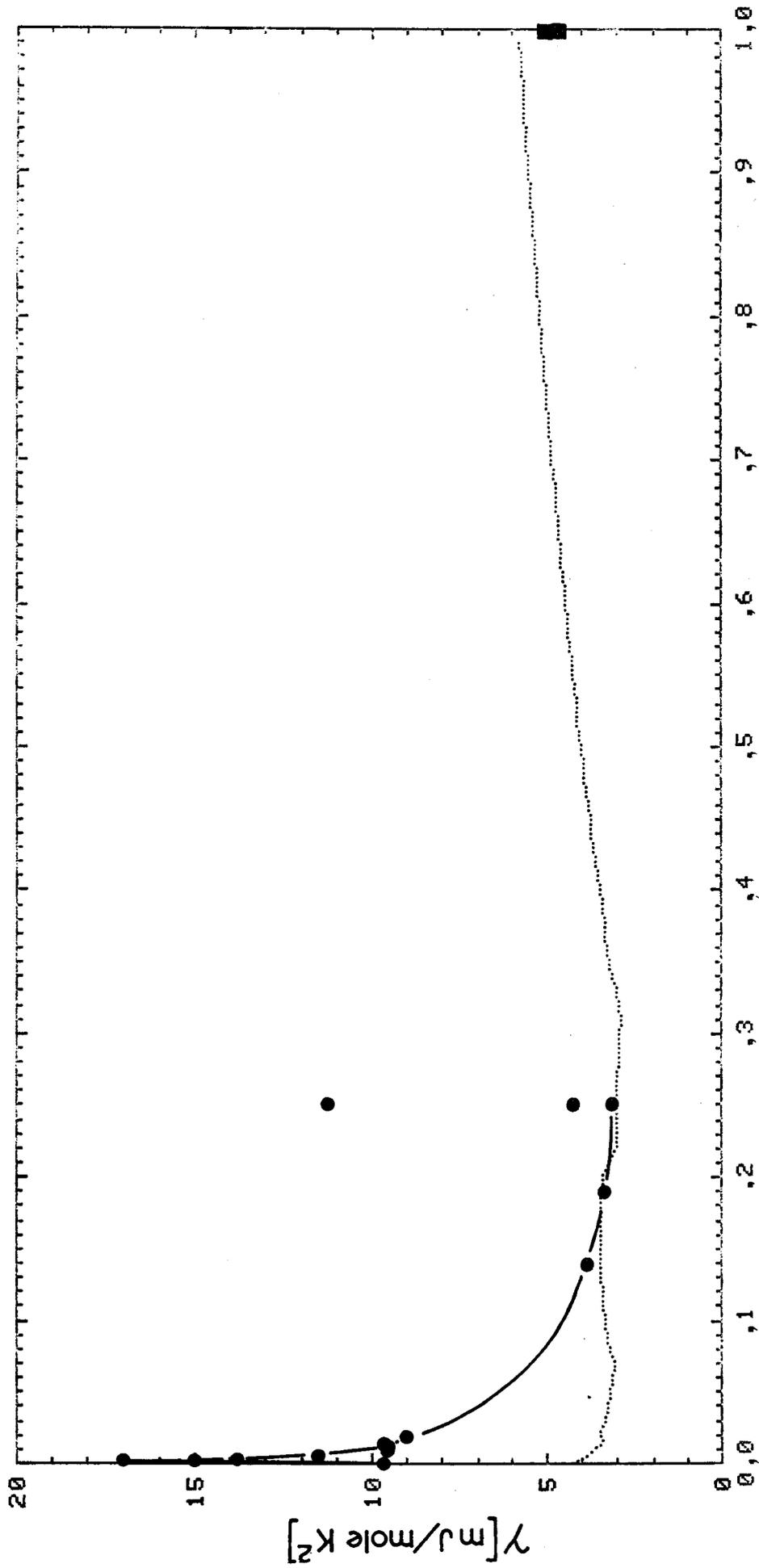


Figura IV.25 - Linha pontilhada: coeficiente de calor específico calculado como função da concentração de ferro, para o parâmetro $\Delta = 2,7$ eV.

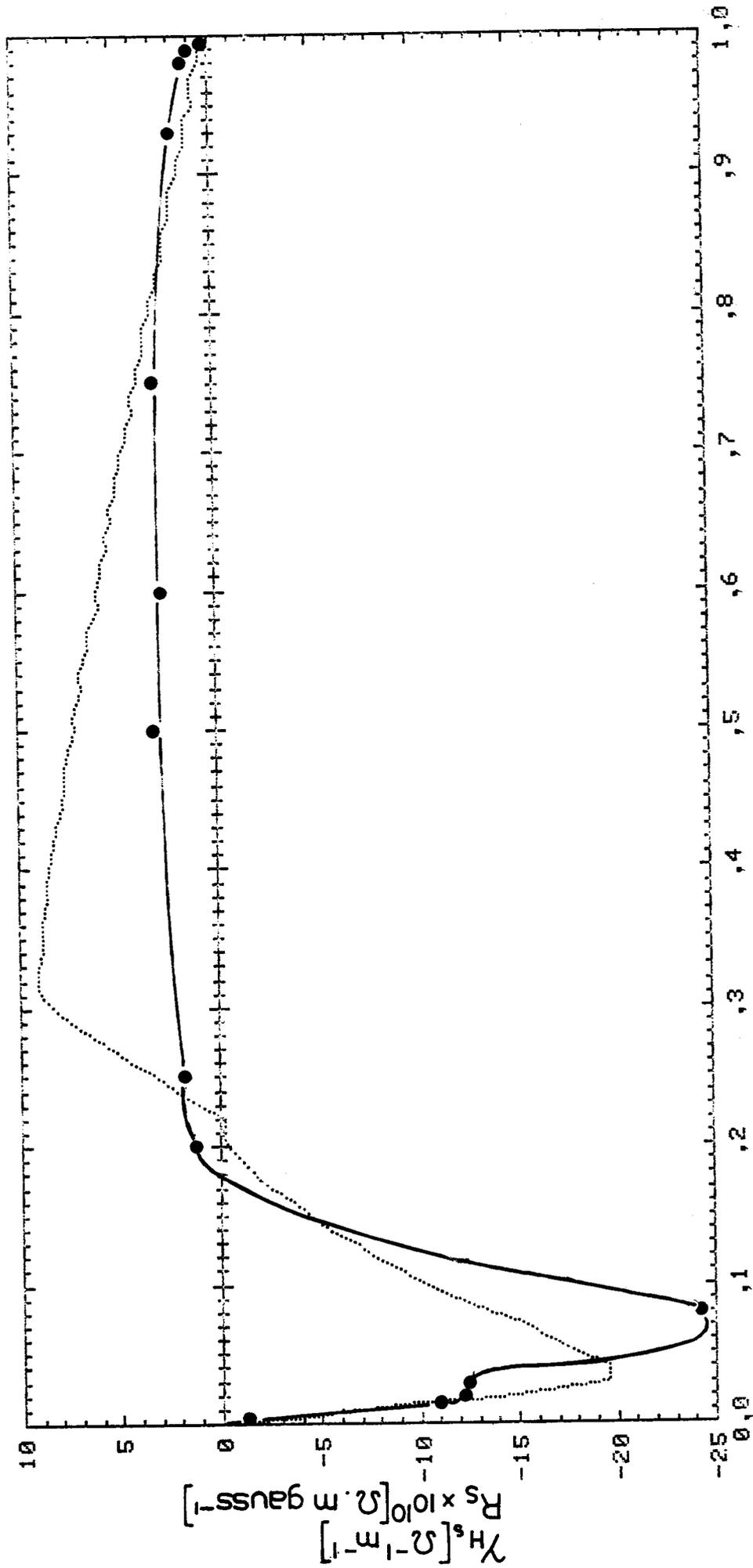


Figura IV.26 - Condutividade Hall anômala γ_{Hs} calculada (linha pontilhada) para os parâmetros $\Delta = 2,7$ eV, $v_{x'}^1 - v_{y'}^1 = 1,3$ eV e valores constantes de $\alpha_{Fe} = 0,22$ e $\alpha_{Pd} = 0,3$ e coeficiente Hall anômalo experimental R_s (linha e círculos sólidos), Ref. 90. γ_{Hs} é proporcional a R_s .

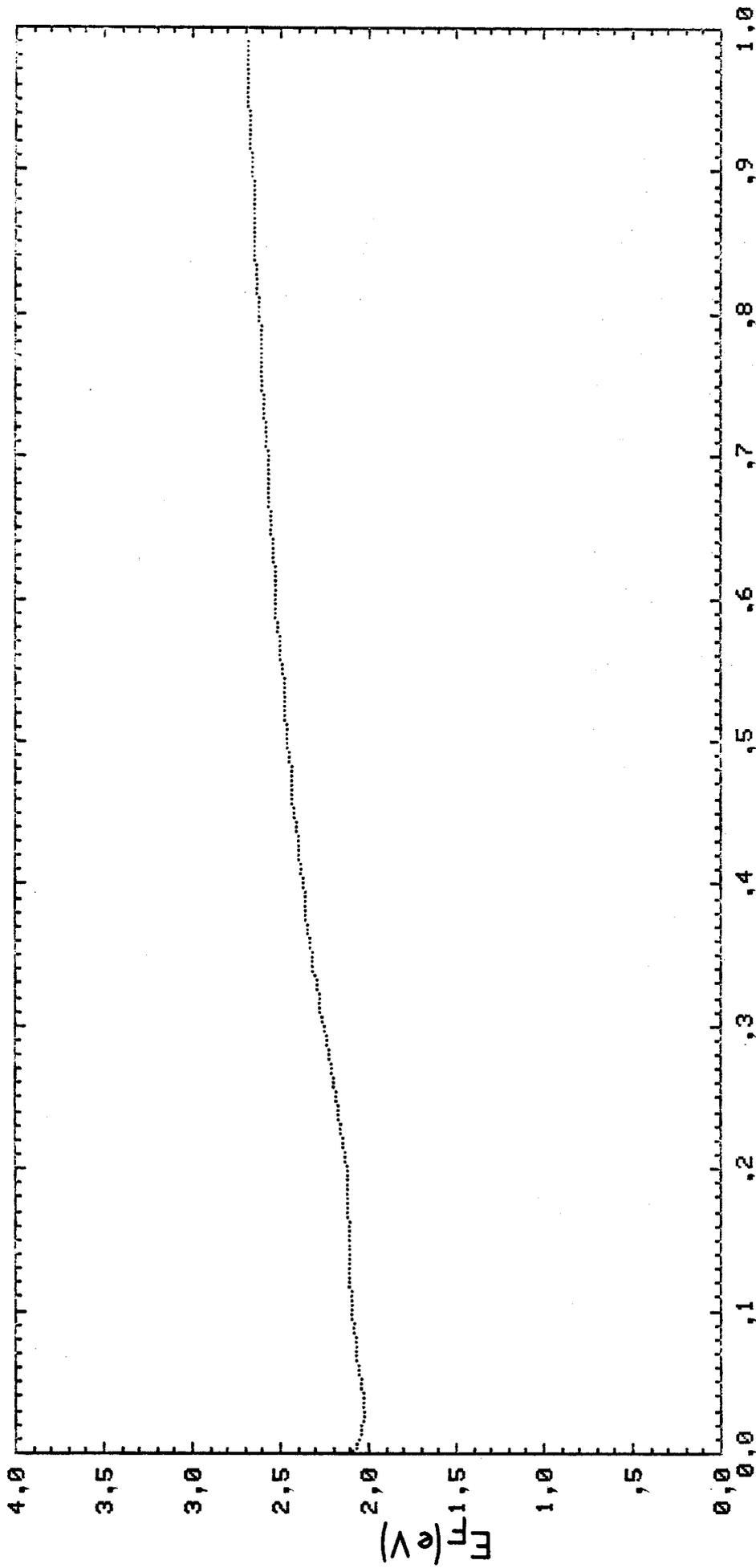


Figura IV.27 - Nível de Fermi teórico como função da concentração de ferro, para ligas de Pd-Fe, para $\Delta = 2,7$ eV.

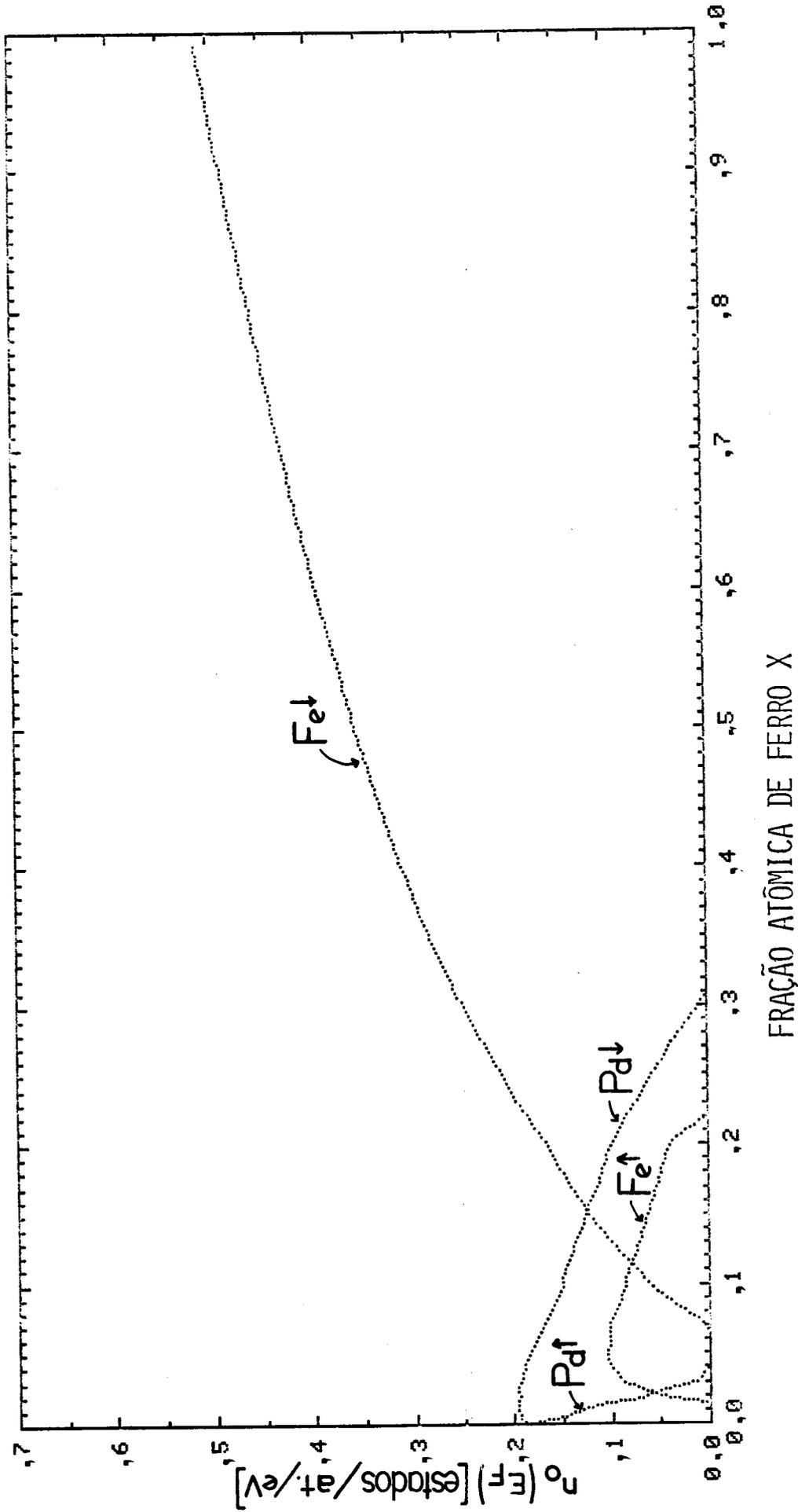


Figura IV.28 - Densidade de estados teórica n_0^{inX} no E_F como função da concentração de ferro, para $\Delta = 2,7$ eV.

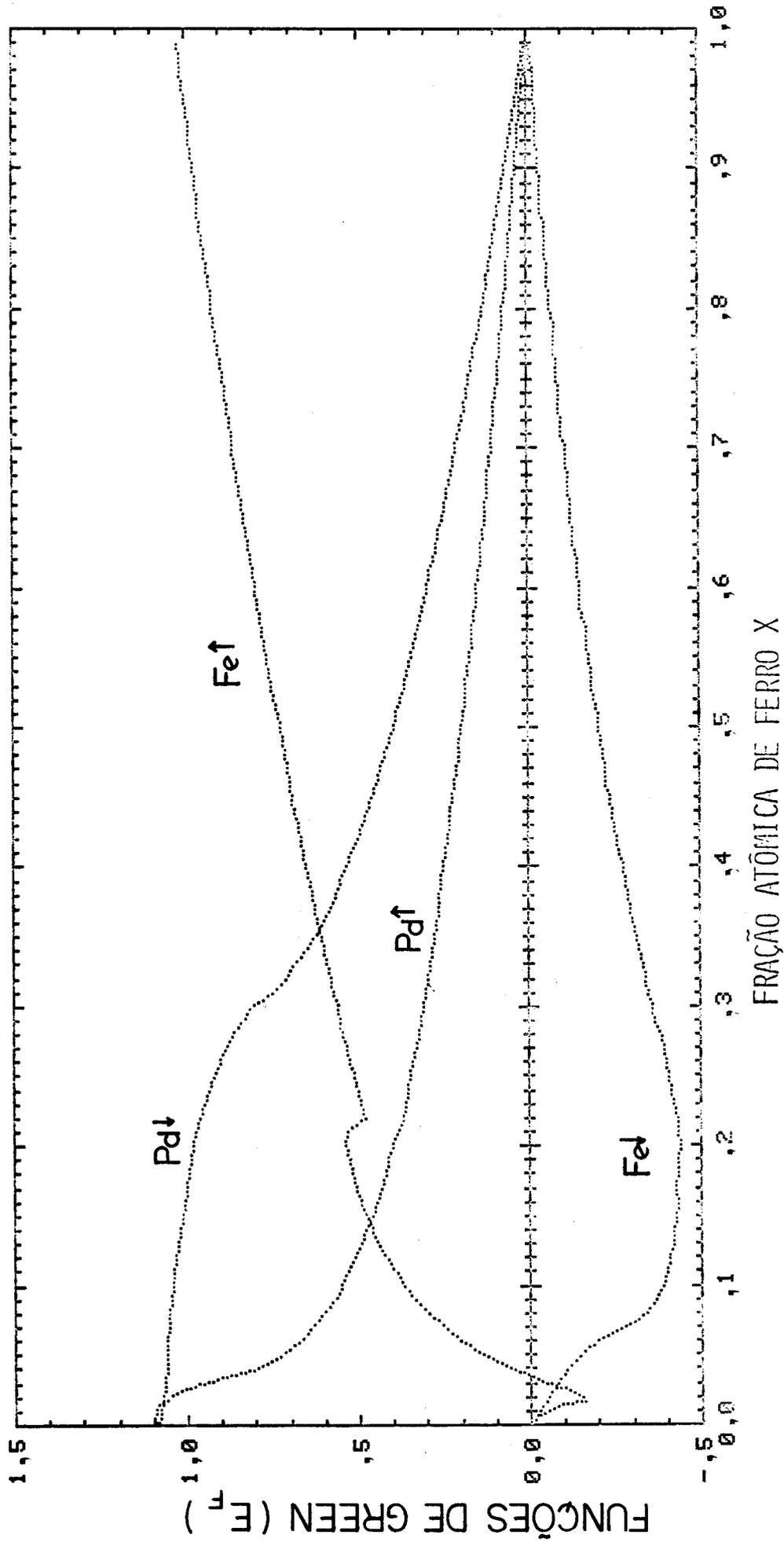


Figura IV.29 - Funções de Green teóricas no E_F versus concentração de ferro, para $\Delta = 2,7$ eV.

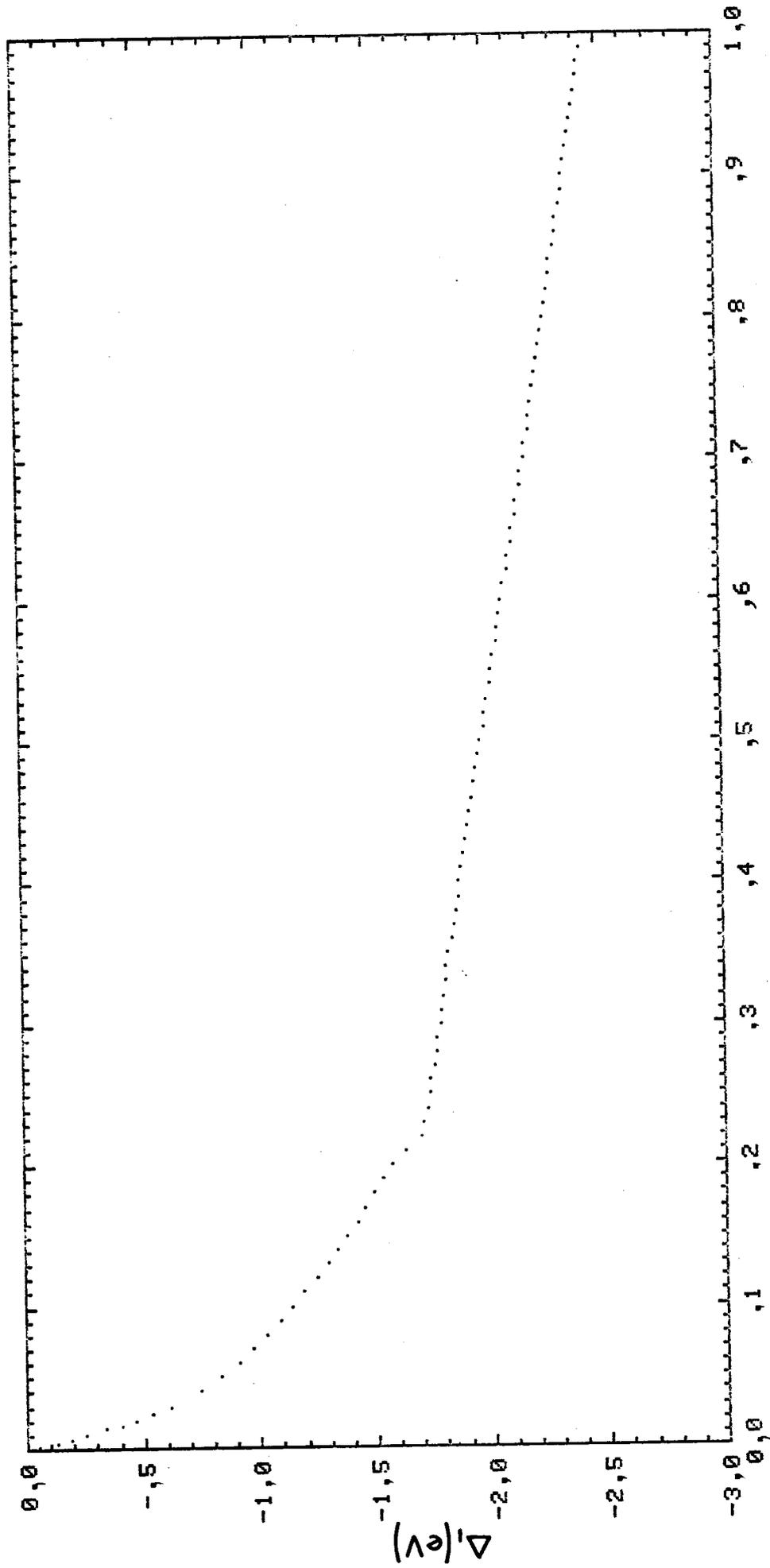


Figura IV.30 - Variação teórica de Δ_1 com a concentração de ferro, para $\Delta = 2,7$ eV.

IV.c - Discussão

Comparando as três possíveis escolhas de Δ apresentadas, vemos que existem argumentos a favor e contra cada uma delas. Mas nos parece que a solução ($\Delta = 2,3$ eV, $\alpha_{Fe} = 0,018$ e $\alpha_{Pd} = 0,7$) é a menos provável de ser a correta, por causa do aumento na discrepância existente no parâmetro de calor específico (ponto de mínimo menos definido, apesar de que a definição do mínimo não é realmente importante, uma vez que "momentos gigantes" etc, o modificam) e no ajuste do coeficiente do efeito Hall anômalo, onde a posição da troca de sinal é deslocada na direção incorreta quando comparada com as outras duas soluções. Também, o fato de que os coeficientes α_{Fe} e α_{Pd} são tão distintos e aparentemente de magnitude incorreta, indica que esta solução pode não ser apropriada. Deve ser salientado que, neste caso, a separação das bandas é menor quando comparada com aquelas das outras duas soluções, devido a um Δ menor.

As outras duas soluções ($(\Delta = 2,6$ eV, $K = 1,5$) e $(\Delta = 2,7$ eV, $\alpha_{Fe} = 0,22$ e $\alpha_{Pd} = 0,3$) são ambas aceitáveis como soluções ao problema, mas, talvez, a primeira seja mais conveniente porque os coeficientes α_{Fe} e α_{Pd} (através de K) satisfazem a relação de completicidade.

A dependência na concentração de α_{Fe} e α_{Pd} que resulta de $K = 1,5$ (Eqs. (II.18) e (II.19)) é apresentada na Figura IV.31.

O fator de reforço λ , obtido dos ajustes em todos os casos, está dentro da ordem de magnitude esperada para este parâmetro ⁽⁵⁾.

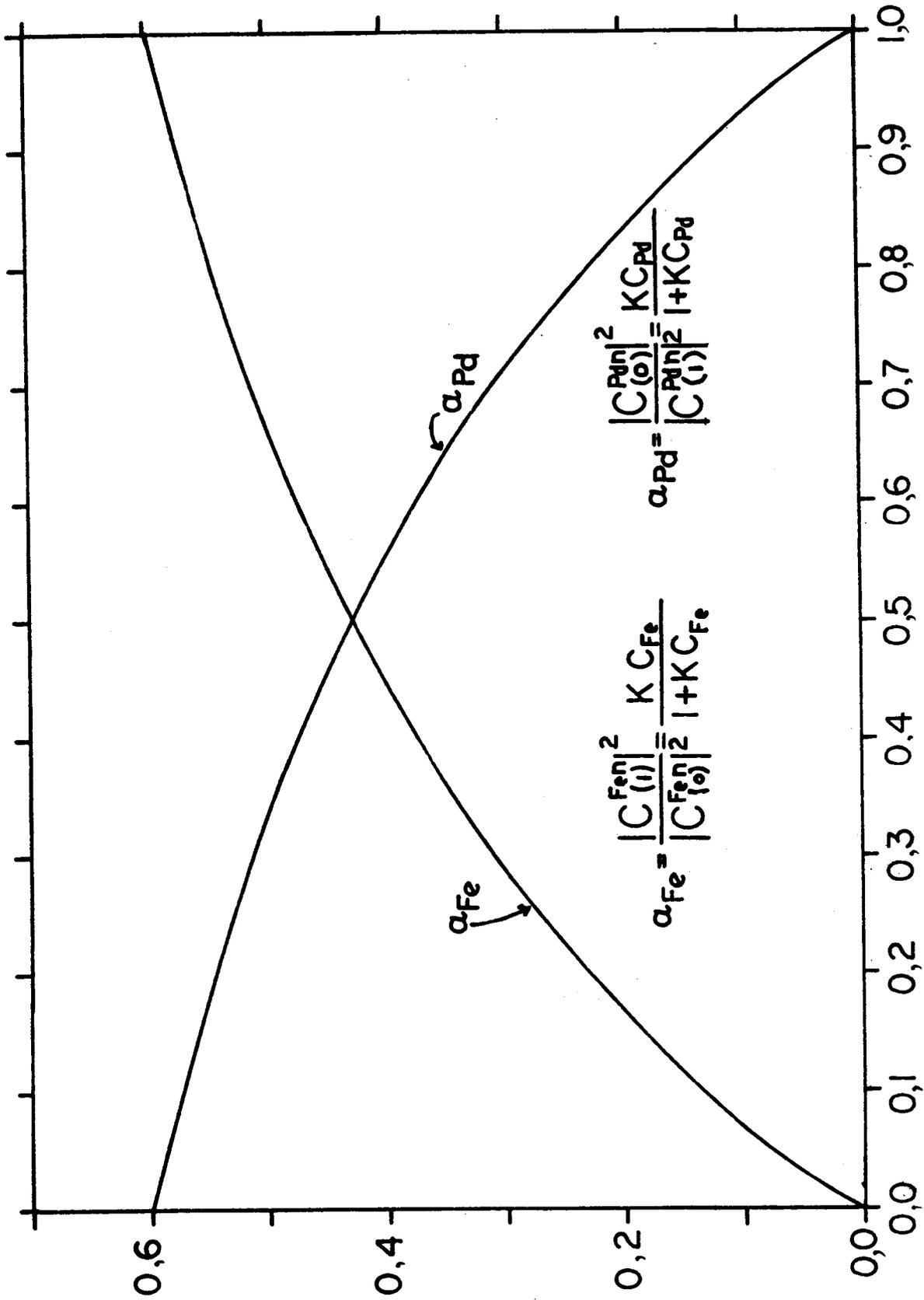


Figura IV.31 - Dependência na concentração dos parâmetros α_{Fe} e α_{Pd} para $K = 1,5$.

V - CONCLUSÕES

Nossos dados experimentais para a magnetostricção do sistema Pd-Fe são únicos, mostrando uma estrutura complexa em um pequeno intervalo de concentrações ($C_{Fe} < 0,25$) que, acreditamos, não foi nunca antes detectada em ligas de metais de transição. Isto é provavelmente devida à alta suscetibilidade magnética do paládio, onde a adição de pequenas quantidades de átomos magnéticos polariza as bandas de spin para cima e spin para baixo e torna-o ferromagnético. Este efeito, acoplado com a existência de bandas de ferro e paládio distintas, produziram a estrutura complexa da magnetostricção apresentadas nas Figs.III.15-20.

Os cálculos da magnetostricção demonstram que existe boa concordância entre teoria e dados experimentais, apesar da simplicidade da forma assumidas para as bandas.

Resumimos os resultados obtidos do ajuste da teoria aos dados:

Separação entre as bandas dos componentes: $\Delta = 2,6$ eV

Potencial de deformação para os elétrons d: $V_x^1, -V_y^1 = 1,2$ eV

Grau de localização dos elétrons em cada sítio representado por $K = 1,5$.

Estes valores estão dentro da ordem de magnitude que se esperaria para este sistema^(5,93).

Como sempre, se pode melhorar o modelo ou o desenvolvimento teórico para se obter melhor concordância com os dados. Um dos melhoramentos seria assumir formas diferentes, assimétricas, para as densidades de estados, apesar de que, o aumento de

complexidade, em alguns casos, não justifica o esforço.

A possível inclusão dos estados e_g na teoria de bandas iria requerer o conhecimento da relação entre os seus potenciais de deformação e aqueles dos estados t_{2g} .

Quando escrevermos os potenciais de deformação na seção II.d.2, nós assumimos implicitamente que os estados itinerantes da liga tem a simetria dos estados atômicos t_{2g} . Esta aproximação, mais justificada em ligas concentradas do que em metais puros, é, entretanto, outra limitação da presente teoria, que poderia ser removida ao preço de aumento de complexidade. Uma aproximação relacionada é a hipótese que o potencial de deformação é independente da energia, do índice de banda e do índice de spin.

A direção da magnetização de spin foi tomada como sendo ao longo dos eixos cúbicos, i.e., ao longo dos eixos de simetria das nuvens eletrônicas t_{2g} . Isto não é realístico em amostras policristalinas, mas assumir uma direção mais geral seria uma empreitada laboriosa que pode não ser vantajosa se estamos somente interessados na dependência de λ_s na concentração.

Podemos sugerir uma serie de pesquisas complementares que certamente melhorariam o entendimento do sistema Pd-Fe. Entre estas, estão a medida do calor específico para as concentrações para as quais não existem dados experimentais, com o propósito de melhor definir a curva de γ vs C_{Fe} . Também sugere-se que mais medidas do fator g sejam feitas para concentrações $C_{Fe} > 0,3$.

Com o propósito de entender o que está acontecendo aos elétrons s , se estes realmente variam como função da concentração, sugere-se que se faça medidas de deslocamento isomérico que

essencialmente reflete a densidade de elétrons no núcleo.

APENDICE A

 $\lambda_s \times 10^6$ $\lambda_s \times 10^6$

AMOSTRA	% at Fe	(Resfriamento Rápido)			(Recozidas)		
		295 K	77 K	4.2 K	295 K	77 K	4.2 K
A10	3	0.0	-0.72	-1.96	0.0	-0.63	-1.95
M10	5	0.0	0.3 0.41	0.32 0.64	0.0	0.0	0.2
F27	8	0.0	1.46 1.42	1.42	0.0	1.9	2.2
J12	12	0.0	2.75 2.7 2.7	2.9 1.45	0.0	3.7	4.4
M11	14	0.3	0.6	0.55	0.8	2.0	2.0
F25	16	-0.45	-5.8	-7.1	-0.25	-5.0	-7.1
A17	18	-0.1	-5.9	-6.6	0.06 0.1	-4.95	-6.15
A11	20	0.9	-1.13	-1.37	1.3	-1.94	-2.13
S2	25	7.0	9.2	10.0	9.87	12.5	12.9
A14	30	15.0	22.3	23.0	13.3	27.0	28.0
A26b	33	20.7	28.3	29.5	17.5	30.0	33.0
M4	35	21.5	29.0	31.0	23.3	31.0	34.0
N18	40	24.0	27.5	32.0			
N9	50	41.0	49.0	49.5			
O30	60	58.5	75.6	77.3	53.0	72.5	77.5
J13	70	47.0	51.0	51.0	16.0	13.0	15.0
J31	80	17.0	7.5	5.2	-1.7	-3.4	-3.4
J27	90	12.5	16.0 17.0	20.0	-3.3	-8.2	-7.5
Fe	100	-7.0	-12.0	-12.5			

APÊNDICE B

Neste apêndice, descrevemos a história térmica de cada uma das nossas amostras.

AMOSTRA	% at Fe	HISTÓRIA TÉRMICA
A10	3	4/9/80 Homogeneização por 20 h. Recozimento por 24 h em 450 C, a seguir por 7 h em 420 C mais 18 h em 400 C.
M10	5	5/1/80 Resfriamento rápido de 950 C, em água 3/13/80 Homogeneização por 20 h. Recozimento por 24 h em 300 C mais 18 h em 240 C.
F27	8	2/29/80 Homogeneização por 20 h. Recozimento por 24 h, de 300 C até 240 C.
J12	12	7/19/77 Homogeneização e resfriamento rápido em óleo de 950 C. 5/31/78 Resfriamento rápido de 1100 C em água. 8/26/78 Resfriamento rápido de 1100 C em água. 1/20/80 Recozimento em 550 C.
M11	14	3/13/80 Mesmo que M10.
F25	16	2/29/80 Mesmo que F27.
A17	18	4/9/80 Mesmo que A10.
A11	20	2/24/78 Homogeneização e resfriamento rápido de 950 C, em óleo. 5/31/78 Resfriamento rápido em água de 1100 C. 7/11/78 Recozido em 550 C. 1/9/80 Resfriamento rápido em água de 1100 C.
S2	25	5/9/77 Homogeneização e resfriamento rápido em óleo de 1100 C. 5/24/78 Resfriamento rápido em água de 1100 C. 6/6/78 Recozido em 550 C. 1/4/80 Resfriamento rápido em água de 1100 C.

Cont.

AMOSTRA	% at Fe	HISTÓRIA TÉRMICA
A14	30	5/9/77 Homogeneização e resfriamento rápido em óleo de 950 C.
		5/1/78 Resfriamento rápido de 1100 C, em água.
		5/24/78 Resfriamento rápido de 1100 C, em água.
		6/6/78 Recozido em 550 C.
		7/11/78 Recozido em 550 C.
		7/20/78 Resfriamento rápido de 1100 C, em água.
		1/4/80 Resfriamento rápido de 1100 C, em água.
A26b	33	5/18/79 Homogeneização por 20 h. Recozido em 550 C.
		6/6/79 Resfriamento rápido de 1100 C, em água.
		1/20/80 Recozido em 550 C.
M4	35	5/18/79 Homogeneização por 20 h. Recozimento em 550 C.
		6/6/79 Mesmo que A26b.
		1/20/80 Mesmo que A26b.
N18	40	6/26/78 Homogeneização por 30 h.
		7/2/78 Resfriamento rápido de 1100 C, em água.
		8/7/78 Recozido em 550 C.
		10/3/78 Os extremos da amostra foram cortados mecanicamente.
N9	50	1/31/80 Resfriamento rápido de 1100 C, em água.
		2/24/78 Homogeneização e resfriamento rápido em óleo de 950 C.
		7/2/78 Resfriamento rápido de 1100 C, em água.
		8/7/78 Recozido em 550 C.
		9/26/78 Extremos das amostras foram cortados.
030	60	1/31/80 Mesmo que N18.
		6/26/78 Homogeneização por 30 h.
		10/12/78 Resfriamento rápido de 1100 C, em água.
J13	70	2/1/80 Recozimento em 550 C.
		1/26/79 Homogeneização por 30 h.
		2/1/79 Resfriamento rápido de 1100 C. 2/1/80 Recozido em 550 C.

Cont.

AMOSTRA	% at Fe	HISTÓRIA TÉRMICA
J31	80	1/26/79 Mesmo que J13. 2/1/79 Mesmo que J13. 2/1/80 Mesmo que J13.
J27	90	1/26/79 Mesmo que J13. 4/9/79 Resfriamento rápido de 1100 C, em água. 2/1/80 Mesmo que 030. 4/23/80 Resfriamento rápido de 1100 C, em água.

APENDICE C

Abaixo, escrevemos os elementos de matriz para os operadores de momento orbital angular, calculados entre as funções de onda d reais também mostradas.

$$L_z/\hbar = \begin{array}{c|ccccc|c} m= & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & k= \\ \hline & 0 & i & 0 & 0 & 0 & 1 \\ & -i & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ & 0 & 0 & 0 & 2i & 0 & 3 \\ & 0 & 0 & -2i & 0 & 0 & 4 \\ & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 5 \end{array}$$

$$L_{\pm}/\hbar = \begin{array}{c|ccccc|c} m= & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & k= \\ \hline & 0 & 0 & \pm 1 & i & i\sqrt{3} & 1 \\ & 0 & 0 & i & \pm 1 & \pm\sqrt{3} & 2 \\ & \pm 1 & i & 0 & 0 & 0 & 3 \\ & i & \pm 1 & 0 & 0 & 0 & 4 \\ & i\sqrt{3} & \pm\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 5 \end{array}$$

As funções de onda d reais são⁽⁹⁶⁾:

$$t_{2g} \begin{cases} d_{yz} = -\frac{1}{i\sqrt{2}} R(r) (Y_2^1 + Y_2^{-1}) = \phi_1 \\ d_{xz} = -\frac{1}{\sqrt{2}} R(r) (Y_2^1 - Y_2^{-1}) = \phi_2 \\ d_{xy} = \frac{1}{i\sqrt{2}} R(r) (Y_2^2 - Y_2^{-2}) = \phi_3 \end{cases}$$

$$e_g \left\{ \begin{array}{l} d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} R(r) (Y_2^2 + Y_2^{-2}) = \phi_4 \\ d_z^2 = R(r) Y_2 = \phi_5 \end{array} \right.$$

onde $R(r)$ é a parte real e Y_e^m são esféricos harmônicos.

Os operadores L_z e L_{\pm} são:

$$L_z = \frac{1}{i} \hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$L_{\pm} Y_{\ell}^m = \hbar \sqrt{(\ell \pm m)(\ell \pm m + 1)} Y_{\ell}^{m \pm 1}$$

APÊNDICE D

Por simetria, os potenciais de deformação para os orbitais t_{2g} são dados por (referir à Fig. II.3):

$$\|v_{ij}^1\| = \begin{vmatrix} v_{x'}^1 & 0 & 0 \\ 0 & v_{y'}^1 & 0 \\ 0 & 0 & v_{y'}^1 \end{vmatrix} \qquad \|v_{ij}^2\| = \begin{vmatrix} v_{y'}^1 & 0 & 0 \\ 0 & v_{x'}^1 & 0 \\ 0 & 0 & v_{y'}^1 \end{vmatrix}$$

$$\|v_{ij}^3\| = \begin{vmatrix} v_{y'}^1 & 0 & 0 \\ 0 & v_{y'}^1 & 0 \\ 0 & 0 & v_{x'}^1 \end{vmatrix}$$

APÊNDICE E

Aqui calculamos o "shear modulus" Y_s . Da teoria de elasticidade, obtêm-se para a energia⁽⁹¹⁾:

$$E_{el} = \frac{\lambda}{2} (\sum_i e_{ii})^2 + \mu \sum_{ij} (e_{ij})^2$$

onde λ e μ são as constantes de Lamé. Se a deformação \bar{e} é diagonal

$$E_{el} = \frac{\lambda}{2} (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})^2 + \mu(e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2)$$

ou

$$E_{el} = \left(\frac{\lambda}{2} + \mu\right)e_{||}^2 + 2(2 + \mu)e_{\perp}^2 + 2\lambda e_{||} e_{\perp}$$

Mas

$$\lambda = \frac{Y\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad \text{e} \quad \mu = \frac{Y}{2(1+\nu)},$$

onde Y é o módulo de Young e ν a razão de Poisson comum. Então:

$$E_{el} = Y \frac{\frac{1}{2}(1-\nu)e_{||}^2 + e_{\perp}^2 + 2\nu e_{||} e_{\perp}}{(1+\nu)(1-2\nu)}$$

Se $e_{\perp} = -\nu_s e_{||} = -e_{||}/2$, isto é, se temos deformação puramente (shear), teremos:

$$E_{el} = \frac{3Y}{4(1+\nu)} e_{||}^2$$

Mas

$$E_{e1} = Y_s e_{II}^2 / 2$$

pela definição de Y_s , tal que:

$$Y_s = \frac{3 Y}{2(1 + \nu)}$$

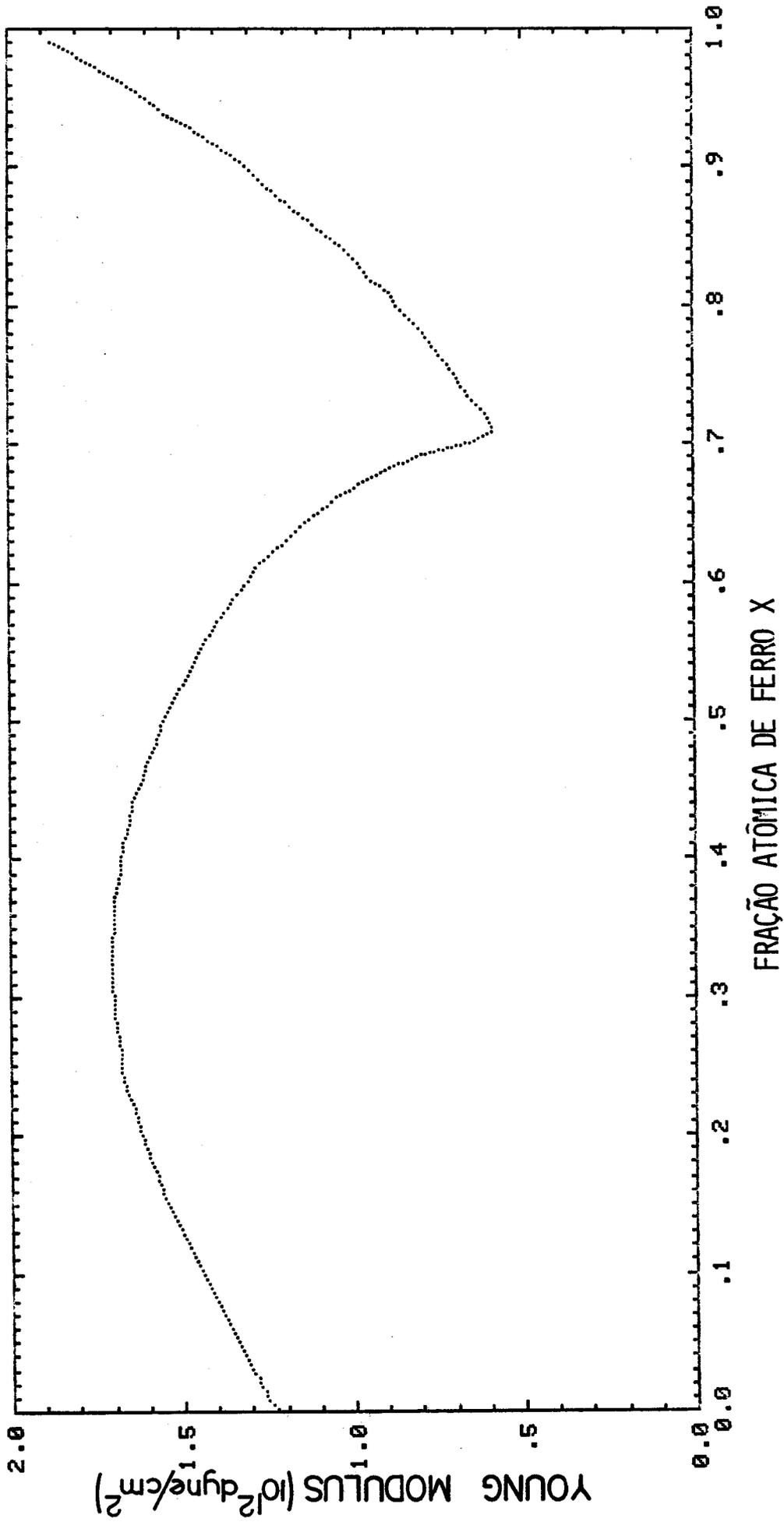


Figura F.1 - Módulo de Young como função da concentração de ferro para as ligas de Pd-Fe; Ref. 70.

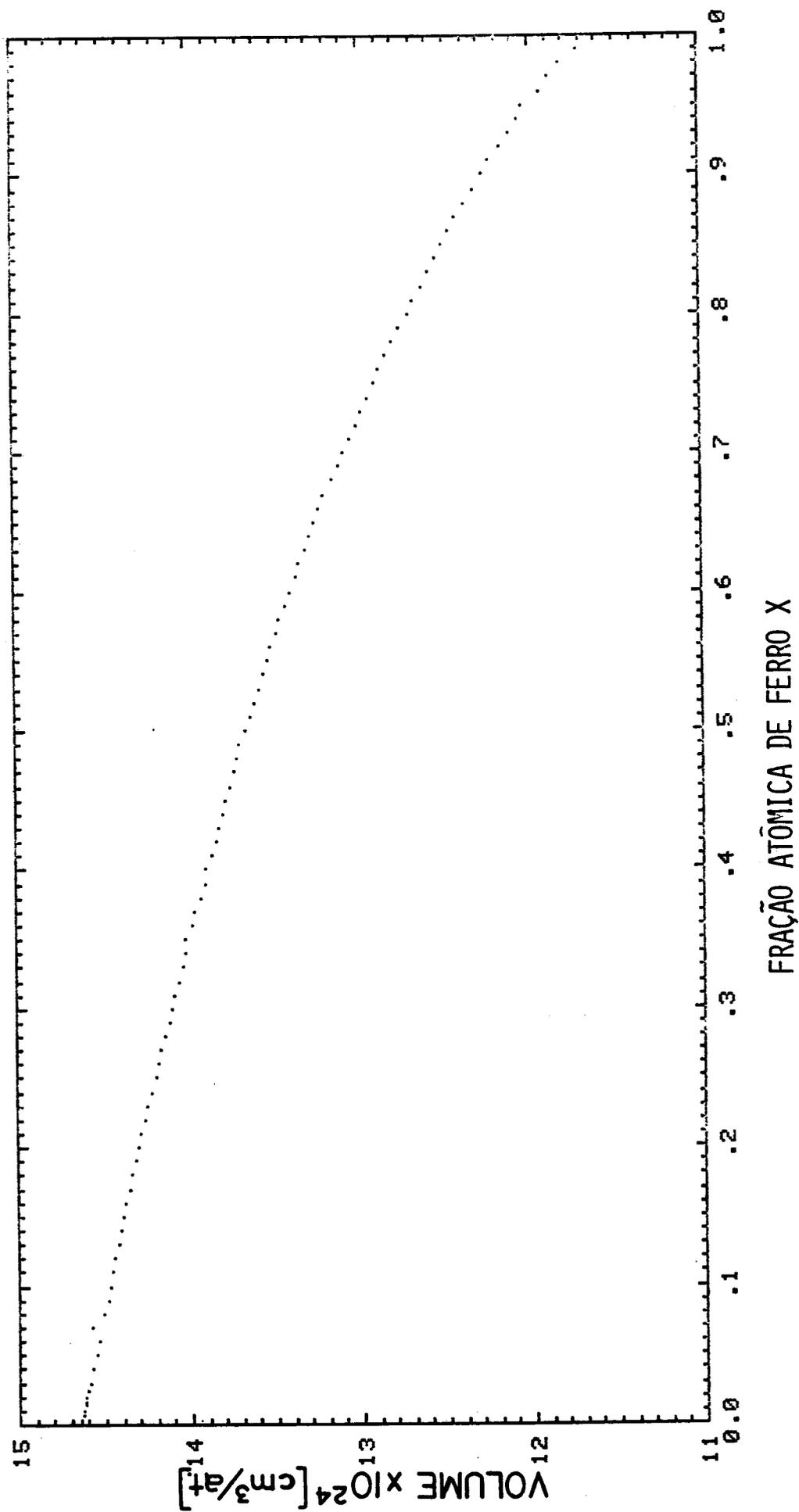


Figura G.1 - Volume por átomo como função da concentração para as ligas de Pd-Fe.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. B.Velicky, S.Kirkpatrick e H.Ehrenreich, *Phys.Rev.*, 175, 747 (1968).
2. H.Hasegawa, J.Kanamori, *J.Phys.Soc. Japan*, 31, 382 (1971); 33, 1599 (1972).
3. H.Ashworth, D.Sengupta, G.Schnakenberg, L.Shapiro e L.Berger, *Phys.Rev.*, 185, 792 (1969).
4. J.Friedel, *Nuovo Cimento*, VII, Suppl., 287 (1958).
5. L.Berger, *Physica*, 91B, 31 (1977).
6. L.Berger, *A.I.P. Conf.Proc.*, 34, 355 (1976).
7. R.C.O'Handley e L.Berger, *Inst.Phys.Conf.Proc. (London)*, 39, 477 (1978).
8. J.D.Warner, J.E.Schmidt e L.Berger, a ser publicado.
9. Y.Hsu, S.Jen e L.Berger, *J.Appl.Phys.*, 50, 1907 (1979).
10. D.G.Onn e Y.Obi, *Bull.Am.Phys.Soc.*, 26, 250 (1981).
11. L.Berger, *Phys.Rev.*, 2B, 4559 (1970).
12. L.Berger e G.Bergmann, "The Hall Effect and Its Applications", (Plenum Press, New York, 1980) pp. 55.
13. L.Berger, *Phys.Rev.*, 138A, 1083 (1965).
14. P.Oelhafen, E.Hauser, H.J.Güntherodt e K.H.Bennemann, *Phys. Rev.Lett.*, 43, 1134 (1979).
15. F.B.Maksyutov, *Phys. Met. Metall.*, 42, #1, 55 (1978).
16. R.E.Watson e C.H.Bennett, *Phys.Rev.Lett.*, 43, 1130 (1979).
17. D.G.Pettifor, *Solid State Comm.*, 28, 621 (1978); *Phys.Rev. Lett.*, 42, 846 (1979).
18. J.P.Joule, *Sturgeon's Annals of Electricity*, 8, 219 (1842).

19. S.Chikazumi, "Physics of Magnetism", (Robert E.Krieger Pub. Co., New York, 1978).
20. A.H.Morrish, "The Physical Principles of Magnetism", (John Willey & Sons, Inc., New York, 1966).
21. R.Chatterjee e T.Lulek, Acta Physica Polonica, A56, 205 (1979).
22. J.Griffith, "The Theory of Transition Metal Ions". (Cambridge, 1961) pp. 106.
23. H.Brooks, Phys.Rev., 58, 909 (1940).
24. G.C.Fletcher, Proc.Phys.Soc. (London), A65, 192 (1952); A67, 505 (1954).
25. Refer to M.I.Darby e E.D.Isaac, IEEE Trans. on Magnetics, June, 259 (1974) para referências em anisotropia magnética.
26. R.Swirkowicz e A.Sukiennicki, Acta Physica Polonica, A57, 517 (1980).
27. E.W.Lee, Rep.Progr.Phys., 18, 184 (1955).
28. W.J.Carr, Jr., Handbuch der Physik, XVIII/2, "Ferromagnetismus", 274 (1966).
29. Birss, Adv.Phys., 8, 252 (1959).
30. W.Jones e H.H.March, "Monographies and Texts in Physics and Astronomy", "Theor.Solid State Physics", 2, 878, 942 (1973).
31. W.Harrison, "Solid State Theory", (McGraw-Hill, N.Y., 1970) pp. 390.
32. A.Kussmann, K.Jessen, J.Phys.Soc. Japan, Suppl. 17B1, 136 (1962); Z.Metalk., 54, 504 (1963).
33. E.Raub, H.Beeskow, O. Jr. Loebich, Z.Metalk., 54, 549 (1963).
34. A.E. Vol, "Handbook of Binary Metallic Systems, Vol. II, Israel Progr. for Sci.Transl., Jerusalem, 1967) pp. 567.

35. A.T.Grigor'ev, Izv. Instituta Platiny, 8, 25 (1931); Z.Anorg. Chem., 209, 295 (1932).
36. W.G.Mofatt, "Handbook of Binary Phase Diagrams", (General Electric, N.Y., 1976).
37. M.Hansen e K.Anderko, "Constitution of Binary Alloys", (McGraw-Hill, N.Y., 1958) 2ndEd.
38. R.P.Elliott, "Constitution of Binary Alloys, First Suppl.", (McGraw-Hill, N.Y., 1965).
39. R.Hocart, M.Fallot, C.R.Acad. Sci. (Paris), 204, 1465 (1937); Z.Krist., 99, 509 (1938); Ref.33 above; R.Hultgren and C.A.Zapffe, AIME Trans., 133, 58 (1939).
40. G.Williams, G.A.Swallow, Phys.Rev., B3, 3863 (1971).
41. L.I.Abramova, G.V.Fedorov, Phys.Met.Metall., 33, #3, 70 (1972).
42. R.Schwaller, J.Wucher, C.R.Acad. Sci. (Paris), B264, 1007 (1967).
43. S.Skalski, M.P.Kawatra, J.A.Mydosh e J.I.Budnick, Phys.Rev., B2, 3613 (1970).
44. W.Slavin, "Chemical Analysis", Vol. 25, "Atomic Absorption Spectroscopy", (Interscience Pub., N.Y., 1968).
45. E.P.Bertin, "Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis", (Plenum Press, N.Y., 1978) pp.439.
46. J.W.Cable, E.O.Wollan e W.C.Koehler, Phys.Rev., 138A, 755 (1965).
47. A.Z.Men'shimov, G.P.Gasnikova, Y.A.Dorofeyev, S.K.Sidorov e V.A.Tsurin, Phys.Met.Metall., 44, #2, 17 (1978).
48. H.Fujimori, H.Saito, J.Phys.Soc. Japan, 20, 293 (1965).

49. S.K.Sidorov, A.Z.Men'shikov, V.A.Kazantsev, *Phys.Met.Metall.*, 34, 4, 72 (1972).
50. J.Crangle, *Phil. Mag.*, 5, 335 (1960).
51. B.H.Yeh, J.Chen, P.K.Tseng, S.H.Fang, *Chin. J.Phys. (Taiwan)* 13, 1, 1 (1975).
52. L.F.Abramova, G.V.Fedorov, N.V.Volkensteyn, *Phys.Met.Metall.*, 36, 1, 43 (1973).
53. W.C.Phillips, *Phys.Rev.*, 138A, 1649 (1965).
54. M.Fallot, *Ann.Phys. (Paris)*, 10, 291 (1938).
55. M.Matsui, T.Shimizu, H.Yamada e K.Adachi, *J.Mag.Mag.Mat.*, 15-18, 1201 (1980).
56. D.Gerstenberg, *Ann.Physik*, 2, 236 (1958).
57. D.L.Hardison, E.D.Thompson, *J.Phys. (Paris)* 32, C1-565 (1971).
58. D.M.S.Bagguley e J.A.Robertson, *Phys.Lett.*, 27A, 516 (1968).
59. D.M.S.Bagguley e J.A.Robertson, *J.Phys. (London)*, F4, 2282 (1974).
60. L.R.Windmiller, J.B.Ketterson e S.Hörnfeldt, *Phys.Rev.* B3, 4213 (1971).
61. H.Zijlstra, "Selected Topics in Solid State Physics", Vol. IX, (Interscience Pub., N.Y., 1967) pp. 146.
62. R.C.Dove e P.H.Adams, "Experimental Stress Analysis and Motion Measurement", (Charles E. Merrill Books, Inc., Ohio, 1964).
63. J.E.Goldman, *Trans. A.S.M.*, 37, 212 (1946).
64. R.D.Greenough e C.Underhill, *J.Phys. (London) E*, 9, 451 (1976).
65. M.L.Meyer, *J.Strain Analysis*, 2, 4, 324 (1967).
66. R.M.McClintock, *Rev.Sci.Instr.*, 30, 715 (1959).

67. American National Standard, ANSI/ASTM, E 251-67, (1977)
pp. 424.
68. "Structural Alloys Handbook", (Battelle's Columbus Labs.,
Columbus, Ohio, 1980), Vol. II.
69. D.I.Bower, J.Phys. (London) E, 5, 846 (1972).
70. K.Fukamichi, T.Nakayama, M.Kikuchi, J.Phys (London) E, 10,
715 (1980); IEEE on Magnetism, MAG-16, 1071 (1980).
71. K.Fukamichi, J.Appl.Phys., 50, 6562 (1979).
72. Z.I.Alizade, Vestnik Moskovskogo Universiteta, 9, 67 (1950);
Doklady Akad. Nauk. SSSR, 73, 79 (1950).
73. E.Fawcett, D.B.McWhan e R.C.Sherwood, Sol. State Comm., 6,
509 (1968).
74. A.D.McLachlan, J.G.Jenkin, R.C.G.Leckey e J.Liesegang,
J.Phys. (London) F, 5, 2415 (1975).
75. G.M.Stocks, R.W.Williams e J.S.Faulkner, J.Phys. (London) F,
3, 1688 (1973).
76. S.Hüfner, G.K.Wertheim e J.H.Wernick, Phys.Rev., B8, 4511
(1973).
77. P.Oelhafen, E.Hauser e H.J.Guntherrodt, Phys.Rev.Lett., 43,
1135 (1979).
78. S.Wakoh e J.Yamashita, J.Phys.Soc. Japan, 21, 1712 (1966).
79. K.J.Duff e T.P.Das, "Electronic Density of States", (U.S.
Dep. of Commerce, Pub. 323, 1969) pp. 47.
80. S.Asano e J.Yamashita, Tech.Rep. ISSP Ser A, 539, (1972).
81. M.Singh, C.S.Wang e J.Callaway, Phys.Rev., B9, 4897 (1972).
82. E.S.R.Gopal, "Specific Heat at Low Temperatures", (Plenum
Press, N.Y., 1966) pp. 63.
83. M.Dixon, F.E.Hoare, T.M.Holden e D.E.Moody, Proc.Royal Soc.,
A285, 561 (1965).

84. C.A.Bechman, W.E.Wallace e R.S.Craig, *Phil.Mag.*, 27, 1249 (1973).
85. P.Merker, G.Wolf e B.Baranowski, *Phys.Status Solidi (A)*, 26, 167 (1974).
86. Y.Sato, J.M.Silvertsen e L.E.Tóth, *J.Phys.Soc. Japan*, 26, 861 (1969).
87. P.N.Stetsenko, Y.I.Auksent'ev, *Soviet Phys. JETP*, 33, 5. 961 (1971).
88. T.F.Smith, W.E.Gardner e H.Montgomery, *J.Phys. (London) C*, Suppl. 1, S370 (1970).
89. J.A.Rayne, B.W.Veal, *Phys.Rev.* A135, 442 (1964).
90. L.I.Abramova, G.V.Fedorov e N.V.Volkenshteyn, *Fiz.Met. Metall.*, 38, 1, 97 (1974).
91. I.S.Sokolnikoff, "Mathematical Theory of Elasticity", (McGraw-Hill, N.Y., 1956).
92. R.Morrison, "Grounding and Shielding Technique in Instrumentation", (John Wiley and Sons, Inc., 1967).
93. D.K.Mak, *Can.J.Phys.*, 58, 1040 (1980).
94. R.C.O'Handley e M.O.Sullivan, *J.Appl.Phys.*, 52, 1841 (1981);
R.C.O'Handley, *Phys.Rev.*, B18, 930 (1978).
95. G.J.Nieuwenhuys, *Adv.Phys.*, 24, 515 (1975).
96. C.J.Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", (McGraw-Hill, N.Y., 1962).