

Doação: Biblioteca Brasileira - UFRGS

R\$ 400,00

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Estudo Experimental da Resistividade Elétrica
em Ligas de Heusler

Julio Vitor Kunzler

FT 40.15.
Declas. Em 30.11.85

Tese realizada sob a orientação do Dr. Delmar E. Brandão, apresentada ao 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), Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico (BNDE) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Porto Alegre
1980

10880

FT72.15.
K96E

FIS
1995/263596-6
1981/06/16
213

FT 72.15.

INSTITUTO DE FISICA
BIBLIOTECA
Reg. N.º 10.880 Obra: 2133
Fecha de... 16/06/81

À Giselda, Júnior e
Lisiane

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado sob a orientação de Delmar Estevam Brandão, a quem agradeço, de modo especial, pelo apoio, incentivo e inúmeras sugestões recebidas.

A Wido Herwig Schreiner e Paulo Pureur Neto meus agradecimentos pelas discussões, sempre valiosas, e pela participação nas várias etapas deste trabalho.

A Tarciso Antonio Grandi e Fernando Ogiba, pela participação em várias fases no trabalho de laboratório, meu muito obrigado.

A Gilberto Fraga agradeço pelo auxílio na realização de algumas tarefas de laboratório.

À Direção e ao pessoal técnico e administrativo do IFUFRGS, meus agradecimentos.

Meu agradecimento a Cleto Tartarelli, pela execução dos desenhos, e a Maria Cecilia do Amaral, pelo cuidadoso trabalho de datilografia.

A todos os colegas e amigos do IFUFRGS, que contribuíram de uma ou outra forma para a concretização do presente trabalho, minha gratidão.

RESUMO

Medidas de resistividade elétrica foram realizadas nas ligas de Heusler $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)$, onde $x = 0; 0,05; 0,10$ e $0,15$, no intervalo de temperaturas de $4,2$ a 800°K . Foram também efetuadas medidas nas ligas de Heusler Ni_2MnX , com $X = \text{In}, \text{Sn}$ ou Sb , no intervalo de $4,2$ a 300°K . As curvas experimentais mostram claramente a importância do caráter ferromagnético nas resistividades das ligas. Os resultados obtidos para as ligas de cobre, bem como para a liga Ni_2MnSn , estão em concordância com uma interpretação em termos dos modelos de Bloch-Grüneisen e de desordem de spin, e falham quando tentamos obter evidências de espalhamento s-d para os elétrons de condução. Esse não é o caso para as ligas Ni_2MnIn e Ni_2MnSb , em que a presença de processo de espalhamento eletrônico interbanda (s-d), via fonon, foi detectada. Especialmente para as duas últimas ligas, são sugeridas experiências de calor específico e de foto-emissividade eletrônica.

ABSTRACT

Electrical resistivity measurements have been performed on the $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)$ Heusler alloys, where $x = 0, 0.05, 0.10$ and 0.15 , in the temperature range of 4.2 to 800°K . Measurements have also been made on the Ni_2MnX Heusler alloys, with $X = \text{In}, \text{Sn}$ or Sb , in the range of 4.2 to 300°K . The experimental curves clearly show the importance of the ferromagnetic character on the alloys resistivities. The results obtained for the copper alloys, as well as for the Ni_2MnSn alloy, are in agreement with an interpretation in terms of Bloch-Grüneisen and spin-disorder models, and fail to provide evidences of s-d scattering for the conduction electrons. This is not the case for the Ni_2MnIn and Ni_2MnSb alloys, in which the presence of (s-d) interband electronic scattering process, via phonon, was detected. Specially for the two last alloys specific heat and electronic photo-emissivity experiments are suggested.

Í N D I C E

INTRODUÇÃO	1
I - AS LIGAS DE HEUSLER	3
I.1 - Introdução	3
I.2 - A Identificação da Estrutura Heusler	4
I.3 - A Ordem Química e a Estrutura Heusler	10
I.4 - A Ordem Magnética e a Estrutura Heusler	16
I.5 - Séries de Ligas	23
a) A série do cobre	24
b) A série do níquel	28
II - A TEORIA DE TRANSPORTE	31
II.1 - Introdução	31
II.2 - A Equação de Boltzmann	37
II.3 - A Aproximação do Tempo de Relaxação	44
II.4 - A Condutividade Elétrica na Aproximação do Tempo de Relaxação	53
II.5 - O Método Variacional	60
II.6 - Formulação Termodinâmica do Princípio Variacional	68
II.7 - Fórmula Para a Condutividade Elétrica	70
III - A RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM METAIS E LIGAS METÁLICAS	73
III.1 - Introdução	73
III.2 - A Regra de Matthiessen	74
III.3 - A Resistividade Residual	79
III.4 - A Resistividade da Rede. A Teoria de Bloch	86
III.5 - A Resistividade Elétrica nos Metais de Transição	94
III.6 - O Espalhamento Elétron-Elétron	111

III.7 - Desvios da Regra de Matthiessen e Suas Causas	113
IV - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	117
IV.1 - Generalidades	117
IV.2 - Obtenção das Ligas	117
IV.3 - Equipamento de Medida da Resistividade	124
IV.4 - Resultados Experimentais	129
IV.5 - Medidas da Resistividade Elétrica	150
V - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	162
V.1 - Ligas de Cobre	162
V.2 - Ligas de Níquel	192
CONCLUSÕES	209
APÊNDICES	211
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	221

INTRODUÇÃO

O estudo da resistividade elétrica em ligas metálicas magnéticas, contendo metais de transição, pode se tornar importante ao bom entendimento dos mecanismos responsáveis pelo magnetismo das mesmas.

As ligas de Heusler são compostos ternários, intermetálicos, que apresentam estequiometria X_2YZ e estrutura cristalina ordenada $L2_1$. São compostos, em geral, ferromagnéticos, e podem ser obtidos a partir de metais não magnéticos. Este fato, em vista de sua conexão com as teorias gerais do magnetismo, suscitou grande interesse entre os pesquisadores, e persiste ainda hoje. Uma importante propriedade dessas ligas é o fato de se poder alterar suas propriedades magnéticas pela mudança do grau ou tipo de ordem química.

Muitas são as pesquisas já realizadas em ligas de Heusler, especialmente no que tange à estrutura cristalina e aos campos hiperfinos magnéticos. Um número bem menor de trabalhos diz respeito a medidas de calor específico e à determinação de temperaturas críticas de transição magnética.

É interessante notar a quase completa ausência de trabalhos que envolvam o estudo das propriedades de transporte nessas ligas, principalmente, da resistividade elétrica.

Neste trabalho foram estudadas as ligas de Heusler $Cu_2Mn(Al_{1-x}Sn_x)$, no intervalo de concentração de Sn de 0 a 15 at.%, bem como as ligas Ni_2MnX , com $X = In, Sn$ ou Sb . Todas elas apresentam caráter ferromagnético. O objetivo principal do

presente trabalho é obter informações a respeito dos mecanismos de espalhamento eletrônico, utilizando a técnica de medida da resistividade elétrica.

No capítulo inicial é feita uma resenha histórica em ligas de Heusler, iniciando-se em 1903, com F. Heusler, e chegando aos dias de hoje, reportando-nos às pesquisas já realizadas e fornecendo a bibliografia correspondente.

No segundo capítulo é apresentada uma revisão da teoria de transporte, baseada na equação de Boltzmann, dando-se ênfase especial à resistividade elétrica.

No capítulo III são discutidos os principais mecanismos de espalhamento em sólidos, apresentam-se de maneira sucinta algumas teorias sobre a resistividade elétrica em metais e ligas metálicas, e se define o desvio da regra de Matthiessen e suas possíveis causas.

O procedimento experimental é descrito no capítulo IV.

O capítulo V é dedicado à análise e à discussão dos resultados experimentais obtidos.

I - AS LIGAS DE HEUSLER

I.1 - Introdução

O interesse do homem em magnetismo data de vários séculos, mas seu entendimento é recente e ainda incompleto.

Grande parte dos minerais magnéticos que ocorrem na natureza contém o elemento ferro, e até o presente século todos os materiais magnéticos sintetizados continham pelo menos um dos metais de transição ferromagnéticos ferro, cobalto ou níquel.

As ligas de Heusler despertaram interesse a partir de 1903, quando F. Heusler descobriu ser possível preparar ligas ferromagnéticas a partir de elementos não-ferromagnéticos apenas. Ligas Heusler ferromagnéticas foram preparadas a partir de cobre e manganês, com os elementos estanho, alumínio, arsênio, antimônio, bismuto ou boro. Esta descoberta, em vista de sua conexão com as teorias gerais do magnetismo, suscitou grande interesse, provocando um número apreciável de investigações que resultaram na descoberta de um número ainda maior de ligas ferromagnéticas. O interesse em ligas de Heusler, contudo, ainda persiste, desde que ficou estabelecido que elas são compostos ternários intermetálicos cujas propriedades magnéticas podem ser alteradas pela mudança do grau ou tipo de ordem química.

As ligas de Heusler são compostos intermetálicos e, como tais, apresentam a ordem química característica de compostos, brilho metálico e a alta condutividade dos metais.

A maioria dessas ligas tem caráter ferromagnético, enquanto outras, mais recentemente descobertas, apresentam ordem

anti-ferromagnética ou, ainda, são diamagnéticas.

Essas ligas permitem investigar os efeitos da ordem estrutural sobre as propriedades magnéticas e de transporte eletrônico.

I.2 - A Identificação da Estrutura Heusler

F. Heusler, tendo iniciado em 1898 seus trabalhos em ligas ferromagnéticas ternárias, constituídas por elementos dia ou paramagnéticos, descobriu em 1903 uma série de ligas ferromagnéticas, a mais importante delas contendo cobre, manganês e alumínio.

Starck e Haupt, em 1903, mediram as intensidades da magnetização em várias ligas de Heusler contendo cobre, manganês e alumínio ou estanho, e encontraram um máximo na magnetização nas composições aproximadas Cu_2MnAl e $\text{Cu}_6\text{Mn}_3\text{Sn}$ [1].

O sistema Cu-Mn-Sn foi reinvestigado, em 1910, por Ross e Gray [2], e um segundo máximo, de maior intensidade magnética, foi descoberto, próximo da composição Cu_2MnSn ; mostraram, ainda, a alteração das propriedades magnéticas em função do tratamento térmico.

A estrutura cristalina das ligas de Heusler foi investigada, a partir de então, utilizando-se a difratometria de raios-X.

Assim, em 1923, Joung [3] utilizava a radiação de molibdênio e concluía pela existência de uma mistura de estruturas do tipo fcc e bcc na liga Cu_2MnAl .

Em 1928, Persson [4], utilizando a radiação de cromo, mostrou que a estrutura de uma liga ferromagnética com composição próxima a Cu_2MnAl era bcc, mas com os átomos de alumínio formando uma super-rede fcc. Nenhuma tentativa foi realizada, nessa época, no sentido de determinar se os átomos de manganês estavam ordenados de modo análogo, em virtude das dificuldades encontradas em distinguir entre os sítios do cobre e do manganês, utilizando raios-X.

Potter [5], em 1929, investigou a estrutura de monocristais de Cu_2MnAl , utilizando a radiação de cobre, chegando à mesma conclusão a que Persson havia chegado anteriormente. Potter acreditava que os átomos de manganês ocupassem posições especiais, semelhantes às dos átomos de alumínio. Pela semelhança entre as propriedades magnéticas dessa liga e do níquel, concluiu que o ferromagnetismo da liga era devido aos átomos de manganês, arranjados em uma rede cúbica de face centrada.

Dando prosseguimento a suas pesquisas anteriores, Persson [6], em 1929, descobriu que a série de ligas $(\text{CuMn})_3\text{Al}$ era ferromagnética apenas quando a proporção de manganês excedia a 19 át.%. O arranjo dos átomos de alumínio era independente da proporção de manganês presente à liga, dentro de amplos limites. Persson concluiu, então, que a presença de no mínimo 19 át.% de manganês era necessária para produzir uma sub-rede fcc para os átomos de manganês e para que a liga apresentasse caráter ferromagnético. Persson examinou uma série completa de ligas de composição $(\text{CuMn})_3\text{Al}$, variando as proporções de cobre e manganês. Análises por difração de raios-X em ligas com mais de 19 át.%

de manganês, após tratamento térmico prolongado a 210°C , indicaram que as mesmas começavam a se decompor em duas fases: $\beta\text{-Mn}$ e Cu_2MnAl . O máximo ferromagnetismo correspondia à maior quantidade de Cu_2MnAl presente nessas ligas. Concluiu Persson, finalmente, que o ferromagnetismo seria devido à natureza da estrutura cristalina de Cu_2MnAl e estaria ligado à posição dos átomos de manganês nesta estrutura.

O trabalho definitivo, e talvez o mais importante, sobre a estrutura em ligas de Heusler foi realizado, em 1934, por Bradley e Rodgers [7]. O objetivo desse trabalho era determinar a posição dos átomos de manganês em ligas magnéticas, por experiência direta, e testar se uma mudança na estrutura, sem mudança de composição, destruiria o caráter ferromagnético das ligas. Isso decidiria se a condição mais importante para o ferromagnetismo seria a estrutura ou a composição. Bradley e Rodgers prepararam várias ligas com composição aproximada de Cu_2MnAl . Dentre estas escolheram a de $\text{Cu}_{2,2}\text{Mn}_{0,65}\text{Al}_{1,15}$, porque apresentava uma mudança quase completa de estrutura quando submetida a tratamento térmico. Após um recozimento a 500°C , por 6 horas, e resfriamento lento, a estrutura dessa liga correspondia àquela do $\delta\text{-Cu}_9\text{Al}_4$, e a mesma era praticamente não-magnética. A mesma liga, quando submetida a resfriamento rápido, a partir de 800°C , apresentava uma estrutura bcc, com super-rede fcc, e era fortemente ferromagnética. Esses fatos indicavam, claramente, que as propriedades magnéticas eram dependentes da estrutura da liga, aliás como Persson já havia sugerido.

A diferença entre os fatores de espalhamento atômicos do manganês e do cobre, com números atômicos 25 e 29, respecti-

vamente, é pequena para raios-X, e distinguí-los é bastante difícil. Bradley e Rodgers superaram esta dificuldade fazendo uso da difração de raios-X com diferentes comprimentos de onda, e observando as anomalias no fator de espalhamento atômico, que ocorrem quando a frequência da radiação-X fica próxima à frequência de absorção característica do elemento espalhador [8]. Usaram para este fim as radiações de ferro, cobre e zinco. Os fatores de espalhamento do cobre e do manganês são atenuados, quase igualmente, para a radiação de cobre, mas o fator de espalhamento do manganês atenua-se mais que o do cobre com radiação de ferro, e menos do que o do cobre com radiação de zinco. A distinção entre os fatores de espalhamento do cobre e do manganês é, assim, acentuada com a radiação de ferro e reduzida com a de zinco. Os efeitos anômalos de espalhamento estavam evidenciados nas diferenças observadas nas intensidades relativas das linhas de super-rede, ímpares e pares, mostrando conclusivamente que tanto os átomos de cobre como os de manganês estavam ordenados. Estava assim determinada a posição dos átomos de manganês nas ligas de Heusler.

As intensidades das linhas indicavam que a estrutura poderia ser descrita em termos de quatro sub-redes fcc interpenetrantes, A, B, C e D, com coordenadas:

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

Na composição estequiométrica Cu_2MnAl os sítios A e C estão ocupados por átomos de cobre, os sítios B por átomos de manganês e os sítios D por átomos de alumínio. Esse arranjo corresponde à estrutura conhecida em notação cristalográfica como do tipo $L2_1$, e é vista na Figura I.1. A célula unitária é cúbica, com átomos A e C nos cantos dos cubos e átomos B e D, alternadamente, nos centros dos cubos.

As ligas de Heusler podem, então, ser definidas como sendo compostos intermetálicos, na composição estequiométrica X_2YZ , com estrutura $L2_1$.

Nessas ligas X é, em geral, um metal nobre ou de transição (Cu, Ni, Pd, Au, Co, etc), Y normalmente é Mn, e Z é um metal do tipo s-p (In, Sn, Sb, Al, etc).

As ligas contendo Mn usualmente apresentam, além do ordenamento químico, um ordenamento de spins, o que dá origem ao caráter ferro ou anti-ferromagnético nas mesmas.

A estrutura da liga que apresenta desordem aleatória, envolvendo os átomos do tipo Y e Z, é conhecida cristalograficamente como do tipo B2. Por outro lado, se a liga for ordenada e apenas um dos sítios A ou C (ocupados pelos átomos X) estiver vazio, a estrutura da liga XYZ é do tipo $C1_b$.

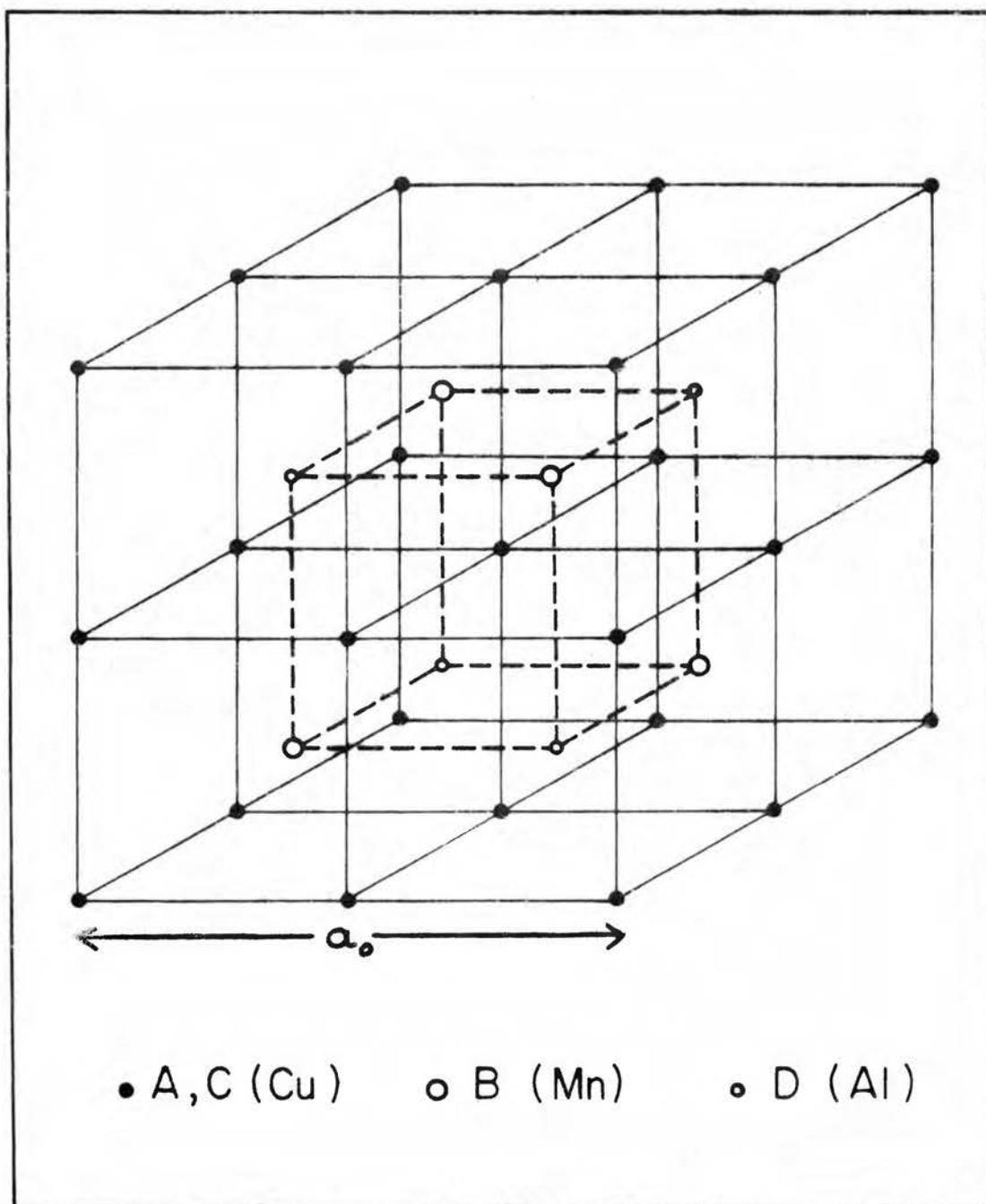


Figura I.1 - A estrutura Heusler L₂₁.

I.3 - A Ordem Química e a Estrutura Heusler

A estrutura química das ligas de Heusler pode mais diretamente ser determinada utilizando-se técnicas de difração. Originariamente a difração de raios-X era a técnica exclusivamente empregada. Mais recentemente, com a introdução de reatores nucleares de alto fluxo, foi possível realizar experiências com difração de neutrons. Independentemente da técnica utilizada, as mesmas considerações geométricas se aplicam, e o reforço do feixe difratado ocorre para ângulos θ que obedecem à equação de Bragg

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

onde λ é o comprimento de onda associado aos raios-X ou aos neutrons, e d_{hkl} é o espaçamento entre planos espalhadores. Em sistemas cúbicos, que por ora são os que nos interessam mais de perto, a separação de planos com índices de Miller (hkl) pode ser expressa como

$$d_{hkl} = a_0 / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (I.2)$$

onde a_0 é o parâmetro de rede da célula unitária. Conseqüentemente, em uma rede cúbica, o reforçamento das linhas de difração ocorrem para ângulos θ tais que

$$\sin\theta = \lambda (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} / 2a_0 \quad (I.3)$$

Nem todas combinações de h , k e ℓ são possíveis pois, para algumas, ocorre interferência destrutiva entre ondas espalhadas em diferentes pontos na célula unitária. A estrutura generalizada, descrita anteriormente, de 4 sub-redes interpenetrantes A, B, C e D, dá origem a reflexões de Bragg distintas de zero apenas quando os índices de Miller dos planos espalhadores são ou todos pares, ou todos ímpares. Os planos pares podem ser subdivididos em dois grupos: aqueles para os quais $(h+k+\ell)/2$ é ímpar, e aqueles para os quais $(h+k+\ell)/2$ é par. As intensidades dessas reflexões são proporcionais aos quadrados dos módulos dos fatores de estrutura, $F(hk\ell)$, que para os três tipos de reflexão podem ser expressos [8] por

$$\begin{array}{ll}
 h, k, \ell \text{ todos ímpares} & F(111) = \left[4 \left[(f_A - f_C)^2 + (f_B - f_D)^2 \right]^{1/2} \right] \\
 (h+k+\ell) = 4n+2 & F(200) = \left[4 \left[f_A - f_B + f_C - f_D \right] \right] \\
 (h+k+\ell) = 4n & F(220) = \left[4 \left[f_A + f_B + f_C + f_D \right] \right]
 \end{array} \quad (I.4)$$

onde f_A , f_B , f_C e f_D são os fatores de espalhamento médios para os sítios A, B, C e D, respectivamente. $F(111)$ e $F(200)$ contêm termos que envolvem diferenças de fatores de espalhamento, sendo portanto dependentes da ordem. Essas reflexões são denominadas de reflexões de super-rede, e estariam ausentes do espectro de difração se todos os fatores de espalhamento fossem iguais. $F(220)$, por outro lado, é uma soma de fatores de espalhamento, sendo portanto independente da ordem. As reflexões desse tipo são conhecidas como reflexões principais.

Em uma liga de Heusler X_2YZ ordenada, os átomos X ocu

para os sítios A e C, os átomos Y os sítios B, e os átomos Z os sítios D. Nesse caso os fatores de estrutura para uma liga de Heusler seriam

$$\begin{aligned} F(111) &= 4 | (f_Y - f_Z) | \\ F(200) &= 4 | 2f_X - (f_Y + f_Z) | \\ F(220) &= 4 | 2f_X + (f_Y + f_Z) | \end{aligned} \quad (I.5)$$

O estado de ordem de uma estrutura cristalina é definido através de parâmetros de ordem [9]. Não é possível descrever o estado de ordem de ligas ternárias com um parâmetro apenas, exceto em casos especiais, como quando a desordem é perfeitamente aleatória. Considerações de energia determinam, na prática, que a probabilidade de um tipo de desordem atômica é distinta de um outro, e assim torna-se necessário um conjunto de parâmetros de ordem. Infelizmente, sua determinação a partir das intensidades das reflexões de super-rede é, em geral, bastante difícil e ambígua. Uma solução limitada, mas informativa, pode ser obtida considerando-se apenas um número restrito de maneiras em que uma determinada liga ternária pode se desordenar. O grau de desordem pode ser representado por um parâmetro de desordem α que, para uma liga de Heusler, é definido como a fração de átomos, Y ou Z, que não estão em suas sub-redes corretas. A Tabela I.1 ilustra sete dessas maneiras em que, uma liga na composição Heusler X_2YZ , poderia estar arranjada em 4 sub-redes fcc interpenetrantes. O tipo 1 é o arranjo correto dos átomos na estrutura Heusler $L2_1$. Os tipos 2 e 4 representam um desvio do arranjo

$L2_1$, quando a desordem ocorre apenas entre uma das sub-redes X e a sub-rede Y, ou a sub-rede Z, respectivamente. Se a desordem desse tipo acontece, o estado inicial de ordem \bar{e} substituído por outro estado de ordem quando $\alpha(2,4) = 1$. Nessa situação os átomos X ocuparão sub-redes adjacentes, digamos B e C, e os átomos Y e Z estarão nas sub-redes A e D, respectivamente. Se a desordem ocorre entre qualquer um dos sítios X e, ou o sítio Y, ou o sítio Z, então os arranjos atômicos são do tipo 3 ou 5, respectivamente. O tipo 6 \bar{e} o arranjo atômico quando os átomos X permanecem ordenados e a desordem ocorre apenas entre os sítios Y e Z. Para $\alpha(6) = 1/2$ há ocorrência de ordem binária completa na estrutura B2. O arranjo atômico, quando ocorre desordem aleatória (tipo 7), \bar{e} bcc e cristalograficamente \bar{e} conhecido por A2. Para $\alpha(7) = 3/4$ a desordem \bar{e} completa.

Os efeitos dos vários tipos de desordem nos quadrados dos fatores de estrutura das reflexões de super-rede e, consequentemente, sobre as intensidades dessas reflexões, podem ser analisados através das curvas F^2 versus α . Verifica-se, em geral, que um dos tipos de desordem acima predomina em ligas na composição Heusler, e o estado de ordem pode ser descrito, satisfatoriamente, em termos de um grau de desordem preferencial, juntamente com alguma desordem aleatória. O tipo de desordem, se existir, que predomina fica usualmente claro a partir da inspeção de gráficos de F^2 versus α . Em particular, a desordem do tipo 6, que \bar{e} comum em ligas contendo Al, Ga ou In, \bar{e} facilmente reconhecida quando as linhas de super-rede ímpares são reduzidas em intensidade, mas as linhas de super-rede pares não são afetadas. A desordem aleatória do tipo 7, resulta numa redução da intensidade de todas as linhas de super-rede na mesma proporção.

Tabela I.1 - Arranjos dos átomos da liga X_2YZ , em 4 sub-redes (fcc) interpenetrantes A, B, C e D, para os tipos de desordem mais prováveis [9].

TIPO DE DESORDEM	SUB-REDE A	SUB-REDE B	SUB-REDE C	SUB-REDE D
1. COMPLETAMENTE ORDENADA ($L2_1$)	X	Y	X	Z
2. DESORDEM (X-Y)	$(1 - \alpha)X + \alpha Y$	$(1 - \alpha)Y + \alpha X$	X	Z
3. DESORDEM (X-Y-X)	$(1 - \frac{\alpha}{2})X + \frac{\alpha}{2} Y$	$(1 - \frac{\alpha}{2})Y + \alpha X$	$(1 - \frac{\alpha}{2})X + \frac{\alpha}{2} Y$	Z
4. DESORDEM (X-Z)	$(1 - \alpha)X + \alpha Z$	Y	X	$(1 - \alpha)Z + \alpha X$
5. DESORDEM (X-Z-X)	$(1 - \frac{\alpha}{2})X + \frac{\alpha}{2} Z$	Y	$(1 - \frac{\alpha}{2})X + \frac{\alpha}{2} Z$	$(1 - \alpha)Z + \alpha X$
6. DESORDEM (Y-Z) (B2)	X	$(1 - \alpha)Y + \alpha Z$	X	$(1 - \alpha)Z + \alpha Y$
7. DESORDEM (X-Y-X-Z) (A2)	$(1 - \frac{2}{3}\alpha)X + \frac{\alpha}{3}(Y + Z)$	$(1 - \alpha)Y + \frac{2}{3}(2X + Z)$	$(1 - \frac{2}{3}\alpha)X + \frac{\alpha}{3}(Y + Z)$	$(1 - \alpha)Z + \frac{\alpha}{3}(2X + Y)$

A utilização conjunta de dados de difração de raios-X e de neutrons é, usualmente, suficiente para a determinação não-ambígua do estado de ordem química em qualquer liga de Heusler. Os dados obtidos através da difração de neutrons são, normalmente, utilizados para determinar quantitativamente o grau e o tipo de desordem, que por ventura exista, e aqueles de raios-X para confirmação qualitativa e eliminação de possíveis ambigüidades. Há duas razões principais para isso. Em primeiro lugar, as intensidades dos picos de difração de neutrons podem ser determinados, em geral, com muito maior precisão do que aquelas correspondentes aos picos de raios-X, porque as correções devidas à absorção de neutrons são negligenciáveis, enquanto que aquelas devidas à absorção de raios-X são consideráveis. Essas absorções variam rapidamente com o ângulo, de uma maneira complicada. Por outro lado, para neutrons, os comprimentos de espalhamento são muitas vezes mais favoráveis. Isso acontece porque o espalhamento dos neutrons é devido a uma interação direta com os núcleos, enquanto que o espalhamento dos raios-X se deve a sua interação magnética com as nuvens eletrônicas dos átomos. Em consequência disso, as amplitudes de espalhamento para raios-X aumentam fracamente com o número atômico, sendo difícil distinguir entre elementos próximos na tabela periódica. Vale dizer ainda que, uma vez que todas as amplitudes de espalhamento para raios-X têm o mesmo sinal algébrico, as linhas de super-rede tendem a ser mais fracas que as linhas principais. A amplitude de espalhamento para neutrons é, usualmente, expressa em termos de um comprimento de espalhamento b [10]. Em contraste com raios-X, b varia irregularmente com o ângulo, assumindo valores positivos

e negativos, e diferentes para os diferentes isótopos. Assim, elementos adjacentes na tabela periódica podem, na maioria das vezes, ser distinguidos de maneira clara, utilizando-se neutrons. Além disso, compostos intermetálicos contendo elementos com comprimentos de espalhamento de sinais distintos, terão as intensidades das linhas de super-rede comparáveis às das linhas principais. Esse é, felizmente, o caso com a maioria das ligas de Heusler, pois o Mn, que é o constituinte mais comum, possui comprimento de espalhamento negativo, enquanto para os demais constituintes eles são positivos. Assim, o Mn, difícil de ser distinguído dos demais metais de transição utilizando-se raios-X, é particularmente fácil de ser localizado através de neutrons.

I.4 - A Ordem Magnética e a Estrutura Heusler

Já ficara estabelecido, através dos trabalhos realizados em ligas de Heusler, desde Heusler (1903) até Bradley e Rodgers (1934), que a estrutura química das ligas era fator importante na determinação das propriedades magnéticas, e que os átomos de Mn eram os portadores do momento magnético.

A primeira evidência, confirmando esses fatos foi constatada por Felcher [11], em 1963, analisando espectros obtidos através da difração de neutrons.

O neutron possui spin $1/2$ e momento magnético $1,9 \mu_N$. A interação desse momento com o momento magnético de um átomo magnético produz um espalhamento magnético adicional ao espalhamento nuclear do neutron. Muitas vezes, a amplitude desse espa-

lhamento adicional é comparável àquela do espalhamento neutron-núcleo.

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

A maioria dos elementos magnéticos, ligas ou compostos envolve elementos que se encontram na primeira série dos elementos de transição (Mn, Fe, Co, Ni etc), com camadas 3d incompletas, ou da série das terras raras, com camada 4f incompleta.

O espalhamento magnético envolve os elétrons 3d ou 4f que estão distribuídos em região do espaço com dimensões comparáveis àquelas dos comprimentos de ondas dos neutrons térmicos. Conseqüentemente, a amplitude de espalhamento magnético apresentará uma dependência no fator de forma $f(\sin\theta/\lambda)$ semelhante àquela para os raios-X.

Em 1939 Halpern e Johnson [12] mostraram que, para íons paramagnéticos orientados de modo completamente aleatório, haverá uma secção de choque paramagnética de espalhamento

$$\frac{d\sigma_p}{d\Omega} = \frac{2}{3} S(S+1) \left(\frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right)^2 N f^2, \quad (I.6)$$

onde S é o spin atômico, e e m são a carga e a massa do elétron, γ é o momento magnético do neutron, N é o número de átomos e f é o fator de forma magnético.

A secção de choque total de espalhamento será:

$$\sigma_p = \frac{8\pi}{3} S(S+1) \left(\frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right)^2 N \overline{f^2} \quad , \quad (I.7)$$

onde $\overline{f^2}$ é o valor médio de f^2 , integrado sobre todas as direções.

O espalhamento paramagnético é incoerente e apenas se soma, como ruído, ao fundo do espectro de difração.

Abaixo de certa temperatura, Curie ou Néel, os átomos que possuem momento magnético tornam-se ordenados em configuração paralela, antiparalela ou mais complexa. Quando a temperatura decresce o grau de ordem magnética aumenta. Acima da temperatura de ordenamento há paramagnetismo.

A secção de choque diferencial para espalhamento magnético em materiais magnéticos ordenados é dada pela expressão [12]

$$\frac{d\sigma_m}{d\Omega} = q^2 S^2 \left(\frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right)^2 N f^2 \quad , \quad (I.8)$$

na qual \vec{q} é o vetor interação magnética

$$\vec{q} = \vec{\epsilon}(\vec{\epsilon} \cdot \vec{k}) - \vec{k} \quad , \quad (I.9)$$

onde \vec{k} é um vetor unitário na direção do momento magnético atômico, e $\vec{\epsilon}$ é o vetor espalhamento, um vetor unitário normal ao plano espalhador.

Uma vez que, em materiais magnéticos ordenados os spins magnéticos tem relação fixa e regular entre si, há coerência entre as ondas espalhadas, e picos do tipo Bragg são produzidos.

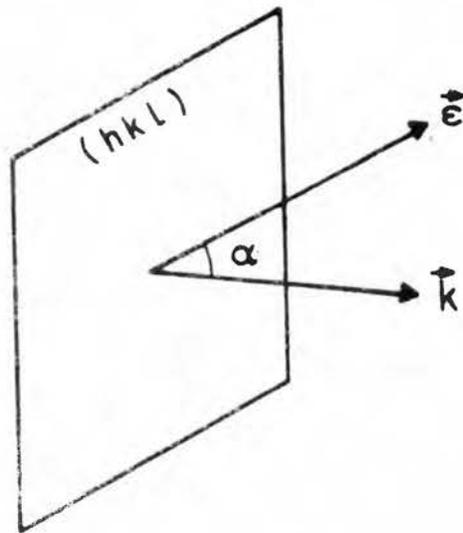


Figura I.2 - Os vetores espalhamento (\vec{k}) e magnetização (\vec{E}).

A cada átomo magnético podemos associar uma amplitude de espalhamento magnético [13]

$$p = \left(\frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right) S f = 0,269 \mu f \quad , \quad (I.10)$$

onde μ é o momento magnético atômico devido ao spin S .

Esta é o equivalente magnético ao comprimento de espalhamento nuclear b , e pode ser calculada se o momento magnético for conhecido.

Em vista desta relação (I.10) podemos escrever a relação (I.8), por átomo, na forma

$$\frac{d\sigma_m}{d\Omega} = q^2 p^2 \quad (I.11)$$

e, analogamente, no caso nuclear

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = b^2 \quad . \quad (I.12)$$

Para neutrons não-polarizados não há coerência entre as amplitudes de espalhamento nuclear e magnético, e apenas as intensidades se somam. Nesse caso a secção de choque diferencial total, por átomo, seria dada por

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 + q^2 p^2 \quad . \quad (I.13)$$

Em materiais ferromagnéticos as células unitárias magnéticas e química têm a mesma dimensão e, portanto, os picos Bragg magnéticos e nucleares se superpõem.

Em materiais anti-ferromagnéticos a dimensão da célula unitária magnética é, em geral, duas vezes a da célula unitária química e, conseqüentemente, as reflexões nucleares e magnéticas não estão superpostas. Nesse caso não há dificuldade em distinguir entre os dois tipos de reflexões.

O fator de estrutura nuclear pode ser escrito [14]

$$F_N^2 = \left| \sum_n b e^{2\pi i (hu_n + kv_n + lw_n)} \right|^2 e^{-2W} \quad (I.14)$$

e o fator de estrutura magnética como

$$F_M^2 = \left| \sum_n p e^{2\pi i (hu_n + kv_n + lw_n)} \right|^2 e^{-2W} \quad (I.15)$$

Assim o fator de estrutura total poderia ser escrito como

$$F_T^2 = F_N^2 + F_M^2 \quad (I.16)$$

Em vista da relação (I.9) podemos escrever

$$q^2 = 1 - (\vec{\epsilon} \cdot \vec{k})^2 \quad (I.17)$$

Mas, se o ângulo entre $\vec{\epsilon}$ e \vec{k} for α , teremos

$$q^2 = 1 - \cos^2 \alpha = \text{sen}^2 \alpha \quad (I.18)$$

Se os momentos magnéticos estiverem alinhados no plano (hkl) , $\alpha = 90^\circ$ e $q^2 = 1$. Porém, se os momentos estiverem alinhados ao longo da direção $[hkl]$, $\alpha = 0$ e $q^2 = 0$.

Em materiais de simetria magnética cúbica não há um único eixo de simetria e q^2 , para uma família de planos $\{hkl\}$, assumirá o valor médio $2/3$. Por outro lado, em materiais com um único eixo magnético, a direção do momento magnético pode ser determinada relativamente àquela do eixo e $0 \leq q^2 \leq 1$.

Se um campo magnético suficientemente intenso for aplicado a um ferromagneto, saturando-o, o momento magnético pode alinhar-se na mesma direção do campo, e a direção de \vec{k} fica definida univocamente. Essa técnica pode ser utilizada para separar as componentes nuclear e magnética de uma reflexão de Bragg, aplicando o campo paralelamente ($q^2 = 0$) e perpendicularmente ($q^2 = 1$) ao vetor espalhamento. No primeiro caso, as reflexões

observadas são puramente nucleares, enquanto no segundo temos uma mistura conveniente de ambas. A contribuição magnética pode então ser determinada através da diferença entre os dois espectros.

Outras técnicas alternativas para separar os espalhamentos nuclear e magnético existem.

Com neutrons não-polarizados não há relação coerente de fase entre as amplitudes de espalhamento nuclear e magnética, enquanto que para neutrons polarizados ela existe. Se $\vec{\lambda}$ é um vetor unitário na direção de polarização, podemos escrever, por átomo, a secção de choque diferencial total, para neutrons polarizados, através da relação

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim b^2 + q^2 p^2 + 2pb\vec{q} \cdot \vec{\lambda} \quad , \quad (I.19)$$

e poderíamos definir um comprimento de espalhamento através da quantidade $(b + \vec{q} \cdot \vec{\lambda} p)$.

A técnica de neutrons polarizados é, em especial, utilizada quando da necessidade da determinação precisa de amplitudes de espalhamento magnéticas pequenas, quando comparadas com as nucleares. Para um melhor entendimento dessa técnica indicamos o trabalho de Low, em livro editado por Foner [15].

Felcher [11] investigou a distribuição do momento magnético na liga Cu_2MnAl , valendo-se de um campo magnético intenso para separar a contribuição magnética da nuclear, no espalhamento de neutrons térmicos não-polarizados. Mostrou, assim procedendo, que a liga era quimicamente ordenada em alto grau e que, dentro da precisão, de suas experiências, o momento magnético to

tal da molécula poderia ser atribuído ao átomo de Mn.

Webster [16] confirmou, posteriormente, que na maioria das ligas de Heusler, contendo Mn, o momento magnético está confinado nos sítios do Mn e é da ordem de 4 magnetons de Bohr por átomo. As únicas exceções conhecidas são uma série de ligas contendo Co e Mn, em que o momento magnético é compartilhado com os átomos de Co [13].

A liga Pd_2MnIn , por outro lado, foi a primeira liga de Heusler anti-ferromagnética a ser observada [16] e ilustra o uso da difração de neutrons não-polarizados na determinação de estruturas magnéticas. Nesse trabalho foram ainda observados os efeitos da desordem química em estruturas magnéticas.

I.5 - Séries de Ligas

Até aqui apenas fizemos menção a ligas de Heusler contendo Mn. Existem, porém, ligas em que, ao invés de Mn, aparece um dos metais de transição: Ti, Hf, Nb, Zr ou V. É interessante notar, ainda, a existência de outras ligas em que o elemento maioritário não é o Cu ou o Pd, mas um dos elementos: Ni, Co, Pt, Au, Rh, Fe ou Ir.

Podemos classificar as ligas em diferentes séries, de acordo com o elemento majoritário. Assim podemos distinguir as séries do Cu, do Pd, do Ni, do Co, da Pt, do Au, do Rh, do Fe, do Ir, etc.

Essa variedade de ligas enriquece o estudo de suas propriedades físicas, uma vez que permite verificar a variação des

sas propriedades com relação à troca dos elementos em cada sítio da rede.

Na literatura são encontradas algumas referências a respeito dessas séries, que se encontram relacionadas na Tabela I.2. Nesta tabela apresentamos a maioria das ligas de Heusler até hoje conhecidas, bem como algumas propriedades das mesmas, a saber: caráter ferro (F) ou anti-ferromagnético (A), parâmetro de rede (a_0), temperatura crítica de transição magnética (T_C ou T_N), e o número de magnetons de Bohr por átomo de Mn ou Co.

As ligas de Heusler das séries do cobre, do níquel e do paládio foram, até hoje, as mais estudadas, principalmente, no que tange às estruturas química e magnética das mesmas. Nada ou quase nada, foi realizado no sentido de determinar e explicar o transporte elétrico em tais ligas.

Dentre essas três séries, nos interessam mais de perto as séries do cobre e do níquel, pois algumas de suas ligas são parte integrante do presente trabalho.

a) A série do cobre

Entre as ligas da série do cobre podemos citar, em especial, as ligas Cu_2MnAl e Cu_2MnSn . Já os primeiros estudos sobre ordenamento estrutural em ligas de Heusler foram baseados nas ligas Cu_2MnAl [7] e Cu_2MnSn [2]. Outros trabalhos tiveram, mais tarde, por objetivo o estudo das propriedades em ligas de Heusler [5,11,17,29,30 e 31], a difração de neutrons [11,30 e 32] a decomposição de fases e temperatura de ordenamento [33,34,35 e 36], bem como propriedades cristalográficas, deformações plásticas e mecânicas [37,38 e 39].

Tabela I.2 - As séries de ligas de Heusler e algumas de suas propriedades.

Liga	Ref.	F ou A	a_o (Å)	T_C ou T_N (°K)	$\mu_B/\text{átomo}$		ESTRUTURA
					Mn	Co	
Cu_2MnAl	17	F	5,96	600	3,8	-	$L2_1$
Cu_2MnSn	17	F	6,17	(530)	4,11	-	"
Cu_2MnIn	17	F	6,20	520	4,04	-	"
Cu_2MnSb	17	A	6,10	38	-	-	"
Cu_2NiSn	18	-	5,97	-	-	-	"
Ni_2MnSn	19	F	6,05	344	4,1	-	"
Ni_2MnIn	19	F	6,07	323	4,4	-	"
Ni_2MnSb	19	F	6,00	360	3,3	-	"
Ni_2MnGa	19	F	5,83	379	4,2	-	"
Ni_2MnAl	27	A	5,82	300	4,2	-	B2
Pd_2MnAl	19	A	6,17	240	4,4	-	"
Pd_2MnSn	19	F	6,38	189	4,2	-	$L2_1$
Pd_2MnIn	19	A	6,37	142	4,3	-	"
Pd_2MnSb	19	F	6,42	247	4,4	-	"
Pd_2MnGe	19	F	6,17	170	3,2	-	"
Co_2MnAl	13	F	5,76	693	3,01	0,50	B2
Co_2MnSn	13	F	6,00	829	3,58	0,75	$L2_1$
Co_2MnSb	13	F	5,93	600	3,76	0,75	"
Co_2MnGa	13	F	5,77	694	3,01	0,52	"
Co_2MnGe	13	F	5,74	905	3,61	0,75	"
Co_2MnSi	13	F	5,65	985	3,57	0,75	"
Pt_2MnAl	20	A	6,24	190	-	-	"
Pt_2MnGa	20	A	6,16	75	-	-	"
Au_2MnAl	21	F	6,37	220	4,75	-	"

Tabela I.2 - Continuação

Liga	Ref.	F ou A	a_0 (Å)	T_C ou T_N (°K)	$\mu_B/\text{átomo}$		Estrutura
					Mn	Co	
Rh_2MnAl	22	A	6,02	26	4,7	-	$L2_1$
Rh_2MnGe	20	F	5,99	450	4,3	-	"
Rh_2MnSn	23	F	6,24	412	3,1	-	"
Rh_2NiSn	23	F	6,14	93	0,6	-	"
Ir_2MnAl	22	A	6,03	500	3,5	-	"
Ir_2MnGa	24	F	6,05	24	4,1	-	"
Co_2VSn	25	F	5,98	105	-	0,28	"
Co_2VAl	19	F	5,77	310	-	0,92	"
Co_2VGa	26	F	5,79	349	-	1,05	"
Co_2NbSn	27	F	6,15	119	-	0,26	"
Co_2HfAl	19	F	6,02	193	-	0,40	"
Co_2HfSn	28	F	6,22	394	-	0,80	"
Co_2HfGa	19	F	6,03	186	-	0,30	"
Co_2TiAl	29	F	5,85	138	-	0,35	"
Co_2TiSn	29	F	6,07	359	-	1,03	"
Co_2TiGa	29	F	5,85	130	-	0,40	"
Co_2ZrAl	19	F	6,08	444	-	0,92	"
Co_2ZrSn	28	F	6,25	310	-	1,05	"

Importante se faz ressaltar, aqui, o papel que assume o tratamento térmico na obtenção da fase $\beta(L2_1)$ em ligas de Heusler, sem que ocorram precipitações de outras fases.

Foi com esse objetivo que Bradley e Rodgers [7] obtiveram uma liga de Cu_2MnAl , fundindo-a em forno de indução, submetendo-a após a um recozimento a $800^\circ C$, por meia hora, e, subsequentemente, a um resfriamento rápido até $0^\circ C$. Assim procedendo, conseguiram como resultado uma liga Cu_2MnAl na fase $L2_1$ e de caráter ferromagnético. Não foi percebida a presença de outras fases.

Outros pesquisadores perseguiram o mesmo objetivo. Kimura et alii [40] verificaram a persistência da fase $L2_1$ a temperaturas inferiores a $750^\circ C$, através da difração de raios-X.

Oxley, Tebble e Williams [17] obtiveram a fase $L2_1$, após resfriamento rápido desde $650^\circ C$, em água a $0^\circ C$. Um maior ordenamento da liga foi conseguido ao realizarem um recozimento, por vários dias, a $200^\circ C$.

Johnston e Hall [30] realizaram um resfriamento rápido na liga, a partir de $840^\circ C$, em água a $0^\circ C$; após submeteram essa liga a um recozimento prolongado entre 200 e $300^\circ C$; através da difração de raios-X e de neutrons concluíram pela não existência da estrutura $L2_1$ a $700^\circ C$; através da análise térmica diferencial observaram um pico entre 625 e $630^\circ C$, que foi atribuído a um mecanismo de desordem na liga.

A única tentativa de fixar a temperatura de ordenamento da liga Cu_2MnAl na fase $L2_1$, através de medidas de resistividade elétrica dinâmica, durante um resfriamento da amostra a par

tir de 800°C , foi realizada por Ohoyama, Webster e Tebble [34]. Assim procedendo obtiveram a temperatura de 650°C para a transição $\text{B2} \rightarrow \text{L2}_1$.

Gras, Chevereau e Dubois [35], utilizando a técnica de difração de raios-X a altas temperaturas, estudaram a decomposição da fase L2_1 da liga Cu_2MnAl nas fases $\gamma(\text{Cu}_9\text{Al}_4)$, $\beta\text{-Mn}$ e $\text{Cu}_3\text{Mn}_2\text{Al}$. A amostra utilizada havia sido obtida através de resfriamento rápido desde 800°C .

Utilizando amostra obtida da mesma forma, Chevereau, Gras e Dubois [36] puderam determinar a temperatura de transição $\text{L2}_1 \leftrightarrow \text{B2}$ como sendo $(620 \pm 20)^{\circ}\text{C}$. Determinaram, também, a temperatura de transição $\text{B2} \leftrightarrow \text{A2}$ como sendo de $(780 \pm 10)^{\circ}\text{C}$.

Todos esses fatos aqui relatados, confirmam que a estrutura L2_1 é alcançada na liga Cu_2MnAl , desde que haja um resfriamento rápido, em água a 0°C , a partir de temperaturas superiores a 650°C , seguido de um recozimento a temperaturas entre 100 e 250°C , por algumas horas ou dias.

b) A série do níquel

Entre as ligas da série do níquel, podemos citar, entre outras, como as mais estudadas, as ligas Ni_2MnIn , Ni_2MnSn e Ni_2MnSb .

Alguns trabalhos publicados na literatura se dedicam ao estudo do ordenamento estrutural [41,42 e 43], enquanto outros se dedicam ao estudo das propriedades magnéticas [41, 44 e 45], à difração de neutrons [46] e à decomposição de fases e temperatura de ordenamento [47,48 e 49]. Apenas o trabalho de Austin [50] se dedica a medidas de resistividade elétrica em ligas

de níquel, em função da pressão.

Vários são os trabalhos que, por sua importância para um melhor entendimento das ligas Ni_2MnSn , Ni_2MnIn e Ni_2MnSb , merecem um destaque especial.

Assim é que, Hames [41], empregando a técnica de difração de raios-X, investigou a liga Ni_2MnIn , concluindo pela existência de estrutura $L2_1$. Concluiu também que o ferromagnetismo nessa liga é função da distância Mn-Mn.

Webster [9] estudou, utilizando-se da difração de neutrons, as ligas Ni_2MnSn , Ni_2MnIn e Ni_2MnSb , entre outras, e concluiu que as mesmas apresentavam estrutura do tipo $L2_1$ e caráter ferromagnético.

Soltys [47], preparando amostras da liga Ni_2MnIn e submetendo-as a distintos tratamentos térmicos, determinou, através da difração de raios-X, as temperaturas de transição $B2 \rightarrow L2_1$, $L2_1 \rightarrow B2$ e $B2 \rightarrow A2$. A primeira, segundo Soltys, se dá a 550°C , a segunda a 950°C e a última a 1050°C .

A liga Ni_2MnSb foi investigada por Schaf et alii [51]. A amostra foi obtida através da sinterização dos componentes metálicos a 680°C , durante algumas horas, seguida de fusão a 1100°C e recozimento a 800°C por um dia. Realizando difração de raios-X e de neutrons, determinaram o parâmetro de rede da liga na estrutura $L2_1$, bem como a temperatura de transição magnética e o momento magnético por átomo de Mn.

Stager e Campbell [49] prepararam a liga Ni_2MnSn , através da fusão dos componentes em forno de indução, efetuando resfriamento rápido até a temperatura ambiente e recozimento a 700°C por 17 dias. Esse processo foi concluído através de novo resfria

mento brusco, idêntico ao anterior. A amostra foi então pulverizada e recozida a 700°C por 10 dias. As análises através de raios-X e de neutrons revelaram a presença de fase $L2_1$ com cerca de 3% de desordem do tipo Ni-Mn e Ni-Sn.

Kuzmin et alii [52], utilizando-se de técnicas de difração de raios-X, análise metalográfica e análise térmica em amostras de Ni_2MnSn , submetidas a resfriamento lentamente, concluíram pela não ocorrência de transição de fase nestas amostras.

Shinohara [53] preparou amostras de Ni_2MnSn e Ni_2MnSb , sinterizando os componentes, submetendo-os depois a um recozimento a 750°C e resfriamento rápido em água fria, a partir desta temperatura. Através da difração de raios-X concluiu pela existência de fase $L2_1$ e pequena quantidade de outra fase em suas amostras.

Leiper et alii [54] obtiveram uma amostra de Ni_2MnSn , efetuando a fusão dos componentes a 1100°C . Com a finalidade de investigar os efeitos do tratamento térmico, a amostra foi, então, resfriada lenta, ou rapidamente, até a temperatura ambiente. Outra amostra da mesma liga foi recozida por 120 h a 850°C , e então resfriada lentamente. Utilizando difração de raios-X, chegaram à conclusão de que os resultados eram independentes do tratamento térmico.

II - A TEORIA DE TRANSPORTE

II.1 - Introdução

Os primeiros problemas de transporte propriamente manuseados em física foram quantidades como a viscosidade ou a conductividade térmica dos gases, estudados por Boltzmann e Maxwell, entre outros. Poderíamos iniciar por esses exemplos mais antigos, mas existe uma situação ainda mais simples que é o modelo de elétrons em metais, em que imaginamos os elétrons espalhados por impurezas e irregularidades no meio. A diferença entre este modelo e o gás é que podemos imaginar as impurezas como fixas e, portanto, tratar com um problema a um corpo, enquanto em um gás cada colisão envolve duas partículas, ambas possuindo propriedades estatísticas. O modelo de elétrons não é, em princípio, distinto, mas torna as considerações mais simples.

Muito tem sido realizado, até hoje, no sentido da formulação de uma teoria quântica em transporte. O que se tem observado, entretanto, é que a teoria semiclássica, baseada na equação de transporte de Boltzmann, constitui, ainda hoje, uma excelente aproximação, conduzindo a interpretações físicas mais simples e diretas.

A condutividade elétrica σ é uma característica do material, que relaciona a densidade de corrente elétrica \vec{J} com o campo elétrico aplicado \vec{E} , isto é

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

Esta nada mais é do que a formulação microscópica da lei de Ohm.

Do mesmo modo, a condutividade térmica é uma característica do material que conecta a corrente de calor \vec{Q} com a variação na temperatura, ou seja

$$\vec{Q} = -\kappa \nabla T \quad . \quad (II.2)$$

Do ponto de vista microscópico, a corrente elétrica é produzida pelo movimento das partículas carregadas sob ação de um campo externo. De maneira análoga, a corrente de calor é devida ao deslocamento de energia portada pelas partículas na presença de um gradiente de temperatura. Em um caso se tem transporte de carga e em outro transporte de energia.

É nosso objetivo, no presente capítulo, derivar a equação de Boltzmann e, após fazer uso de algumas circunstâncias simplificadoras, expressar a condutividade elétrica numa forma conveniente. Muitas vezes, em lugar da condutividade elétrica, se usa o seu recíproco, a resistividade (ρ). O cálculo destas e de outras grandezas é o objetivo da teoria de transporte. Esta teoria conclui que tais grandezas não são, de um modo geral, estritamente constantes, mas podem depender de diferentes parâmetros, como por exemplo a temperatura.

Nos metais os elétrons são os portadores de carga e seus movimentos são governados, de um lado, pelo campo cristalino e, de outro, pelo campo externo. No limite da aproximação adiabática, o campo cristalino provém do potencial periódico das partículas da rede cristalina em repouso. O comportamento dos

elétrons no potencial periódico corresponde a um movimento uniforme através do cristal, em que os elétrons podem seguir, sem obstáculo, um campo externo. Portanto, no caso de redes cristalinas estáticas perfeitas de metais alcalinos ou nobres (não de transição) não ocorre espalhamento eletrônico. O espalhamento se produz pelas vibrações das partículas da rede, através das quais a periodicidade do potencial e, por isto, o movimento dos elétrons são perturbados. Estamos, então, na presença da interação elétron-rede. Para visualizar melhor esta interação, consideremos as colisões entre elétrons e fonons, que correspondem a excitações elementares da rede. Os elétrons não seguem mais, sem obstáculo, o campo externo, devido a esse mecanismo de espalhamento, dando origem à resistividade finita. Contudo, a interação elétron-rede não é a única causa de resistência, mas qualquer desvio da periodicidade da rede, como por exemplo a presença de defeitos, é também uma causa adicional. Em geral, tanto as colisões dos elétrons com fonons, como com defeitos, são responsáveis pela resistência e, por conseguinte, pela condutividade finita em metais.

A relação (II.1) apenas é válida em meios uniformes e isotrópicos, em que a corrente e o campo externo têm a mesma direção. Nos sólidos, devido à anisotropia cristalina, este não é o caso mais geral e, em lugar de (II.1), se tem a relação tensorial

$$J_i = \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} E_j \quad (\text{II.3})$$

entre as componentes de \vec{J} e \vec{E} , em que a condutividade é descrita

ta pelo tensor σ_{ij} . Apesar disso, essa complicação é em geral ignorada, já que na maioria das vezes estamos em presença de cristais cúbicos. Assume-se, portanto, que o tensor condutividade possa ser escrito na forma

$$\sigma_{ij} = \sigma \delta_{ij} \quad . \quad (\text{II.4})$$

Mesmo a relação linear entre corrente e campo não é tão óbvia. Ao contrário, ela pressupõe que os elétrons entreguem imediatamente à rede a energia adquirida do campo nos processos de colisão. Entretanto, isto só é possível se esta energia, ou o campo, não for muito grande.

Para a corrente elétrica total cada partícula contribue com o produto de sua carga q e velocidade \vec{v} . A densidade de corrente total é obtida multiplicando-se a corrente elétrica total pelo número de partículas por unidade de volume, $n(\vec{v}) d^3\vec{v}$, que possuem velocidade \vec{v} , e integrando-se sobre todas as velocidades

$$\vec{J} = \int q \vec{v} n(\vec{v}) d^3\vec{v} \quad (\text{II.5})$$

onde $q = -e$ para elétrons. Em alguns sólidos (metais alcalinos e nobres) os elétrons de valência apresentam comportamento similar a elétrons livres. A aproximação de elétrons quase-livres nos permite determinar muitas propriedades de equilíbrio desses metais, bem como nos leva a concluir que, mesmo sob a influência de campos externos, os elétrons nos mesmos se comportam muito aproximadamente como elétrons livres, entre duas colisões su-

cessivas. Pode-se mostrar que a velocidade de um elétron num cristal é dada por

$$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k}) \quad , \quad (\text{II.6})$$

onde $\epsilon(\vec{k})$ é a energia, e que o vetor de onda \vec{k} de um estado eletrônico varia com o tempo de acordo com a expressão

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \vec{F} \quad , \quad (\text{II.7})$$

onde \vec{F} é a força externa que atua sobre o elétron.

Os elétrons quase-livres podem, então, ser visualizados como um gás de partículas confinadas, que satisfazem à estatística de Fermi, e em que podem ser desprezadas as interações entre as mesmas. Podem, nesse caso, ser utilizados os métodos da teoria cinética dos gases para o estudo dos processos de condução. A principal distinção, além do uso da estatística quântica de Fermi, está no fato de os processos de espalhamento que conduzem ao estado estacionário se originarem, principalmente, no movimento ou irregularidades da rede e não, como em um gás, nas colisões entre as partículas.

Descreve-se o conjunto de elétrons de condução por meio de uma função distribuição $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$, definida de modo que o número de elétrons num elemento de volume hexadimensional $d\vec{k}d\vec{r}$, no tempo t , seja dado por

$$f(\vec{k}, \vec{r}, t) d\vec{k}d\vec{r} \quad . \quad (\text{II.8})$$

No equilíbrio $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$ depende apenas da energia e se reduz à distribuição de Fermi $f_0(\epsilon)$.

Em princípio, as propriedades eletrônicas de um condutor ficam completamente especificadas uma vez conhecida $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$. Por exemplo, a contribuição de um elétron no estado \vec{k} para a corrente elétrica é igual ao produto da carga eletrônica por sua velocidade $\vec{v}(\vec{k})$. Conseqüentemente, a densidade de corrente na posição \vec{r} e no tempo t é obtida somando-se as contribuições de todos os elétrons. Essa soma é realizada integrando-se a velocidade sobre todos os valores de \vec{k} e ponderando cada velocidade através da distribuição de probabilidade $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$. Assim, temos

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = -e \int \vec{v}(\vec{k}) f(\vec{k}, \vec{r}, t) d\vec{k} \quad . \quad (\text{II.9})$$

Formalmente, o problema central é o de encontrar a função distribuição correta, sob certas condições especiais de contorno. Isto se faz em duas etapas: em primeiro lugar se procura obter a equação a que $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$ deve satisfazer; em segundo lugar se procura a solução desta equação, sujeita às condições de contorno específicas.

A função distribuição f é função do número de onda \vec{k} e da posição \vec{r} , o que parece contraditório, uma vez que os estados de Bloch, que descrevem o elétron no condutor, não são localizados, não se podendo determinar nesse caso a posição da partícula se o número de onda é conhecido exatamente. A conduta nesse caso é sacrificar alguma precisão na determinação de \vec{k} .

II.2 - A Equação de Boltzmann

Como foi visto anteriormente, a distribuição de elétrons é essencial ao estudo de fenômenos de condução; ela é causada, por um lado, pela interação com as vibrações de rede e, por outro, pelo efeito de campos externos.

Vimos, também, que a concentração local de elétrons no estado \vec{k} , na vizinhança de ponto \vec{r} no espaço, é medida através da função distribuição $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$. Vejamos como a função f pode variar com o tempo. Os elétrons que a um tempo t estão dentro de volume elementar $d\vec{k}d\vec{r}$ podem deixá-lo, como resultado de três processos: (i) o elétron no estado \vec{k} pode, em virtude de sua velocidade $\vec{v}(\vec{k})$, entrar ou sair do volume elementar $d\vec{r}$, centrado em \vec{r} . Então, em intervalo t , o elétron nesse estado se move de distância $t\vec{v}(\vec{k})$. De acordo, porém, com o teorema de Liouville sobre a invariância do volume ocupado no espaço de fases, o número de elétrons na vizinhança de \vec{r} , em tempo t , é igual ao número deles na vizinhança de $\vec{r}-t\vec{v}(\vec{k})$, em tempo $t=0$, ou seja

$$f(\vec{k}, \vec{r}, t) = f(\vec{k}, \vec{r}-t\vec{v}(\vec{k}), 0) \quad . \quad (II.10)$$

Isto significa que a taxa de variação da distribuição de elétrons, devida à difusão, é

$$\left. \frac{\partial f(\vec{k}, \vec{r}, t)}{\partial t} \right]_{\text{dif}} = -\vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f(\vec{k}, \vec{r}, t)}{\partial \vec{r}} = -\vec{v}(\vec{k}) \cdot \nabla f(\vec{k}, \vec{r}, t) \quad . \quad (II.11)$$

A variação espacial da função distribuição, quando po

de ser atribuída apenas à variação da temperatura, pode ser expressa através da relação

$$\nabla f = \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial f}{\partial T} \nabla T \quad . \quad (\text{II.12})$$

Donde vem que

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} (\vec{k}, \vec{r}, t) \right]_{\text{dif}} = -\vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \nabla T \quad . \quad (\text{II.13})$$

(ii) um elétron pode deixar o volume elementar $d\vec{k}$, centrado em \vec{k} , em virtude de sua aceleração $\hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$, causada por um campo de força externamente aplicado. Podemos assumir que a velocidade do elétron no espaço \vec{k} seja dada por $\frac{d\vec{k}}{dt}$, tal que, em analogia com (II.10), escrevemos

$$f(\vec{k}, \vec{r}, t) = f(\vec{k} - t \frac{d\vec{k}}{dt}, \vec{r}, 0) \quad . \quad (\text{II.14})$$

A taxa de variação da distribuição, devida a campos externos, pode ser expressa por

$$\left. \frac{\partial f(\vec{k}, \vec{r}, t)}{\partial t} \right]_{\text{campos}} = -\frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \frac{f(\vec{k}, \vec{r}, t)}{\partial \vec{k}} \quad . \quad (\text{II.15})$$

Os campos elétrico e magnético alteram o vetor \vec{k} do elétron (força de Lorentz) na razão

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar} \left[\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \right] \quad . \quad (\text{II.16})$$

Assim

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t}(\vec{k}, \vec{r}, t) \right]_{\text{campos}} = \frac{e}{\hbar} \left[\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \right] \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} . \quad (\text{II.17})$$

(iii) os elétrons podem, ainda, deixar o elemento $d\vec{k}$ como consequência de espalhamentos. O efeito do espalhamento é mais complicado. Em geral, apenas são considerados os espalhamentos elásticos. Esses processos dão origem a uma taxa de variação da distribuição que expressamos por $\left. \frac{\partial f}{\partial t}(\vec{k}, \vec{r}, t) \right]_{\text{col}}$.

Realizando um balanço, podemos escrever para a taxa de variação total da função distribuição com o tempo

$$\frac{df}{dt} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{dif}} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{campos}} + \frac{\partial f}{\partial t} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{col}} . \quad (\text{II.18})$$

No estado estacionário, sob influência de forças independentes do tempo, a equação (II.18) se reduz a

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{dif}} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{campos}} = - \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{col}} . \quad (\text{II.19})$$

Substituindo (II.15) e (II.17) em (II.19), vem

$$-\frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} - \vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = - \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{col}} , \quad (\text{II.20})$$

que é a equação de Boltzmann.

Algumas das dificuldades encontradas na solução da equação diferencial (II.20), aparentemente simples, tornam-se

mais evidentes quando o termo de colisão é escrito numa forma mais explícita. Entretanto, considerações simplificadoras podem tornar essa solução menos complicada. Assim, assume-se que no equilíbrio, quando $f(\vec{k}, \vec{r}, t) = f_0(\epsilon)$, o termo de colisão deva se anular, e que o espalhamento de um elétron do estado \vec{k} para o estado \vec{k}' seja elástico. A probabilidade de que esta transição aconteça é

$$P(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' = f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k}')] Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad , \quad (\text{II.21})$$

onde $f(\vec{k})$ representa o número de elétrons no estado \vec{k} , $[1 - f(\vec{k}')]$ é o número de estados desocupados disponíveis no estado final e $Q(\vec{k}, \vec{k}')$ é a probabilidade de transição intrínseca. Há também o processo inverso, de \vec{k}' para \vec{k} , em que aparece o produto $f(\vec{k}') [1 - f(\vec{k})]$, bem como $Q(\vec{k}', \vec{k})$, e nesse caso

$$P(\vec{k}', \vec{k}) d\vec{k}' = f(\vec{k}') [1 - f(\vec{k})] Q(\vec{k}', \vec{k}) d\vec{k}' \quad . \quad (\text{II.22})$$

Somando-se sobre todos os estados \vec{k}' para os quais (ou dos quais) o elétron pode ser espalhado, podemos escrever o termo de colisão na forma

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{col}} = \int \{ f(\vec{k}') [1 - f(\vec{k})] Q(\vec{k}', \vec{k}) - f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k}')] Q(\vec{k}, \vec{k}') \} d\vec{k}' \quad . \quad (\text{II.23})$$

Como estamos considerando espalhamentos elásticos, é válido o princípio da microreversibilidade, que nos permite escrever

$$Q(\vec{k}', \vec{k}) = Q(\vec{k}, \vec{k}') \quad . \quad (\text{II.24})$$

Nesse caso a equação (II.23) pode ser escrita

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{col}} = \int \{f(\vec{k}') [1 - f(\vec{k})] - f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k}')] \} Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad . \quad (\text{II.25})$$

Reunindo as equações (II.11), (II.12) e (II.17) podemos expressar a equação de Boltzmann em sua forma geral como

$$-\vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \nabla T + \frac{e}{\hbar} \left[\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \right] \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} = - \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{col}} \quad . \quad (\text{II.26})$$

Podem ser feitas algumas simplificações adicionais, envolvendo a equação de Boltzmann. Assim, se pode supor, por exemplo, que os campos elétricos e os gradientes de temperatura aplicados sejam pequenos e que as correntes de calor e eletricidade resultantes sejam lineares em ∇T e \vec{E} . Isto equivale a considerar que a função distribuição f , no estado estacionário, se desvia pouco de seu valor de equilíbrio $f_0(\epsilon)$. Estas suposições nos conduzem à assim chamada equação de Boltzmann linearizada.

Toma-se então

$$f \cong f_0 + f_1 \quad , \quad (\text{II.27})$$

onde f_1 é linear em ∇T e \vec{E} .

O termo de difusão pode, então, ser escrito

$$-\vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \nabla T \cong -\vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_0(\epsilon)}{\partial T} \nabla T \quad , \quad (\text{II.28})$$

onde

$$f_0(\epsilon) = \left\{ \exp[(\epsilon(\vec{k}) - \mu)/k_B T] + 1 \right\}^{-1} . \quad (\text{II.29})$$

Substituindo $f_0(\epsilon)$ em (II.28) e fazendo uso da identidade

$$f_0(\epsilon) [1 - f_0(\epsilon)] = -k_B T \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}$$

podemos escrevê-la

$$-\vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla T = -\left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \vec{v}(\vec{k}) \cdot \left\{ -\left(\frac{\epsilon(\vec{k}) - \mu}{T} \right) \nabla T - \nabla \mu \right\} . \quad (\text{II.30})$$

O termo devido a campos fica

$$\begin{aligned} & \frac{e}{\hbar} \left[\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \right] \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \approx \\ & \frac{e}{\hbar} \left[\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \right] \cdot \frac{\partial f_0(\epsilon)}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}} + \frac{e}{\hbar c} \left[\vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \right] \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{k}} . \end{aligned} \quad (\text{II.31})$$

Como $\frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}} = \hbar \vec{v}(\vec{k})$, vem

$$-\frac{e}{\hbar c} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \left[\vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \right] \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}} = -\frac{e}{\hbar^2 c} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \left[\vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \cdot \vec{v}(\vec{k}) \right] = 0$$

e o segundo membro da equação (II.31) se reduz a

$$\left(\frac{\partial f_0(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) e \vec{E} \cdot \vec{v}(\vec{k}) + \frac{e}{\hbar c} \left[\vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \right] \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{k}} . \quad (\text{II.32})$$

Lembrando a equação (II.27) podemos escrever

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{col}} \cong \left. \frac{\partial f_0}{\partial t} \right]_{\text{col}} + \left. \frac{\partial f_1}{\partial t} \right]_{\text{col}} .$$

Porém, como por definição $\left. \frac{\partial f_0}{\partial t} \right]_{\text{col}} = 0$, temos

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{col}} \cong \left. \frac{\partial f_1}{\partial t} \right]_{\text{col}} . \quad (\text{II.33})$$

Podemos, por outro lado, expressar o termo devido a colisões (II.23), para processos elásticos, através da relação

$$-\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{col}} \cong \int [f_1(\vec{k}) - f_1(\vec{k}')] Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' , \quad (\text{II.34})$$

onde fizemos uso da relação (II.27) e da hipótese de que a função distribuição pouco se afasta de seu valor de equilíbrio ($f_1 \ll f_0$).

Relembrando a equação (II.26), bem como os resultados (II.30), (II.32) e (II.34), se obtém a equação de Boltzmann linearizada para processos elásticos

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \vec{v}(\vec{k}) \cdot \left\{ -[\epsilon(\vec{k}) - \mu] \nabla \ln T - e \left[\vec{E} - \frac{1}{e} \nabla \mu \right] \right\} = \\ & = \int [f_1(\vec{k}) - f_1(\vec{k}')] Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' - \frac{e}{\hbar c} [\vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H}] \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{k}} . \quad (\text{II.35}) \end{aligned}$$

Assim, se verifica que a equação de Boltzmann, quando lineariza

da, leva a uma equação integro-diferencial para a função de afastamento do equilíbrio $f_1(\vec{k})$.

II.3 - A Aproximação do Tempo de Relaxação

Mesmo a obtenção de uma solução para a equação de transporte de Boltzmann, em sua forma linearizada, não é tarefa simples. A razão para isto é que a expressão para o termo de colisão faz da equação de transporte uma equação integro-diferencial. Contudo, sob certas circunstâncias, essa expressão assume a forma

$$-\left[\frac{\partial f}{\partial t}\right]_{\text{col}} = \frac{f - f_0}{\tau} = \frac{f_1}{\tau} \quad , \quad (\text{II.36})$$

onde τ depende apenas dos processos de colisão e não dos campos externos. O significado físico disto é o seguinte: se uma distribuição perturbada f surgiu por causa do efeito de campos externos e esses campos são desligados, a distribuição de equilíbrio é restabelecida apenas pelas colisões. Se o termo de colisão tem a forma (II.36), segue-se de (II.27) que

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1(t) = -\frac{f_1(t)}{\tau} \quad ,$$

ou ainda

$$f_1(t) = f_1(t=0) e^{-t/\tau} \quad . \quad (\text{II.37})$$

A distribuição perturbada, portanto, decai com uma constante de tempo τ , que é chamada "tempo de relaxação". Assim como f , τ pode depender do vetor de onda \vec{k} : em muitos casos, contudo, apenas implicitamente através da energia $\epsilon(\vec{k})$. Mesmo assim, sempre podemos escrever o termo de colisão, que é uma função de \vec{k} , na forma $-f_1/\tau$. Porém, a função τ , definida desta maneira, em geral, dependerá dos campos com os quais o termo de colisão está conectado através da equação de Boltzmann. Apenas se este não for o caso e tivermos, portanto, o mesmo τ para todos os campos, estaremos tratando com um tempo de relaxação no sentido mais amplo. Este tempo dependerá, então, somente da maneira como o equilíbrio é atingido. Mesmo quando τ depende da natureza do campo, podemos definir um "tempo de relaxação parcial".

Contudo, se pode definir a função τ em qualquer circunstância, tendo resolvido a equação de Boltzmann e obtido uma expressão para $f_1(\vec{k})$. Isto é

$$\tau(\vec{k}) = - \frac{f_1(\vec{k})}{\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col}} \quad . \quad (II.38)$$

Muitas vezes, é conveniente separar a parte singular de $f_1(\vec{k})$, definindo-se uma função $\phi(\vec{k})$ tal que

$$f_1(\vec{k}) = -\phi(\vec{k}) \left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) \quad . \quad (II.39)$$

Esta função é justamente uma medida do desvio, em relação ao equilíbrio, na distribuição eletrônica, ponderada por um fator

que depende da forma desta distribuição. No caso da estatística de Fermi

$$\left(- \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) = \frac{f_0 (1 - f_0)}{k_B T} , \quad (\text{II.40})$$

que apresenta um máximo acentuado na superfície de Fermi.

A função tempo de relaxação (II.38), usando (II.39), fica

$$\tau(\vec{k}) = \phi(\vec{k}) \frac{\left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}}} . \quad (\text{II.41})$$

Em vista da definição (II.39), e considerando possível a ocorrência de processos de espalhamento não-elásticos, se faz necessário obter uma nova expressão para o termo de espalhamento. Nessa situação, a identidade (II.24) não é mais válida, contudo, no equilíbrio, o balanço detalhado nos assegura que

$$Q(\vec{k}', \vec{k}) f_0(\epsilon') [1 - f_0(\epsilon)] = Q(\vec{k}, \vec{k}') f_0(\epsilon) [1 - f_0(\epsilon')] , \quad (\text{II.42})$$

onde $\epsilon \equiv \epsilon(\vec{k})$ e $\epsilon' \equiv \epsilon(\vec{k}')$.

Utilizando-se as relações (II.27), (II.39), (II.40) e (II.42) em (II.23), pode-se escrever, até primeira ordem em f_1 ,

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{col}} = \frac{1}{k_B T} \int [\phi(\vec{k}') - \phi(\vec{k})] f_0(\epsilon) [1 - f_0(\epsilon')] Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' . \quad (\text{II.43})$$

Invertendo-se, agora, a relação (II.41), substituindo o termo de colisão pela expressão (II.43) e usando a identidade (II.27), pode-se chegar à expressão para o tempo de relaxação

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})} = \int \left[1 - \frac{\phi(\vec{k}')}{\phi(\vec{k})} \right] \left[\frac{1 - f_0(\epsilon')}{1 - f_0(\epsilon)} \right] Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad . \quad (\text{II.44})$$

Se nos restringirmos apenas a processos de espalhamento perfeitamente elásticos, $Q(\vec{k}, \vec{k}')$ deverá se anular sempre que $\epsilon(\vec{k}') \neq \epsilon(\vec{k})$. Nestas condições a expressão (II.44) se reduziria a

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})} = \int \left[1 - \frac{\phi(\vec{k}')}{\phi(\vec{k})} \right] Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad . \quad (\text{II.45})$$

Suponhamos, por simplicidade, que $Q(\vec{k}, \vec{k}')$ seja a mesma tanto para o estado estacionário quanto para o estado de equilíbrio. Inicialmente consideremos, também, que exista apenas um campo elétrico aplicado $\vec{E} = (E, 0, 0)$. Com isto, a equação de Boltzmann (II.35) seria escrita

$$\left(- \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \vec{v}(\vec{k}) \cdot (-e)\vec{E} = - \left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{col}} \quad , \quad (\text{II.46})$$

e lembrando (II.41) escreveríamos

$$\left(- \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \vec{v}(\vec{k}) \cdot (-e)\vec{E} = \frac{\phi(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} \left(- \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \quad . \quad (\text{II.47})$$

A partir desta equação podemos expressar a razão entre $\phi(\vec{k}')$ e $\phi(\vec{k})$ como

$$\frac{\phi(\vec{k}')}{\phi(\vec{k})} = \frac{\tau(\vec{k}')}{\tau(\vec{k})} \frac{e\vec{E} \cdot \vec{v}(\vec{k}')}{e\vec{E} \cdot \vec{v}(\vec{k})} = \frac{\tau(\vec{k}')}{\tau(\vec{k})} \frac{v_x(\vec{k}')}{v_x(\vec{k})} \quad (\text{II.48})$$

Suponhamos, agora, que o sistema apenas seja perturbado em seu estado de equilíbrio por um gradiente de temperatura $\nabla T = \left(\frac{\partial T}{\partial x}, 0, 0 \right)$. Assim, a razão $\phi(\vec{k}')/\phi(\vec{k})$ seria dada por

$$\begin{aligned} \frac{\phi(\vec{k}')}{\phi(\vec{k})} &= \frac{\tau(\vec{k}')}{\tau(\vec{k})} \left[\frac{\epsilon(\vec{k}') - \mu}{\epsilon(\vec{k}) - \mu} \right] \frac{\nabla \ln T \cdot \vec{v}(\vec{k}')}{\nabla \ln T \cdot \vec{v}(\vec{k})} = \\ &= \frac{\tau(\vec{k}')}{\tau(\vec{k})} \cdot \frac{v_x(\vec{k}')}{v_x(\vec{k})} \left[\frac{\epsilon(\vec{k}') - \mu}{\epsilon(\vec{k}) - \mu} \right]. \end{aligned} \quad (\text{II.49})$$

Podemos verificar, de imediato, através das expressões (II.48) e (II.49) que, como seria de esperar, a razão entre $\phi(\vec{k}')$ e $\phi(\vec{k})$ independe de \vec{E} e ∇T . Verificamos, ainda, que estas expressões sã seriam idênticas se $\epsilon(\vec{k}') = \epsilon(\vec{k})$, isto é, para processos elásticos.

Conclue-se, portanto, que no limite de espalhamento elástico sempre é possível definir um tempo de relaxação significativo.

Contudo, se os espalhamentos fossem inelásticos, o tempo de relaxação definido pela relação (II.44) dependeria das magnitudes relativas de \vec{E} e $\nabla \ln T$, e não se poderia definir um único τ para a descrição das resistividades elétrica e térmica.

No caso de colisões elásticas, em que τ depende apenas do valor absoluto, mas não da direção do vetor de onda e , portanto, só da energia, podemos identificá-lo como "tempo de colisão", isto é, o tempo médio entre duas colisões sucessivas. Muitas vezes, em lugar deste tempo de colisão, se introduz o "livre caminho médio"

$$\lambda = v \tau \quad (\text{II.50})$$

que, como τ , é uma função de energia.

Usualmente, um tempo de relaxação pode ser introduzido apenas como uma aproximação, quando se trata a interação elétron-rede. Entretanto, o conceito de tempo de relaxação é de grande importância porque permite obter uma solução simplificada para a equação de Boltzmann, que possibilita observar os efeitos sobre a condutividade, resultantes da aplicação de campos. Satisfazemo-nos quando um tempo de relaxação puder, ao menos, ser usado como uma boa aproximação, e este é muitas vezes o caso.

Em geral, mesmo se as colisões são inelásticas, o tempo de relaxação ainda será um parâmetro útil, contanto que a variação de energia, $\nabla \epsilon$, sofrida por um elétron numa colisão, seja suficientemente pequena. Assim, um critério de energia para sua utilização seria

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{col}} = - \frac{f_1}{\tau} \quad \text{se} \quad \nabla \epsilon < k_B T$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{col}} \neq - \frac{f_1}{\tau} \quad \text{se} \quad \nabla \epsilon > k_B T$$
(II.51)

Vejamos, então, sob que condições físicas tem sentido definir um tempo de relaxação τ , no caso da condução em metais.

Quando um elétron com vetor de onda \vec{k} é espalhado através de um processo normal (N), por um fonon, a um estado \vec{k}' , o elétron ou absorve ou emite um fonon de vetor de onda \vec{q} (Figura II.1), tal que

$$\vec{k}' = \vec{k} \pm \vec{q} . \quad (\text{II.52})$$

Nesse processo o elétron ganha ou perde um quantum de energia $\hbar\omega_{\vec{q}}$. A conservação de energia para o sistema como um todo impõe a condição adicional

$$\varepsilon' = \varepsilon \pm \hbar\omega_{\vec{q}} . \quad (\text{II.53})$$

No modelo de Debye, os vetores de onda de fonon podem assumir valores que vão desde $q = 0$ até $q_D = k_B\theta_D/\hbar s$, onde s é a velocidade do som no sólido e θ_D é a temperatura de Debye. Nos metais q_D é da ordem de k_F , o vetor de onda de Fermi. A energia de Fermi nos metais é da ordem de 5 eV, enquanto a máxima energia de fonon $k_B\theta_D$ é da ordem de 1/40 eV para a maioria dos metais. Assim, a absorção ou emissão de um fonon, em altas temperaturas ($T > \theta_D$), pode causar uma variação significativa no momentum cristalino do elétron, mas não pode mudar sua energia por mais que $k_B\theta_D$.

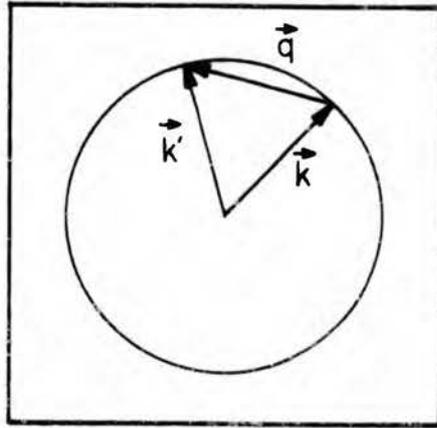


Figura II.1 - Processo normal em metal que possui superfície de Fermi esférica.

Portanto, o espalhamento elétron-fonon, em altas temperaturas, se dá a grandes ângulos, sendo assim quase-elástico: a variação na energia dos elétrons é pequena comparada com a largura da distribuição, $k_B T$.

Já em temperaturas abaixo de θ_D ($T < \theta_D$), a energia dos fonons é comparável a $k_B T$, e, conseqüentemente, o espalhamento elétron-fonon é inelástico. Além disso, em baixas temperaturas ($T \ll \theta_D$) os fonons com energia $\hbar\omega_{\vec{q}} \approx k_B T \ll k_B \theta_D$ e com vetor de onda $q \ll q_D$ dominarão o espectro vibracional. Portanto, a baixas temperaturas $k_F \gg q$, e os elétrons são espalhados em ângulos pequenos. Embora as variações no momentum e na energia sejam pequenos, os processos são inelásticos porque $\Delta\varepsilon \sim k_B T$.

Além dos processos de espalhamento elétron-fonon normais (N), em que são obedecidas as condições (II.52) e (II.53), podem ocorrer, e em geral são os mais importantes, os assim chamados processos Umklapp (U). Esses processos podem provocar es-

palhamentos a grandes ângulos, exceto em temperaturas muito baixas. Deve agora ficar satisfeita nesses processos a condição

$$\vec{k}' = \vec{k} \pm \vec{q} + \vec{g} \quad , \quad (\text{II.54})$$

onde \vec{g} é um vetor da rede recíproca. Portanto, num processo U, além do momentum do fonon $\hbar\vec{q}$, o elétron pode ganhar ou perder momentum $\hbar\vec{g}$. Esse fato não tem nada de surpreendente, pois o momentum $\hbar\vec{g}$ é transferido ao cristal como um todo.

Um processo U pode ser pensado como a criação (ou destruição) de um fonon com uma reflexão de Bragg simultânea. O momentum na reflexão de Bragg é transferido ao cristal como um todo, obviamente.

Tais processos devem deixar de existir, ou ser de menor importância, quando a temperatura é baixada ($T \ll \frac{\theta_D}{T_0}$), uma vez que os valores máximos, então, assumidos por \vec{q} decrescem em magnitude (Figura II.2).

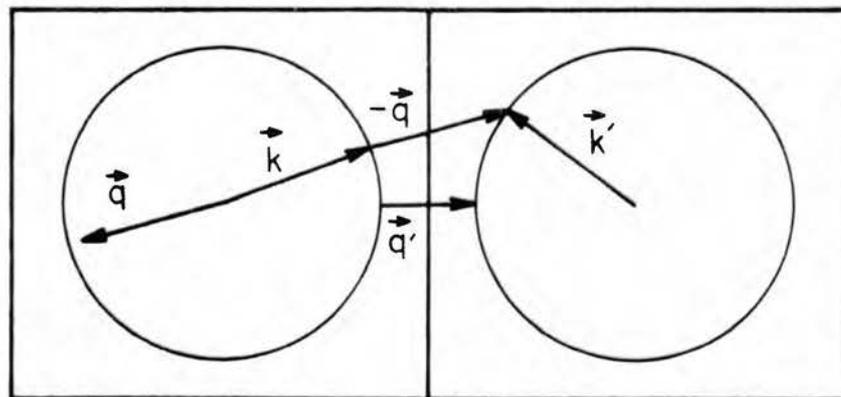


Figura II.2 - Processo Umklapp em metal que possui superfície de Fermi esférica, utilizando o esquema de zona repetida. \vec{q}' é o vetor de onda do fonon menos energético, capaz de participar em tal processo.

Os processos U chegam a ser responsáveis por mais de 60% da resistividade total observada em metais alcalinos e sua não-consideração, por consequência, pode nos induzir a grandes erros.

II.4 - A Condutividade Elétrica na Aproximação do Tempo de Relaxação

A condutividade elétrica σ , definida pela lei de Ohm (II.1), pode ser obtida a partir do cálculo da densidade de corrente elétrica que é dada por

$$\vec{J} = -2 \int e \vec{v}(\vec{k}) f(\vec{k}) d\vec{k} \quad , \quad (II.55)$$

que é a expressão (II.9) a menos do fator 2. Esse fator surge porque o estado \vec{k} pode ser ocupado por dois elétrons com spins opostos.

Como no estado de equilíbrio não há condução eletrônica, temos

$$\int e \vec{v}(\vec{k}) f_0 d\vec{k} \equiv 0 \quad , \quad (II.56)$$

donde

$$\vec{J} = -2 \int e \vec{v}(\vec{k}) f_1(\vec{k}) d\vec{k} \quad . \quad (II.57)$$

Se não existirem gradientes de temperatura nem campos

magnéticos, a equação de Boltzmann ficará

$$\left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) \vec{v}(\vec{k}) \cdot e\vec{E} = - \left[\frac{\partial f}{\partial t}\right]_{\text{col}} = \frac{f_1(\vec{k})}{\tau} \quad , \quad (\text{II.58})$$

donde

$$f_1(\vec{k}) = \left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) \tau \vec{v}(\vec{k}) \cdot e\vec{E} \quad . \quad (\text{II.59})$$

Substituindo $f_1(\vec{k})$ em (II.57), vem

$$\vec{J} = 2e^2 \int \tau \vec{v}(\vec{k}) [\vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{E}] \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) d\vec{k} \quad . \quad (\text{II.60})$$

E usando a relação

$$\int d\vec{k} = \frac{1}{8\pi^3} \int d^3k \quad , \quad (\text{II.61})$$

se obtêm para a densidade de corrente a expressão

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau \vec{v}(\vec{k}) [\vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{E}] \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) d^3k = \\ &= \frac{e^2}{4\pi^3} \left[\int \tau (\vec{v} \vec{v}) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) d^3k \right] \cdot \vec{E} \quad , \end{aligned} \quad (\text{II.62})$$

e o tensor condutividade elétrica fica expresso por

$$\overleftrightarrow{\sigma} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) \tau (\vec{v} \vec{v}) d^3k \quad . \quad (\text{II.63})$$

Na notação de componentes segue que

$$\begin{aligned}
 J_i &= \frac{e^2}{4\pi^3} \int \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau v_i \left[\sum_{j=1}^3 v_j E_j \right] d^3k = \\
 &= \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} E_j
 \end{aligned} \tag{II.64}$$

e, então

$$\sigma_{ij} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau v_i v_j d^3k . \tag{II.65}$$

Analisemos esta expressão no caso de superfícies de energia de Fermi esféricas. Nesse caso, v_F é proporcional a k_F enquanto τ , assim como $\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}$, depende apenas da energia, isto é, do valor absoluto de k_F . Pode-se mostrar que para $i \neq j$ a integral em (II.65) se anula, anulando-se os elementos não diagonais de σ_{ij} . Também é possível mostrar que os elementos diagonais são idênticos e distintos de zero. Portanto, σ é nesse caso um escalar.

O tensor condutividade σ_{ij} , como pode ser visto em (II.65), é simétrico. Ele pode, por conseguinte, ser transformado para eixos principais, ficando na forma $\sigma_{ij} = \sigma_i \delta_{ij}$, sendo então determinado pelas três quantidades σ_i . Esta é a situação em um meio isotrópico, pois não há direção preferencial, mas também acontece para um cristal de estrutura cúbica. Por razões de simetria os eixos principais do tensor condutividade coincidem com os eixos do cristal e, uma vez que estes são equivalentes,

os σ_i também devem ser os mesmos. Logo, σ é um escalar.

Em geral, contudo, se obtém uma relação tensorial entre campo e corrente, de modo que eles não necessitam ser paralelos. Isto pode se manifestar em cristais, devido a sua anisotropia.

Consideremos, por exemplo, a condutividade de um sólido, supondo-se que os elétrons de condução sejam livres. O tensor condutividade é diagonal e vale

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \frac{1}{3} \text{tr } \overleftrightarrow{\sigma} = \frac{e^2 \tau}{12\pi^3} \int \left(- \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) v^2 d^3k . \quad (\text{II.66})$$

Como v assume valor constante na superfície de Fermi e as energias térmicas são pequenas, comparadas com a energia de Fermi típica, é comum adotar a aproximação

$$\left(- \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \approx \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F) , \quad (\text{II.67})$$

onde ϵ_F é a energia de Fermi. Assim, temos

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2 \tau v^2}{12\pi^3} \int \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F) d^3k . \quad (\text{II.68})$$

Uma vez que os números de onda \vec{k} não formam um contínuo, a integral em (II.68) deve ser entendida como

$$\sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F) .$$

Lembrando que a densidade total de estados eletrônicos vale

$$g(\epsilon) = \sum_{\vec{k}} \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon) = \frac{1}{4\pi^3} \int \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon) d^3k$$

podemos escrever (II.68) na forma

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2 \tau v^2}{3} g(\epsilon_F) \quad (II.69)$$

Para um gás de elétrons livres

$$g(\epsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{\epsilon_F} \quad (II.70)$$

onde n é o número de elétrons de condução por unidade de volume no cristal. Em vista de (II.70), podemos escrever (II.69) na forma

$$\sigma = \sigma_{xx} = \frac{ne^2 \tau}{m} \quad (II.71)$$

Se negligenciamos a estrutura tensorial da condutividade, a corrente estará, então, na mesma direção do campo que a produz. Corrente e campo podem, assim, ser supostos na direção z , sem perda de generalidade, e se pode escrever simplesmente J e E (sem sufixo z). Uma vez que apenas resta o termo $v_z E$ do produto escalar $\vec{v} \cdot \vec{E}$, se obtém como em (II.64) e (II.65)

$$J = \frac{e^2 E}{4\pi^3} \int \left(- \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau v_z^2 d^3k \quad (II.72)$$

e

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \left(- \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau v_z^2 d^3k = e^2 K_0 . \quad (\text{II.73})$$

A condutividade σ , que agora \bar{e} um fator de proporcionalidade escalar, \bar{e} determinada por uma integral K_0 , que \bar{e} um caso especial das integrais

$$K_\nu = \frac{1}{4\pi^3} \int \left(- \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \epsilon^\nu \tau v_z^2 d^3k . \quad (\text{II.74})$$

Essas integrais sã, em geral, calculadas transformando-se a integral sobre volume no espaço \vec{k} em integrais sobre superfícies de energia constante, ou seja,

$$K_\nu = \int_0^\infty \left(- \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \epsilon^\nu G(\epsilon) d\epsilon , \quad (\text{II.75})$$

onde

$$G(\epsilon) = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\epsilon=\text{const.}} \tau v_z^2 \frac{dS}{|\partial \epsilon / \partial \vec{k}|} . \quad (\text{II.76})$$

\bar{E} interessante analisar a forma da função distribuição f , já definida anteriormente através da relação $f = f_0 + f_1$, quando aplicamos somente um campo elétrico \vec{E} . Como podemos verificar pela relação (II.36), f_1 \bar{e} grande apenas na superfície de Fermi. Isto se deve à quase singularidade de $\left(- \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right)$. Verificamos, ainda, que a distribuição de equilíbrio (f_0) apenas \bar{e} deslocada no sentido em que $\vec{v}(\vec{k}) \cdot e\vec{E}$ \bar{e} positivo, ou seja, para o la

do em que os elétrons são acelerados pelo campo \vec{E} . Assim

$$f = f_0 - \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon(\vec{k})} \frac{\partial \epsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \cdot (-e) \frac{\tau}{\hbar} \vec{E} = f_0 - \frac{\partial f_0}{\partial \vec{k}} \cdot (-e) \frac{\tau}{\hbar} \vec{E} \quad (\text{II.77})$$

ou, pelo teorema de Taylor

$$f = f_0 \left(\vec{k} + \frac{e\tau}{\hbar} \vec{E} \right) , \quad (\text{II.78})$$

como se toda a superfície de Fermi tivesse sido deslocada por quantidade $\frac{e\tau}{\hbar} \vec{E}$ no espaço \vec{k} . Mas este é um conceito um pouco enganador. Os estados bem no interior da esfera de Fermi, realmente, não são afetados pelo campo. Pelo princípio de exclusão de Pauli, estes elétrons não podem nem ser afetados pelo campo elétrico, nem espalhados por impurezas e fonons. Outro ponto interessante a notar é que a expressão (II.78) pode ser escrita

$$f = f_0(\epsilon(\vec{k}) + e\tau \vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{E}) , \quad (\text{II.79})$$

como se o elétron no estado \vec{k} tivesse ganho uma quantidade de energia

$$\delta\epsilon(\vec{k}) = -e \tau \vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{E} . \quad (\text{II.80})$$

Isto é justamente o que teria sucedido ao elétron, classicamente, se ele tivesse se movido com velocidade $\vec{v}(\vec{k})$, através do campo \vec{E} , por um tempo médio τ . O método cinético de tratar com pro

blemas de transporte baseia-se neste argumento. Essa energia extra, adquirida pelo elétron, \bar{e} é equivalente a uma velocidade de deslocamento $\delta\vec{v}$, na direção do campo, de forma que

$$\delta\epsilon(\vec{k}) = \delta\vec{v} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{v}} = -e \tau \vec{v} \cdot \vec{E} \quad (\text{II.81})$$

ou, ainda,

$$\delta\vec{v} = - \frac{e\tau}{m} \vec{E} \quad (\text{II.82})$$

para uma partícula clássica de massa m e carga $-e$. Se houver n partículas por unidade de volume, teremos

$$\vec{J} = -n e \delta\vec{v} \quad (\text{II.83})$$

ou, usando (II.82) e a lei de Ohm (II.2),

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad , \quad (\text{II.84})$$

que é idêntico ao resultado já obtido para um gás de elétrons livres (II.71).

II.5 - O Método Variacional

As formas de solução para a equação de transporte de Boltzmann, na seção anterior, estão baseadas na hipótese da existência de um tempo de relaxação. Evidentemente, isto resolve o

problema mas é apenas um começo, pois o próprio tempo de relaxação somente pode ser obtido através da solução da equação. Ocorrem muitas situações em que a aproximação do tempo de relaxação é claramente inaplicável e conduz a resultados incorretos, quando empregada descuidadamente. O melhor e, também, o método mais fácil de resolver a equação de Bloch nessas situações é o método variacional. Esse procedimento é denominado como método variacional, uma vez que se apóia no princípio variacional. É o método mais elegante e geral até agora conhecido.

A equação de Boltzmann é uma equação integral inhomogênea linear. Sabe-se que uma equação desse tipo pode ser deduzida a partir da variação de uma certa integral e que a solução da equação pode ser construída formalmente, aplicando-se o princípio variacional a uma função tentativa genérica. Esse método foi desenvolvido por Kohler (1948) e Sondheimer (1950), e se baseia na equação de Boltzmann linearizada para um campo elétrico e um gradiente de temperatura. A extensão do método a campos magnéticos não é imediatamente possível.

A equação de Boltzmann linearizada (II.26), para $\vec{H} = 0$, pode ser escrita na forma

$$-\vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla T + \vec{v}(\vec{k}) \cdot e \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \vec{E} = - \left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{col}} , \quad (\text{II.85})$$

onde

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{col}} = \frac{1}{k_B T} \int [\phi(\vec{k}') - \phi(\vec{k})] f_0(\epsilon) [1 - f_0(\epsilon')] Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' ,$$

conforme vimos na equação (II.43). Pondo

$$f_0(\epsilon) [1 - f_0(\epsilon')] Q(\vec{k}, \vec{k}') = P(\vec{k}, \vec{k}') \quad , \quad (\text{II.86})$$

chama-se $P(\vec{k}, \vec{k}')$ de "razão de transição de equilíbrio" entre os estados \vec{k} e \vec{k}' , isto é, o número de transições por unidade de tempo, quando o sistema está em equilíbrio termodinâmico. Substituindo (II.43) em (II.85), se obtém a "forma canônica" da equação de Boltzmann neste caso simples:

$$\begin{aligned} -\vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla T + \vec{v}(\vec{k}) \cdot e \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \vec{E} = \\ = \frac{1}{k_B T} \int [\phi(\vec{k}) - \phi(\vec{k}')] P(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad . \end{aligned} \quad (\text{II.87})$$

Esta forma da equação também tem a vantagem de poder facilmente ser generalizada. Suponhamos, por exemplo, que se deseja considerar o efeito das colisões entre os portadores. Deveríamos neste caso iniciar o cálculo com um conhecimento da probabilidade de transição intrínseca

$$Q(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}'', \vec{k}''') d\vec{k}' d\vec{k}'' d\vec{k}''' \quad , \quad (\text{II.88})$$

que expressa a razão na qual uma partícula no estado \vec{k} colide com partículas em \vec{k}' (dentro de intervalo $d\vec{k}'$), e as duas partículas são espalhadas para \vec{k}'' e \vec{k}''' . Referimo-nos ao processo

$$\vec{k} + \vec{k}' \longrightarrow \vec{k}'' + \vec{k}''' \quad . \quad (\text{II.89})$$

A razão intrínseca é definida nas condições de que \vec{k} e \vec{k}' estejam inicialmente ocupados, enquanto \vec{k}'' e \vec{k}''' estejam vazios. A contribuição deste mecanismo de espalhamento para a taxa de variação de $f(\vec{k})$ será então

$$-\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{col}} = \iiint \left\{ f(\epsilon) f(\epsilon') (1 - f(\epsilon'')) (1 - f(\epsilon''')) - f(\epsilon'') f(\epsilon''') (1 - f(\epsilon)) (1 - f(\epsilon')) \right\} Q(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}'', \vec{k}''') d\vec{k}' d\vec{k}'' d\vec{k}''' , \quad (\text{II.90})$$

quando consideramos os números de ocupação nos estados iniciais e finais. Usamos o princípio da microreversibilidade para afirmar que

$$Q(\vec{k}'', \vec{k}''', \vec{k}, \vec{k}') = Q(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}'', \vec{k}''') . \quad (\text{II.91})$$

Substituindo $f(\epsilon)$, $f(\epsilon')$, $f(\epsilon'')$ e $f(\epsilon''')$ em (II.90), lembrando que as distribuições de equilíbrio devem satisfazer a relação

$$\begin{aligned} f_0(\epsilon) f_0(\epsilon') (1 - f_0(\epsilon'')) (1 - f_0(\epsilon''')) &= \\ &= f_0(\epsilon'') f_0(\epsilon''') (1 - f_0(\epsilon)) (1 - f_0(\epsilon')) , \end{aligned} \quad (\text{II.92})$$

a fim de manter o balanço detalhado nas razões de transição direta e inversa, e mantendo apenas termos de primeira ordem em $\phi(\vec{k})$, se obtêm, após um pouco de álgebra,

$$-\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{col}} = \frac{1}{k_B T} \iiint \left\{ \phi(\vec{k}) + \phi(\vec{k}') - \phi(\vec{k}'') - \phi(\vec{k}''') \right\} P(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}'', \vec{k}''') d\vec{k}' d\vec{k}'' d\vec{k}''' \quad (\text{II.93})$$

onde, como anteriormente, $P(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}'', \vec{k}''')$ é a razão de transição de equilíbrio

$$P(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}'', \vec{k}''') = Q(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}'', \vec{k}''') f_0(\epsilon) f_0(\epsilon') [1 - f_0(\epsilon'')] [1 - f_0(\epsilon''')] . \quad (\text{II.94})$$

A integral de espalhamento em (II.93) é uma simples generalização da integral em (II.87). Podemos agora estabelecer facilmente, por analogia, uma fórmula correspondente para quaisquer colisões mais complexas.

A equação de Boltzmann na forma (II.87) é uma equação integral cujas características essenciais estão contidas em

$$X(k) = \int [\phi(k) - \phi(k')] P(k, k') dk' . \quad (\text{II.95})$$

A integral sobre um espaço vetorial é simbolizada pela integração com uma única variável k . A função $X(k)$ é conhecida e depende, na prática, dos campos externos. A razão de transição de equilíbrio $P(k, k')$ permanece inalterada pela troca de k e k' , e é positiva, porque é uma medida de probabilidade. A solução do problema se resume em encontrar $\phi(k)$. Do ponto de vista matemático, a equação (II.95) pode ainda ser representada mais abstratamente. Escreve-se

$$X = P \phi , \quad (\text{II.96})$$

definindo o operador espalhamento P , que transforma a função ϕ em outra função de k , por integração. O operador P tem certas propriedades formais. É obviamente linear. É também simétrico

ou auto-adjunto, isto é, para quaisquer duas funções ϕ, ψ

$$\langle \phi, P\psi \rangle = \langle \psi, P\phi \rangle = \langle \psi, X \rangle, \quad (\text{II.97})$$

onde $\langle \psi, X \rangle$ representa o "produto interno" das funções ψ e X , definido por

$$\langle \psi, X \rangle \equiv \int \psi(k)X(k)dk. \quad (\text{II.98})$$

A relação (II.97) depende unicamente da simetria do núcleo $P(k, k') = P(k', k)$. Pode-se mostrar que

$$\langle \phi, P\psi \rangle = \frac{1}{2} \iint \{\phi(k) - \phi(k')\} P(k, k') \{\psi(k) - \psi(k')\} dk dk' \quad (\text{II.99})$$

donde segue (II.97).

A outra propriedade importante de P é que ele é intrinsecamente positivo, isto é

$$\langle \phi, P\phi \rangle \geq 0, \quad (\text{II.100})$$

qualquer que seja ϕ . Note-se que a equação na forma (II.96) implica em

$$\langle \phi, P\phi \rangle = \langle \phi, X \rangle. \quad (\text{II.101})$$

O princípio variacional estabelece que, "de todas as funções que satisfazem esta condição, a solução da equação inte

gral fornece a $\langle \phi, P\phi \rangle$ seu maximo valor". Provar isto é bastante simples. Supoe-se que Ψ seja uma função qualquer, que não seja solução de (II.96), mas que satisfaça a

$$\langle \Psi, P\Psi \rangle = \langle \Psi, X \rangle \quad . \quad (\text{II.102})$$

Então, pelas relaoes (II.96), (II.97), (II.100) e (II.102), temos

$$0 \leq \langle (\phi - \Psi), P(\phi - \Psi) \rangle = \langle \phi, P\phi \rangle - \langle \Psi, P\Psi \rangle$$

ou, ainda

$$\langle \phi, P\phi \rangle \geq \langle \Psi, P\Psi \rangle \quad . \quad (\text{II.103})$$

De todas as funoes Ψ que satisfazem  equação (II.102), ϕ é aquela que maximiza $\langle \Psi, P\Psi \rangle$. Isto significa que a solução da equação de Boltzmann é obtida se o valor maximo do produto interno $\langle \Psi, P\Psi \rangle$ for encontrado, juntamente com a condição suplementar de que Ψ satisfaça  relação (II.96). A condição suplementar pode ser levada diretamente ao princípio variacional se a expressão

$$\frac{\langle \Psi, P\Psi \rangle}{[\langle \Psi, X \rangle]^2} \quad (\text{II.104})$$

for formada. Note-se que esta expressão deve ser um mínimo, uma vez que é o recíproco de $\langle \Psi, P\Psi \rangle$.

A aplicação do princípio para a solução da equação inin

tegral se reduz, portanto, a um problema de extremo. Para resolvê-lo é necessário definir uma função tentativa com um certo número de parâmetros arbitrários. A função variacional (II.104) é calculada e os parâmetros são variados de modo a convertê-la num extremo. Com estes melhores valores dos parâmetros, a função tentativa é a aproximação mais próxima à verdadeira solução. Usualmente se constrói uma função tentativa a partir de uma combinação linear de funções padrão, com coeficientes variáveis:

$$\Psi(k) = \sum_i a_i \psi_i(k) \quad . \quad (II.105)$$

A função variacional envolve, então

$$\langle \Psi, P\Psi \rangle = \sum_{ij} P_{ij} a_i a_j \quad e \quad (II.106)$$

$$\langle \Psi, X \rangle = \sum_i X_i a_i \quad ,$$

onde P_{ij} e X_i são os elementos de matriz do operador P e da função X , relativos ao conjunto de funções ψ_i , ou seja

$$P_{ij} \equiv \langle \psi_i, P\psi_j \rangle \quad e \quad X_i \equiv \langle X, \psi_i \rangle \quad . \quad (II.107)$$

O princípio variacional requer que os parâmetros a_i satisfaçam à relação

$$X_i = \sum_j P_{ij} a_j \quad (II.108)$$

e que, se não possui muitos termos, pode ser resolvida numérica ou algebricamente.

II.6 - Formulação Termodinâmica do Princípio Variacional

Embora a seção anterior contenha tudo o que é matematicamente necessário para a solução da equação de Boltzmann pelo método variacional, ela se apresenta bastante formal e sem grande interesse físico. Essa formulação matemática do princípio variacional pode também ser interpretada termodinamicamente, isto é, fisicamente. Para fazê-lo, toma-se a forma original da equação de Boltzmann, que descreve o equilíbrio entre a variação na distribuição dos elétrons pelos campos externos e pelas colisões com os fonons. Se tomamos um campo elétrico, por exemplo, ele tenderá a alinhar as velocidades dos elétrons, levando-os a um estado mais ordenado. Termodinamicamente, isto significa que a entropia (S) do sistema decresce. Por outro lado, o estado ordenado é novamente perturbado pelas colisões e, portanto, a entropia cresce. Neste caso, então, a equação de Boltzmann deve conter implicitamente o equilíbrio entre a redução na entropia pelos campos externos e o aumento na entropia pelas colisões:

$$-\left[\frac{\partial S}{\partial t}\right]_{\text{campos}} = \left[\frac{\partial S}{\partial t}\right]_{\text{col}} > 0 \quad . \quad (\text{II.109})$$

A equação de Boltzmann em sua forma canônica (II.87),

no caso em que apenas atua um campo elétrico, fica

$$\vec{v}(\vec{k}) \cdot e \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \vec{E} = \frac{1}{k_B T} \int [\phi(\vec{k}) - \phi(\vec{k}')] P(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad . \quad (\text{II.110})$$

Em vista de (II.95) temos

$$X(\vec{k}) = k_B T \vec{v}(\vec{k}) \cdot e \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \vec{E} \quad . \quad (\text{II.111})$$

Logo

$$\langle \phi, X \rangle = e k_B T \int \phi(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{E} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\vec{k} \quad . \quad (\text{II.112})$$

Porém, lembrando a relação (II.57) e substituindo nesta a equação (II.39), se pode obter

$$\vec{J} = 2e \int \vec{v}(\vec{k}) \phi(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\vec{k} \quad . \quad (\text{II.113})$$

Assim a relação (II.113) se reduz a

$$\langle \phi, X \rangle = \frac{k_B T}{2} (\vec{E} \cdot \vec{J}) \quad , \quad (\text{II.114})$$

onde $(\vec{E} \cdot \vec{J})$ é a energia, por unidade de volume e de tempo, produzida pelo campo elétrico. Associa-se esta energia a um aumento de entropia, por unidade de volume,

$$-\left[\frac{\partial S}{\partial t} \right]_{\text{campos}} = \frac{\vec{E} \cdot \vec{J}}{T} = \left(\frac{2}{k_B T} \right) \frac{\langle \phi, X \rangle}{T} \quad (\text{II.115})$$

A expressão $\langle \phi, X \rangle$ é, a menos de um fator, a variação de entropia causada pelo campo. De acordo com (II.101) e (II.109) $\langle \phi, P\phi \rangle$ deve, portanto, estar relacionada de maneira análoga com a variação na entropia resultante das colisões. Obtêm-se, assim, a relação

$$-\left[\frac{\partial S}{\partial t}\right]_{\text{campos}} = \left[\frac{\partial S}{\partial t}\right]_{\text{col}} = \left(\frac{2}{k_B T}\right) \frac{\langle \phi, P\phi \rangle}{T} \quad (\text{II.116})$$

Isto é válido não somente para um campo elétrico mas também para um gradiente de temperatura que, de forma similar, produza um estado ordenado.

O princípio variacional fica assim reduzido a conceitos termodinâmicos. Uma vez que ϕ , de acordo com a relação (II.103), é determinada pelo máximo da expressão variacional, a solução da equação de transporte de Boltzmann é tal que a produção de entropia causada pelas colisões seja máxima.

II.7 - Fórmula para a Condutividade Elétrica

A condutividade pode ser calculada diretamente pelo método variacional em sua formulação termodinâmica. A produção de entropia num circuito em que flue uma corrente \vec{J} deve ser

$$-\left[\frac{\partial S}{\partial t}\right] = \frac{1}{\sigma} \frac{J^2}{T} . \quad (\text{II.117})$$

Podemos expressar \vec{J} em termos de $\phi(\vec{k})$, através das relações (II.99),

(II.113) e (II.115). Desse modo

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{2}{k_B T} \frac{\langle \phi, P\phi \rangle}{\int^2} = \frac{\iint [\phi(\vec{k}) - \phi(\vec{k}')]^2 P(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k} d\vec{k}'}{4k_B T \left[\int e^{-\vec{v}(\vec{k})\phi(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\vec{k}} \right]^2} . \quad (\text{II.118})$$

Esta relação nos dá diretamente a condutividade elétrica no estado estacionário, sem recurso a relações algébricas ligando correntes e campos.

Se $\phi(\vec{k})$ for conhecida basta substituí-la e avaliar as integrais. Utilizando-se a relação (II.114), podemos expressar (II.118) em termos das integrais variacionais. Assim

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{k_B T}{2} \frac{\langle \phi, P\phi \rangle}{[\langle \phi, X(E=1) \rangle]^2} \quad (\text{II.119})$$

onde $X(E=1)$ representa o lado esquerdo da equação de Boltzmann num campo elétrico unitário. A razão que aparece em (II.119), a menos do fator $\frac{k_B T}{2}$, é exatamente a função variacional (II.104), que deve ser um mínimo no estado estacionário. Logo, a resistividade elétrica é o valor extremo da função variacional num campo elétrico unitário.

Por outro lado, se não conhecemos a função $\phi(\vec{k})$ exatamente, mas dispomos de alguma função tentativa para testar, de acordo com o princípio, a resistividade verdadeira será sempre menor ou igual ao valor calculado através de (II.118) e (II.119).

Se optamos por utilizar uma combinação linear como (II.105) para função tentativa, podemos derivar uma fórmula geral para a condutividade. Assim, com o auxílio da matriz inver

sa $(P^{-1})_{ij}$ da matriz P_{ij} , a equação variacional (II.108) pode ser resolvida para os parâmetros

$$a_j = \sum_i X_i (P^{-1})_{ij} . \quad (\text{II.120})$$

Substituindo-se (II.106) em (II.119), e considerando-se o fator $\left(\frac{k_B T}{2}\right)$ inserido nas integrais variacionais, se obtêm

$$\sigma = \sum_{ij} X_i (P^{-1})_{ij} X_j , \quad (\text{II.121})$$

onde X_i é agora calculado para um campo elétrico unitário. Esta expressão mostra o mínimo absoluto de cálculo que deve ser realizado se uma função tentativa da forma (II.105) é utilizada. Não podemos evitar o trabalho de calcular as integrais envolvendo várias funções, nem a necessidade de inverter a matriz P_{ij} .

III - A RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM METAIS E LIGAS METÁLICAS

III.1 - Introdução

A propriedade característica de um metal é sua condutividade elétrica. Em um metal puro a resistividade elétrica é devida, essencialmente, ao espalhamento dos elétrons pelas vibrações de rede.

Em processos de colisão, a probabilidade de espalhamento é, em geral, proporcional ao número de centros espalhadores. No caso de espalhamento elétron-fonon, este número é o número de fonons que existe na rede, em equilíbrio térmico. Em altas temperaturas, o número de fonons é proporcional à temperatura absoluta. Assim, nesta região de temperaturas, se $\tau \propto T^{-1}$ e a condutividade elétrica, dada pela expressão (II.84), será inversamente proporcional a T, ou seja

$$\rho \propto T \quad T > \theta_D \quad . \quad (III.1)$$

A maioria dos metais apresenta este tipo de comportamento.

Por outro lado, em baixas temperaturas a dependência de ρ com a temperatura absoluta pode resultar naturalmente, quando utilizamos argumentos baseados no espectro de Debye, segundo o qual nesta região a variação do número de fonons é proporcional a T^3 , e consideramos o espalhamento dos elétrons pela interação elétron-fonon. Em cada colisão elétron-fonon se pode esperar que o elétron sofra um desvio de ângulo pequeno, da ordem de T/θ_D ; mas a efetividade desse espalhamento sobre a resistivi

dade depende do quadrado do ângulo, quando pequeno, isto é, de $(T/\theta_D)^2$. Assim, a probabilidade de transição total para uma interação elétron-fonon varia com $T^2 \times T^3$, resultando uma resistividade proporcional a T^5 , ou seja

$$\rho \propto T^5 \quad T \ll \theta_D \quad . \quad (\text{III.2})$$

Muitos metais não seguem exatamente este comportamento a baixas temperaturas, embora na maioria dos casos a componente fônica com T^5 , simplesmente, está sendo encoberta por um mecanismo de espalhamento mais resistivo. Efeitos de impurezas e imperfeições da rede cristalina, que tendem a predominar nesta região de temperaturas, dando origem a uma resistividade residual independente de T , quase sempre, são os responsáveis por esta não observância. Podem ocorrer, também, fenômenos especiais em metais de transição, devido à existência de elétrons em estados muito diferentes nas bandas s e d . Ocorrem, ainda, efeitos próprios dos metais ferromagnéticos, nos quais podem estar presentes as colisões elétron-onda de spin. O espalhamento elétron-elétron, sempre presente, também contribui para a resistência elétrica nos metais.

III.2 - A Regra de Matthiessen

Muitas vezes, o problema central da teoria de transporte é saber como calcular as propriedades de transporte num sólido em que ocorrem vários processos distintos de espalhamento

to, ao mesmo tempo. Esta é, em geral, a situação real.

Em 1864, A. Matthiessen e C. Vogt mediram as resistividades elétricas de uma série de ligas metálicas binárias, entre 0 e 100°C. Concluíram que, na maioria dos casos, a derivada da resistividade de um metal idealmente puro, $\rho_m(T)$, podia ser obtida usando-se a relação

$$\frac{d\rho_\ell(c,T)}{dT} = \frac{d\rho_m(T)}{dT} \quad , \quad (\text{III.3})$$

onde $\rho_\ell(c,T)$ é a resistividade de uma liga diluída contendo uma concentração c de impurezas.

Se a equação (III.3) for válida para qualquer valor da temperatura, podemos integrá-la a partir de 0°K e obter

$$\rho_\ell(c,T) = \rho_m(T) + \rho_0(c) \quad , \quad (\text{III.4})$$

onde $\rho_0(c)$ é a resistividade residual produzida pela impureza a 0°K.

As equações (III.3) e (III.4) são as duas formas alternativas do que ficou conhecido como "Regra de Matthiessen". De acordo com estas equações, a introdução de impurezas apenas adiciona uma componente constante à resistividade total, deixando inalterada a componente dependente da temperatura. Em outras palavras, a regra de Matthiessen estabelece que as contribuições dos diferentes mecanismos de espalhamento para a resistividade total são independentes e aditivos. Esta regra não é muito plausível, pelo menos não é obtida automaticamente do formalismo da

teoria de transporte. Na verdade, nem a equação (III.3), nem a equação (III.4) é sempre exatamente válida. Sempre ocorrem desvios da regra, contudo, em muitos casos esses desvios são pequenos comparados com $\rho_m(T)$ ou $\rho_o(c)$, ou com ambos, e esta regra representa uma boa aproximação aos dados experimentais.

Qualquer mecanismo de espalhamento pode ser descrito por um operador interação, tal que o cálculo da perturbação para os processos de interação contenha a soma de operadores desse tipo. A probabilidade de transição contém o módulo quadrado da soma dos elementos de matriz correspondentes, composto pela soma dos módulos quadrados das expressões individuais e os termos cruzados. Estes últimos se anulam se as regras de seleção, para os processos individuais de colisão, forem tais que os elementos de matriz correspondentes não são simultaneamente distintos de zero. Este será, em geral, o caso, devido às naturezas distintas dos processos de espalhamento. Com isto, os módulos quadrados dos elementos de matriz, ou sejam, as probabilidades de transição associadas a cada processo, são simplesmente aditivas. Obviamente isto se faz necessário para a validade da regra de Matthiessen, mas não é suficiente.

A regra de Matthiessen segue da aditividade das probabilidades de transição apenas se outras condições adicionais forem colocadas. Suponhamos, inicialmente, que as colisões em todos os mecanismos de espalhamento sejam elásticas. Neste caso, sabemos que existe um tempo de relaxação o qual está relacionado com a probabilidade de transição, segundo (II.44). A adição das probabilidades de transição leva à adição dos inversos dos tempos de relaxação, tal que para o tempo de relaxação total tenhamos

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \dots \quad (\text{III.5})$$

Se, além disso, as superfícies de energia forem esféricas, a regra de Matthiessen resulta diretamente, pois a resistividade ($\rho = 1/\sigma$), em vista de (II.44), é proporcional a $1/\tau$. Isto, entretanto, não significa que as hipóteses de colisões elásticas e superfícies de energia esféricas sejam necessárias à regra de Matthiessen. Apenas significa que ela é válida nessas condições. Se não fazemos estas hipóteses, a aditividade das probabilidades de transição apenas significa que os termos de colisão da equação de Boltzmann, ou os operadores integrais correspondentes do método variacional, são aditivos. Suponhamos, por exemplo, que se tenha dois tipos de espalhamento elástico, definidos por duas probabilidades de transição de equilíbrio. Cada uma destas definirã um operador espalhamento, tal que podemos escrever

$$P = P_1 + P_2 \quad (\text{III.6})$$

Substituindo em (II.119), temos para a resistividade

$$\rho = \frac{k_B T}{2} \frac{[\langle \phi, P_1 \phi \rangle + \langle \phi, P_2 \phi \rangle]}{[\langle \phi, X(E=1) \phi \rangle]^2}, \quad (\text{III.7})$$

onde ϕ é a solução exata da equação de Boltzmann que envolve o operador P . Mas pelo princípio variacional,

$$\frac{k_B T}{2} \frac{\langle \phi, P_1 \phi \rangle}{[\langle \phi, X(E=1) \phi \rangle]^2} \geq \rho_1, \quad (\text{III.8})$$

onde ρ_1 é o valor exato da resistividade quando P_1 atua sozinho. A desigualdade vem do fato de que ϕ não é necessariamente uma solução da equação de Boltzmann para este operador. Definindo ρ_2 de modo análogo,

$$\rho \geq \rho_1 + \rho_2 \quad . \quad (\text{III.9})$$

O sinal de igualdade apenas se mantém quando a mesma função ϕ , a menos de constantes, é uma solução da equação de Boltzmann em cada caso. Dizemos, então, que a regra de Matthiessen fica satisfeita.

Mesmo quando a regra de Matthiessen não é exatamente verdadeira, o desvio pode não ser grande; pelo princípio variacional, um erro em primeira ordem na escolha da função ϕ leva a um erro em segunda ordem no valor da resistividade. Kohler [55] mostrou como determinar o limite superior para tal erro. Em suma, propôs como função tentativa, para a solução da equação completa com o operador P , a combinação linear

$$\phi' = \eta \phi_1 + (1 - \eta)\phi_2 \quad , \quad (\text{III.10})$$

em que ϕ_1 e ϕ_2 são as soluções exatas das equações com os operadores P_1 e P_2 , respectivamente, e η é um parâmetro a ser determinado. Kohler mostrou que

$$\rho - (\rho_1 + \rho_2) \leq \beta_1 \beta_2 \frac{\rho_1 \rho_2}{\beta_1 \rho_1 + \beta_2 \rho_2} \quad , \quad (\text{III.11})$$

onde β_1 e β_2 são definidos pelas relações

$$\langle \phi_2, P_1 \phi_2 \rangle = (1 + \beta_1) \rho_1 \quad (III.12)$$

$$\langle \phi_1, P_2 \phi_1 \rangle = (1 + \beta_2) \rho_2$$

O lado esquerdo de cada uma das equações em (III.12) é uma estimativa da resistividade que ocorre à direita, calculada com a função distribuição errada.

III.3 - A Resistividade Residual

A resistividade medida é, em geral, uma função da temperatura, mas assume um valor residual constante quando a temperatura se aproxima do zero absoluto. A este valor constante denominamos de resistividade residual. A resistividade residual, ρ_0 , em metais normais provém do espalhamento dos elétrons de condução por imperfeições estacionárias. Em princípio, todos os tipos de imperfeições da rede, isto é, átomos de impurezas, vacâncias, átomos intersticiais, deslocamentos e tensões, contribuem para a resistência elétrica. Contudo, em metais puros, quando tratados termicamente de modo conveniente, ρ_0 representa apenas uma pequena parcela da resistividade total à temperatura ambiente. Assim, a especificação de ρ_0 e da resistividade total à temperatura ambiente, $\rho(295^\circ\text{K})$, de uma amostra é uma medida sensível da pureza e perfeição da mesma. É prática mais corrente, porém, especificar a razão $\rho(4,2^\circ\text{K})/\rho(273^\circ\text{K})$. Essa razão é menor

que 10^{-3} para mais de 20 metais e menor que 10^{-2} para quase todos os demais.

As imperfeições atuam na rede como centros espalhadores, que podem ser considerados como estacionários, em vista de suas grandes massas e suas ligações fortes. Sendo assim, estes centros não adquirem energia na interação com os elétrons e, do ponto de vista dos elétrons, as colisões com as imperfeições podem ser consideradas elásticas. Daí, se conclue que sempre é possível associar um tempo de relaxação às interações dos elétrons com estas imperfeições.

Numa solução metálica a resistividade é afetada de várias maneiras. As impurezas, por exemplo, representam distúrbios locais na rede cristalina. Relativamente ao metal puro, podem acontecer mudanças na estrutura de bandas, na energia de Fermi, na densidade de estados e na massa efetiva, parâmetros estes que determinam, em parte, a resistividade ideal. Além disso, as constantes elásticas podem ser afetadas e, em consequência, o espectro de vibração de rede seria modificado, o que por sua vez também se refletiria na resistividade ideal.

Os efeitos mais importantes sobre a resistividade residual de soluções metálicas sólidas são os que seguem:

REGRA DE NORDHEIM. A resistividade residual de ligas é uma função linear da concentração (c) de soluto somente se $c \ll 1$. Para ligas binárias contendo fração molar c de metal A e $(1-c)$ de metal B, Nordheim (1931) propôs a relação

$$\rho_0(c) \propto c(1-c) \quad . \quad (\text{III.13})$$

Esta regra descreve bastante bem o comportamento da maioria dos sistemas binários, desde que não sofram transformações de fase e uma vez que nenhum componente pertença ao grupo dos metais de transição (Figura III.1 (a)).

EFEITO ORDEM-DESORDEM. A resistividade residual de uma liga de fase ordenada é nula. O aparecimento de ordem de longo alcance em ligas faz decrescer a extensão do desvio da periodicidade do potencial cristalino, fazendo com que a resistividade da liga decresça. Esse efeito é tão mais pronunciado quanto mais próxima estiver a rede da liga do estado de ordem completa.

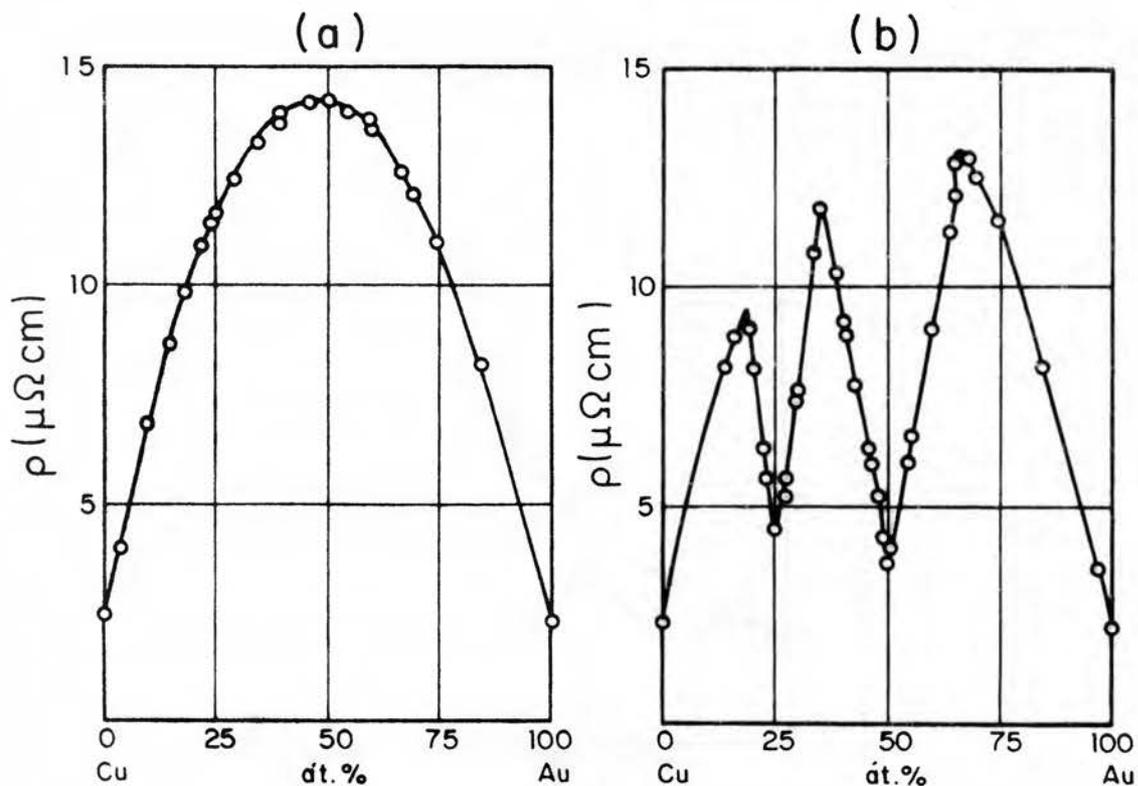


Figura III.1 - Resistividades elétricas de ligas Cu-Au (a) desordenadas (Regra de Nordheim) e (b) ordenadas (Efeito Ordem-Desordem) [56].

Naturalmente, a fase ordenada não existe para todos os valores da concentração, mas apenas em certas regiões restritas do diagrama de fases. Isto pode ser visto, claramente, na Figura III.1 (b) para o sistema Cu-Au. A queda na resistência quando a liga passa através de cada uma das composições críticas Cu_3Au e CuAu demonstra claramente esse princípio.

Outro aspecto importante a ressaltar é que, nas temperaturas de transição ordem-desordem, deve ocorrer uma descontinuidade na curva da derivada $\frac{d\rho(T)}{dT}$ se a transição for uma transição de fase de segunda ordem. É o que pode ser observado na Figura III.2 para uma amostra de latão. Quando a temperatura aumenta, o grau de ordem de longo-alcance decresce, espalhamentos adicionais aparecem, e a resistividade cresce mais rapidamente do que aquela de uma amostra em que o estado de ordem permanece inalterado.

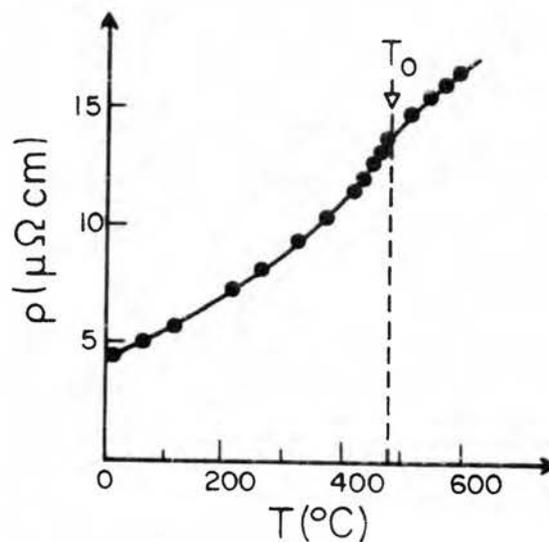


Figura III.2 - A resistividade do latão [57].

Observa-se, ainda nesta figura, que a curva para a dependência

da resistividade do latão $-\beta$, com T , apresenta uma descontinuidade à temperatura crítica T_0 . Para $T < T_0$, próximo à temperatura crítica, uma diminuição rápida de $\rho(T)$ é observada quando T decresce, o que está relacionado com o aumento do grau de ordem de longo-alcance. Para temperaturas mais altas a curva se aproxima muito de uma linha reta.

Na liga Cu_3Au a descontinuidade em $\rho(T)$ é bastante mais pronunciada, enquanto em ligas Fe-Co esse fenômeno é quase imperceptível [57].

REGRA DE MOTT (1934). Se (III.13) é exatamente verdadeira, espera-se que a resistência adicional $\Delta\rho_{A(B)}$, devida, por exemplo, a 1% do elemento B dissolvido em A, seja igual a $\Delta\rho_{B(A)}$, a resistência adicional do metal B devida a 1% de A. É um corolário da regra de Nordheim, e seria válida nas mesmas circunstâncias. A regra de Mott, entretanto, é razoavelmente bem satisfeita para metais que tenham o mesmo volume atômico, mesma estrutura cristalina, e mesmo número de elétrons livres. Como exemplos de validade podemos citar os sistemas Ag-Au, Pd-Pt, Mg-Cd e Cu-Au.

REGRA DE NORBURY (1921). Estabelece que, em ligas diluídas, o aumento da resistividade por átomo por cento de soluto, $\Delta\rho$, cresce com a diferença de valência entre solvente e soluto. Em outras palavras, o poder de espalhamento de um átomo de impureza depende da distância horizontal, na tabela periódica, do metal base.

REGRA DE LINDE (1932). Esta regra dá a forma funcional da regra de Norbury. Estabelece que a resistividade residual é proporcional ao quadrado da diferença de valência, Z . Mais precisamente,

$$\Delta\rho = a + b z^2 \quad . \quad (\text{III.14})$$

Os coeficientes a e b são constantes para um dado metal solvente e uma dada fila na tabela periódica. Podemos verificar esta dependência retomando a expressão (II.45) para o tempo de relaxação, assumindo processos de espalhamento elásticos. Substituindo, nesta expressão, o valor de $\phi(\vec{k})$, dado pela relação (II.47), considerando superfícies de energia de Fermi esféricas e τ independente de \vec{k} , se obtêm

$$\frac{1}{\tau} = \int (1 - \cos\theta) Q(\theta) d\Omega \quad , \quad (\text{III.15})$$

onde θ é o ângulo entre \vec{k} e \vec{k}' , ou entre $\vec{v}(\vec{k})$ e $\vec{v}(\vec{k}')$, e $d\Omega$ é um elemento de ângulo sólido na superfície de Fermi, com $|\vec{v}(\vec{k})|$ constante. Esta relação mostra que o tempo de relaxação é inversamente proporcional a uma integral de probabilidade de espalhamento para todos os processos, mas ponderada pelo fator $(1 - \cos\theta)$, favorecendo o espalhamento a grandes ângulos. Podemos expressar a probabilidade de espalhamento em termos da secção de choque diferencial de espalhamento $\sigma(\theta)$. Para uma densidade N_i de impurezas, o livre caminho médio, $\Lambda = \tau v_F$, pode ser expresso por

$$\frac{1}{\Lambda} = N_i 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos\theta) \sigma(\theta) \sin\theta d\theta \quad . \quad (\text{III.16})$$

Pode ser mostrado, através de teoria de perturbação dependente do tempo, que para um potencial blindado de uma impureza carregada, com carga efetiva Ze , em um metal

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{(|\vec{k} - \vec{k}'|^2 + \lambda^2)} , \quad (\text{III.17})$$

onde λ é o parâmetro de blindagem e pode ser expresso por

$$\lambda^2 = 4\pi e^2 g(\epsilon_F) , \quad (\text{III.18})$$

em que $g(\epsilon_F)$ é a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi. Como a resistividade é dada por

$$\rho = \frac{m v_F}{n e^2} \left(\frac{1}{\lambda} \right) \quad (\text{III.19})$$

fica, de imediato, evidente sua dependência com Z^2 . A Figura III.3 ilustra a regra de Linde.

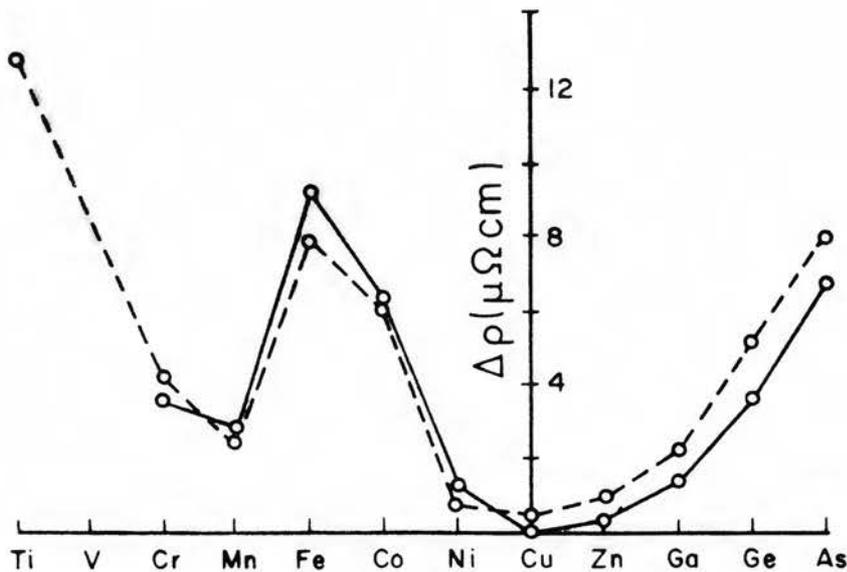


Figura III.3 - A Regra de Linde. Cu (—) e Ag (- -) [56].

EFEITO DE PERÍODO. O coeficiente "a", em (III.14), é zero para

elementos da mesma fila na tabela periódica. Para um período diferente, "a" assume um valor pequeno, mais ou menos constante. Por exemplo, na Figura III.3 se observa que a Ag produz pequena resistividade residual em Cu e vice-versa.

EFEITO DE FRIEDEL. Na Figura III.3 também se observa que a regra de Linde apenas é satisfeita para elementos à direita do cobre. Quando o soluto é um metal de transição o comportamento de $\Delta\rho$ se torna mais complexo. Isto não é surpreendente, uma vez que a valência do Fe, por exemplo, não é única. Em um modelo simples, não saberíamos como contar os elétrons-d em relação à banda de condução. A forma geral da curva foi explicada por Friedel [58], em termos de espalhamento ressonante dos elétrons de condução por níveis d atômicos, próximos à superfície de Fermi.

III.4 - A Resistividade da Rede. A Teoria de Bloch.

Como já salientamos, há uma contribuição considerável para a resistividade elétrica de um metal que é proveniente do espalhamento dos elétrons pelas vibrações da rede. Embora se possa dar uma descrição satisfatória deste efeito em altas temperaturas, usando o modelo de Einstein, no qual cada átomo oscila independentemente, há um efeito característico em baixas temperaturas, devido à correlação do movimento dos íons em sítios vizinhos, fazendo com que a resistência caia rapidamente. Somente representando as vibrações de rede através de fonons, se pode derivar este resultado corretamente. Isto é, o cálculo da resisti

vidade devida às vibrações da rede deve estar baseado na teoria da interação elétron-fonon. A unidade básica desta teoria é o intercâmbio de energia e momentum cristalino entre os sistemas de elétron e de fonon pelo processo $\vec{k} + \vec{q} \rightleftharpoons \vec{k}'$. O efeito destes processos sobre a distribuição eletrônica pode ser introduzido na equação de Boltzmann. Na equação canônica (II.87), por exemplo, ter-se-ia de acrescentar termos como

$$-\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{col}} = \frac{1}{k_B T} \iint [\phi(\vec{k}) + \phi(\vec{q}) - \phi(\vec{k}')] P(\vec{k}, \vec{q}; \vec{k}') d\vec{k}' d\vec{q} + \\ + \frac{1}{k_B T} \iint [\phi(\vec{k}) - \phi(\vec{q}) - \phi(\vec{k}')] P(\vec{k}; \vec{q}, \vec{k}') d\vec{k}' d\vec{q} \quad , \quad (\text{III.20})$$

o que mostra como a distribuição no estado \vec{k} , depende da distribuição $\phi(\vec{k}')$ dos elétrons em outros estados e da distribuição $\phi(\vec{q})$ dos fonons.

Não há solução analítica exata do problema, havendo necessidade de recorrer a métodos de aproximação. Na realidade, o único método que leva a fórmulas menos complicadas é o método variacional.

A equação de Boltzmann para os elétrons contém, agora, a função distribuição de fonons $\phi(\vec{q})$, mas não a determina; $\phi(\vec{q})$ deve ser determinada a priori.

A teoria de Bloch supõe, sem provar, que

$$\phi(\vec{q}) = 0 \quad , \quad (\text{III.21})$$

ou seja, que o sistema de fonons pode ser tratado como se estivesse em equilíbrio térmico, e dado pela distribuição de Bose-Einstein.

Usando (II.118) podemos escrever a expressão variacional para a resistividade elétrica, ou seja

$$\rho_m = \frac{\frac{1}{2} k_B T \iiint [\phi(\vec{k}) - \phi(\vec{k}')]^2 P(\vec{k}, \vec{q}; \vec{k}') d\vec{k} d\vec{k}' d\vec{q}}{\left[\int e \vec{v}(\vec{k}) \phi(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\vec{k} \right]^2} . \quad (\text{III.22})$$

Note-se que ambos os termos em (III.20) contribuem com uma expressão do mesmo tipo para esta integral e, assim, não é necessário considerá-los separadamente. Os processos em que \vec{q} é absorvido são os mesmos em que ele é criado, apenas revertidos no tempo.

Como primeira aproximação, para o cálculo variacional da resistividade, vamos usar a função tentativa

$$\phi(\vec{k}) = \vec{k} \cdot \vec{\mu} , \quad (\text{III.23})$$

onde $\vec{\mu}$ é um vetor unitário na direção do campo elétrico aplicado. A justificativa para esta escolha é que ela permite realizar os cálculos analiticamente e conduz a resultados que concordam surpreendentemente bem com a experiência.

Considerando-se superfícies de energia esféricas, espectro de frequência de fonons descrito pelo modelo de Debye e processos de espalhamento normais, e valendo-nos de (III.23) se poderia levar a bom termo o cálculo da resistividade. Neste cálculo, a probabilidade de transição seria fornecida pela teoria de perturbação elétron-fonon. Considera-se, ainda, que as interações dos elétrons se dão apenas com ondas de rede longitudinais. Após extenso cálculo, cujos detalhes podem ser encontra-

dos, entre outros, no texto de J.M.Ziman [59], encontra-se

$$\rho_m(T) = 4\eta \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5 J_5\left(\frac{\theta_D}{T}\right), \quad (\text{III.24})$$

onde

$$\eta = \frac{3\hbar q_0^6 G(0)}{16e^2 k_F^4 v_F^2 k_B \theta_D} \quad (\text{III.25})$$

e

$$G(0) = \frac{4\pi}{9} \frac{\mu^2}{NM}, \quad (\text{III.26})$$

sendo μ o potencial químico, M a massa do íon e q_0 o raio da esfera de Debye. $J_5\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ é uma integral de Debye

$$J_5(x) = \int_0^x \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})}. \quad (\text{III.27})$$

A equação (III.24) é a fórmula de Bloch-Grüneisen. Ela descreve bastante bem a resistividade devida à rede em metais puros, como função da temperatura. Às vezes, se torna conveniente expressar $\rho_m(T)$ através da resistividade reduzida $R(t)$, definida por

$$R(t) = \frac{\rho_m(T)}{\rho_m(\theta_D)}, \quad (\text{III.28})$$

e que, de acordo com (III.24), deve ser uma função universal da temperatura reduzida $t = T/\theta_D$ [56].

A integral $J_5(x)$, na maioria das vezes, deve ser avaliada numericamente. Na Tabela III.1 apresentamos alguns valores numéricos para esta integral.

Tabela III.1 - A função $J_5(x)$.

x	$J_5(x)$
1,0	0,23662
1,2	0,47907
1,5	1,1199
2,0	3,2294
3,0	12,771
4,0	29,488
5,0	50,263
6,0	70,873
8,0	100,48
10,0	116,38
13,0	123,14
20,0	124,42
∞	124,43

Existem, porém, dois casos limites para os quais podem ser encontradas expressões analíticas simples para $J_5(x)$, através de expansões convenientes. Em altas temperaturas, $x = \frac{\theta_D}{T} \ll 1$, a variável de integração em (III.27) fica restrita a valores pequenos, e a expansão da exponencial, em mais baixa ordem, fornece

$$J_5(x) = \int_0^x z^3 dz = \frac{1}{4} x^4 \quad x \ll 1 \quad . \quad (\text{III.29})$$

Assim

$$\rho_m(T) = \eta \frac{T}{\theta_D} \quad T \gg \theta_D \quad . \quad (\text{III.30})$$

Esta equação prediz um comportamento linear de $\rho_m(T)$ com a temperatura, na região de altas temperaturas. Na realidade, ela é uma aproximação razoavelmente boa para temperaturas tão baixas quanto $T = \frac{2}{3} \theta_D$. Como a temperatura de Debye, na maioria dos metais, está abaixo de 400°K , esta equação usualmente é válida à temperatura ambiente e acima dela. Na região de baixas temperaturas, $x \gg 1$, o limite superior na integral $J_5(x)$ pode ser extendido ao infinito, já que a contribuição de valores grandes de z para a mesma será muito pequeno. Neste caso

$$J_5(x) = 5! \zeta(5) = 124,4 \quad x \gg 1 \quad , \quad (\text{III.31})$$

onde $\zeta(y)$ é a função zeta de Riemann. Assim

$$\rho_m(T) = 497,6 \eta \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 \quad T \ll \theta_D \quad , \quad (\text{III.32})$$

e a teoria de Bloch prediz um comportamento com T^5 para a resistividade ideal, em baixas temperaturas.

A temperatura de Debye, θ_D , aparece naturalmente como um parâmetro importante na expressão para a resistividade ideal. Seu valor caracteriza o grau de excitação dos modos vibracionais da rede em qualquer temperatura e, conseqüentemente, a probabilidade de espalhamento elétron-fonon. Segue-se que medidas de ρ_m contra T poderiam servir como um meio de determinar θ_D . Encontra-se que a temperatura característica, deduzida a partir

de medidas de calor específico, em geral, não concorda com os valores obtidos ajustando $\rho_m(T)$ à relação de Bloch-Grüneisen, embora as discrepâncias sejam freqüentemente muito pequenas.

Várias são as causas que contribuem para essas discrepâncias. Entre elas, poderíamos citar o uso de uma função tentativa mais simples na resolução da equação de Boltzmann. Uma fonte mais séria de erro é a forma adotada para o elemento de matriz para a interação elétron-fonon. Esta forma, adotada por Bloch como a representação razoável mais simples de um fenômeno complicado, é especialmente infeliz ao desprezar os processos-U. Embora se acredite que tais processos não tenham importância na região de baixas temperaturas, não considerá-los em altas temperaturas implica, certamente, em séria fonte de erro.

Quantitativamente, a teoria de Bloch fornece bons resultados para os metais alcalinos, o que não surpreende, já que se consideram superfícies de Fermi esféricas nos cálculos. Já, para os metais nobres, a concordância com os dados experimentais é mais pobre, e nos metais polivalentes é ainda pior. Nos metais de transição a discrepância é bastante grande, conforme pode ser visto na Tabela III.2.

Tabela III.2 - A resistividade ideal em alguns metais [60].

METAL	VALÊNCIA	$\rho(273^{\circ}\text{K}) \mu\Omega \text{ cm}$	$\rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{teor.}}$
Li	1	8,50	1,40
Na	1	4,27	0,77
K	1	6,3	0,80
Rb	1	11,6	1,31
Cs	1	19,0	1,50
Cu	1	1,55	1,87
Ag	1	1,50	1,16
Au	1	2,04	3,26
Be	2	2,78	7,33
Cd	2	6,73	8,05
Mg	2	3,94	3,23
Zn	2	5,45	5,75
Al	3	2,50	3,62
In	3	8,2	8,2
Co	trans.	5,2	14,7
Cr	trans.	15,0	34,2
Fe	trans.	8,71	26,0
Mo	trans.	5,03	25,2
Ni	trans.	6,58	9,9
Pd	trans.	9,77	13,0
Pt	trans.	9,81	17,2
Ta	trans.	12,4	36,9
Ti	trans.	42,0	81,0
V	trans.	18,2	48,6
W	trans.	4,89	35,2

III.5 - A Resistividade Elétrica nos Metais de Transição

A análise que fizemos na secção anterior não é na realidade válida se houver uma anisotropia considerável da superfície de Fermi, particularmente quando existirem grupos de elétrons com velocidades muito diferentes. Este é o caso nos metais de transição, em que existem duas bandas eletrônicas que se superpõem na superfície de Fermi. Uma delas é a banda de condução (banda-s), tem largura normal e apresenta massa efetiva eletrônica (m_s^*) igual àquela de um elétron livre (m_e), de modo que existem aproximadamente tantos elétrons-s quase-livres como num metal monovalente. A outra banda é a banda-d, a qual é estreita e possui uma massa efetiva (m_d^*) grande, ou seja, $m_d^* \gg m_s^* \approx m_e$. As densidades de estados eletrônicos ($g(\epsilon)$), correspondentes a essas duas bandas, estão esquematizadas na Figura III.4. Verifica-se que $g_s(\epsilon)$ é relativamente baixa e varia suavemente com a energia. Já para a banda-d, $g_d(\epsilon)$ é alta e depende criticamente da energia, próximo a ϵ_F . Embora $g_d(\epsilon) \gg g_s(\epsilon)$, os elétrons na banda-d estreita não são os principais responsáveis pela condutividade elétrica, uma vez que a massa efetiva grande e a consequente baixa velocidade de Fermi dos elétrons-d limitam em muito sua mobilidade.

Para Mott [61], contudo, a banda-d representa um papel importante na resistividade, uma vez que os elétrons de condução (s), próximos à superfície de Fermi, podem ser espalhados não apenas para estados de energia dentro da banda-s, mas também para estados vazios na banda-d. Uma vez que a densidade de estados na banda-d é bastante alta, as transições s-d serão predomi-

minantes em relação às s-s, pois a probabilidade de transição é proporcional à densidade final de estados. É evidente que a contribuição do espalhamento s-s para a resistividade, ρ_{s-s} , é aproximadamente a mesma, como se não existissem lacunas-d, acreditando-se, então, que o elemento de matriz para este processo não seria muito distinto de seu valor em metais ordinários.

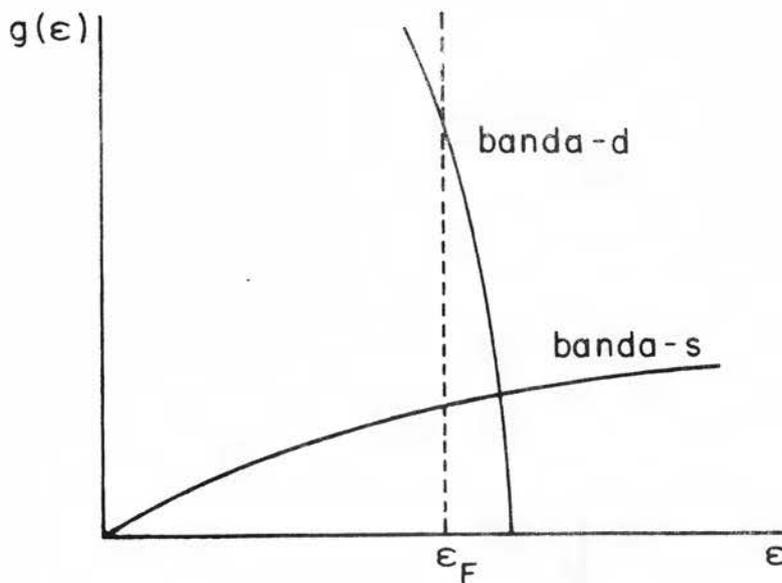


Figura III.4 - A densidade de estados para as bandas s e d.

Em vista da relação (II.44), portanto, podemos escrever

$$\tau(\epsilon) \propto [g_d(\epsilon)]^{-1} \quad . \quad (III.33)$$

Este mecanismo para explicar a alta resistividade dos metais de transição já havia sido sugerido por Mott, em 1935. Em termos simples, a banda-d é uma armadilha, com alta densidade de esta

dos, para a qual elétrons-s podem ser espalhados e subtraídos da corrente elétrica. Isto pode ser confirmado em detalhe pelo estudo de ligas de metais de transição com metais monovalentes. Por exemplo, quando adicionamos Pd à Ag, de início se observa uma resistência adicional da liga desordenada. Em determinada composição os elétrons de condução da Ag não são mais suficientes para preencher as lacunas na banda-d do Pd, e a resistência cresce de modo anômalo, formando um pico assimétrico (Figura III.5).

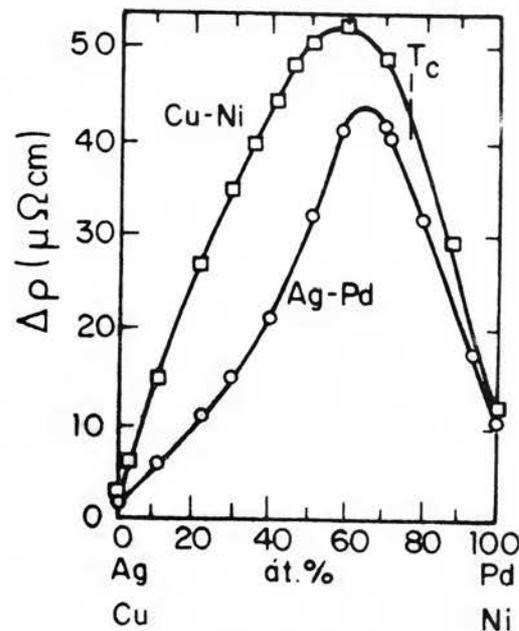


Figura III.5 - A resistência em ligas de metais de transição com metais nobres [59].

As possíveis transições eletrônicas estão sujeitas a uma restrição considerável, uma vez que $k_s \neq k_d$, e então se requer um valor grande de $|\vec{q}|$. Deduz-se, portanto, que ondas de rede com números de onda pequenos são ineficientes para produ-

zir transições s-d. Este é um resultado geral e não depende das simplificações introduzidas pelo modelo. Um modelo mais elaborado não mudaria essencialmente o resultado, mas poderia alterar consideravelmente o número de onda limite que produz transições.

Em altas temperaturas todas as vibrações de rede são excitadas e as transições s-d devem ser frequentes. A baixas temperaturas, contudo, apenas as vibrações de baixa frequência, com pequenos valores de $|\vec{q}|$, ocorrem com apreciável intensidade e, nesse caso, as transições devem decrescer exponencialmente com a temperatura, ou seja

$$\rho_{s-d} \propto \exp(-\theta_E/T) \quad , \quad (\text{III.34})$$

onde $k_B \theta_E = \hbar \omega_E$, sendo ω_E a frequência correspondente ao mínimo valor de $|\vec{q}|$ necessário para excitar uma transição s-d. Assim, embora a resistência possa ser dominada pelas transições s-d a altas temperaturas, a resistência a temperaturas suficientemente baixas seria inteiramente devida às transições s-s e d-d. Seria, portanto, possível separar os dois efeitos.

O comportamento exponencial (III.34), previsto por Mott, não foi observado experimentalmente, o que poderia ser um indício de que haveria alguma deficiência em seu modelo.

Assim, em 1936, Wilson [62], baseado na explicação de Mott, propõe um modelo que poderia explicar melhor a condutividade eletrônica dos metais de transição. Este modelo aborda o espalhamento s-d via interação elétron-fonon, considerando a aproximação de bandas s e d parabólicas, com $m_d^* \gg m_s^*$. Se as bandas s e d não se tocarem, existirá um valor mínimo de q (número

de onda de fonon) para que ocorra a transição. Wilson obteve, para a resistividade elétrica devida às transições s-d, a expressão

$$\begin{aligned} \rho_{s-d} &= A \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_{\theta_E/T}^{\theta_D/T} \frac{z^3 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} = \\ &= A \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \left[J_3 \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - J_3 \left(\frac{\theta_E}{T} \right) \right] , \end{aligned} \quad (\text{III.35})$$

onde A é uma constante, $z = \theta_D/T$ e

$$J_3(x) = \int_0^x \frac{z^3 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} \quad (\text{III.36})$$

é uma integral de Debye. Na Tabela III.3 apresentamos alguns valores numéricos para esta integral.

A expressão (III.35) nos leva a $\rho_{s-d} \propto T$ em altas temperaturas ($T \gg \theta_D$) e $\rho_{s-d} \propto \exp(-\theta_E/T)$ em baixas temperaturas ($T \ll \theta_D$), supondo-se que as transições s-d desapareçam para $T < \theta_E$. A função exponencial nunca foi encontrada na prática. Se não colocamos um limite inferior para as transições s-d, $\rho_{s-d} \propto T^3$ a baixas temperaturas. Logo, funcionalidades entre T^3 e T^5 podem ser esperadas para os metais de transição, dependendo das formas e localizações particulares das superfícies de Fermi das bandas s e d. Nem mesmo esta funcionalidade estaria de acordo com a variação em T^2 , observada na maioria dos metais de transição, em baixas temperaturas. Infelizmente, na ausência de um

maior conhecimento da forma da superfície de Fermi, é difícil prosseguir adiante na discussão.

Tabela III.3 - A Função $J_3(x)$.

x	$J_3(x)$
1	0,4798
1,2	0,6788
1,5	1,0269
2	1,706
3	3,211
4	4,579
5	5,614
6	6,303
8	6,958
10	7,151
13	7,206
20	7,212
∞	7,212

Metais Ferromagnéticos

O comportamento elétrico dos metais de transição revela algumas peculiaridades que devem estar intimamente relacionadas com suas propriedades magnéticas. Em particular, a dependência da resistividade com a temperatura difere bastante daquela dos metais normais. Nos metais ferromagnéticos a resistividade cresce rapidamente abaixo da temperatura de Curie (T_c). Bem abaixo de T_c , $d\rho/dT$ é aproximadamente constante, mas a extrapolação da linha reta para $T = 0^\circ\text{K}$ não intercepta a ordenada em $\rho = 0$ como no caso de metais normais. Nos metais de transição não-fer

romagnéticos, como a Pt e o Pd, não há descontinuidade acentuada em $d\rho/dT$, como existe no Ni (Figura III.6).

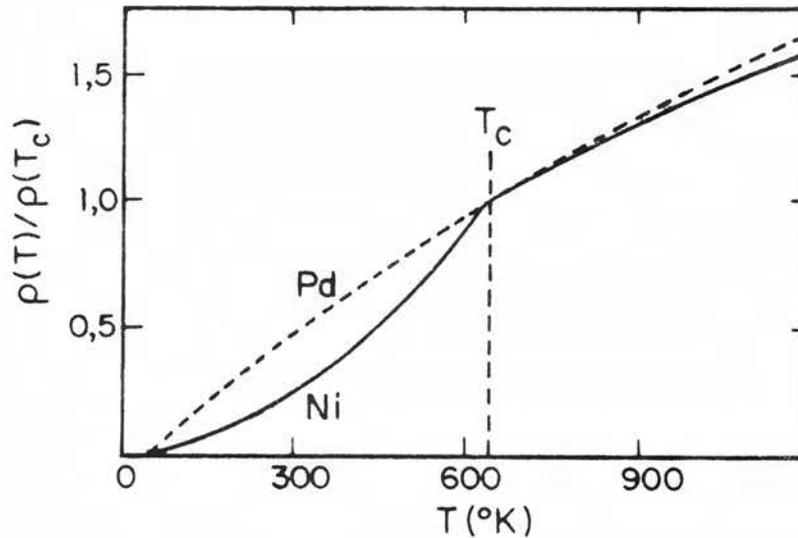


Figura III.6 - As resistividades do Ni (ferromagnético) e do Pd (paramagnético) como função da temperatura, normalizadas à unidade para $T = 631^{\circ}\text{K}$, ponto Curie do Ni [56].

Estas observações indicam a existência de uma resistência adicional associada com o decréscimo na magnetização espontânea, quando T se aproxima de T_c . Existem dois tratamentos gerais para a compreensão destes fenômenos. Um deles, é o "modelo de bandas" de Mott, em que a dependência não-usual da resistividade com T é associada a um aumento nos estados-d eletrônicos disponíveis para espalhamento, quando a magnetização espontânea cresce. Outra alternativa é o "modelo de desordem de spin". Neste modelo os momentos magnéticos são considerados como centros espalhadores adicionais para os elétrons de condução, e a dependência da resistividade com a temperatura é um reflexo da varia

ção no grau de ordem magnética.

No modelo itinerante ou de bandas de Mott, para um metal ferromagnético puro, a banda-d está quase preenchida, sendo mais conveniente falar em termos de lacunas-d, em lugar de elétrons-d. Acima da temperatura de Curie, as lacunas-d de ambas orientações de spin estão presentes em igual número. Entretanto, para $T < T_C$, o número de lacunas com spin (\uparrow), digamos, aumenta, enquanto a banda spin (\downarrow) é preenchida gradualmente até que, para $T = 0^\circ\text{K}$, somente existam lacunas (\uparrow). A polarização magnética é, então, descrita como o aumento do número de elétrons com spin (\downarrow) às expensas daqueles com spin (\uparrow). Mas, pelo princípio de exclusão de Pauli, existe apenas uma densidade de estados disponível de modo que o nível de Fermi dos elétrons (\downarrow) é elevado e dos elétrons (\uparrow) é abaixado. Os dois níveis voltam, então, à coincidência e o sistema estabiliza-se energeticamente, pela interação de troca que causa o ferromagnetismo (Figura III.7).

Sob a influência das vibrações de rede, ou outras imperfeições, um elétron-s pode ser espalhado a um estado vazio na banda-s ou d. Assim $1/\tau_s = 1/\tau_{s-s} + 1/\tau_{s-d}$. Assumindo constantes de acoplamento idênticas, $1/\tau_{s-s}$ e $1/\tau_{s-d}$ serão proporcionais à densidade de estados finais. Como $g_d(\epsilon) > g_s(\epsilon)$, segue-se que $\tau_{s-d} < \tau_{s-s}$. Abaixo de T_C , a densidade de estados $g_d(\epsilon)$ depende da orientação de spin e, para uma dada orientação, dependerá da temperatura através da dependência da magnetização, $M(T)$, com a temperatura.

Em ordem mais baixa de teoria de perturbação, o espalhamento dos elétrons pela rede não pode induzir inversão de spin. Inversões de spin podem ocorrer se incluirmos a interação

spin-órbita, que por ora vamos desconsiderar. Assim, um elétron-s (\uparrow) pode ser espalhado para estados vazios $s(\uparrow)$ ou $d(\uparrow)$, e analogamente para um elétron-s (\downarrow).

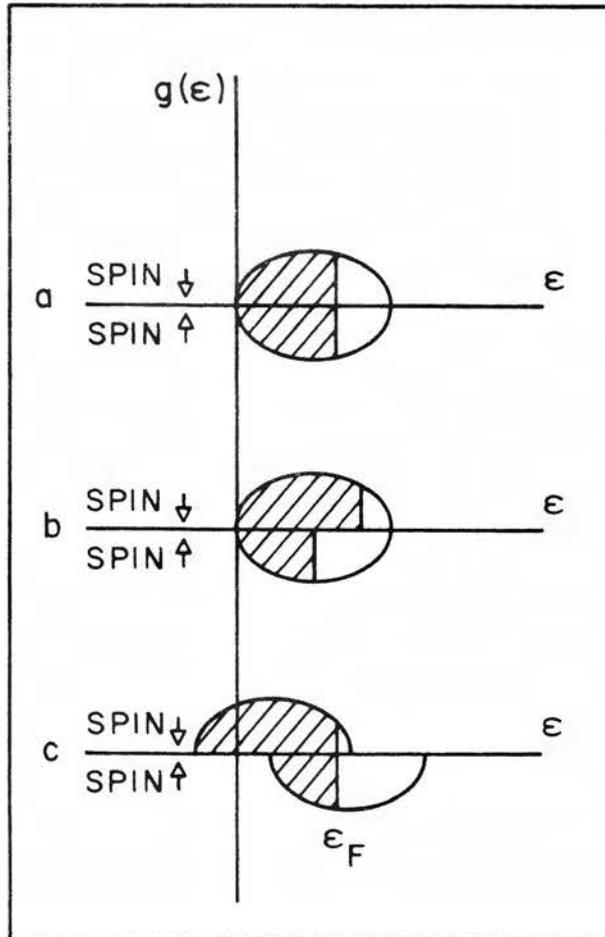


Figura III.7 - O modelo de bandas do ferromagnetismo: (a) não-polarizado; (b) polarizado magneticamente; (c) extremamente polarizado [63].

Consideremos uma corrente devida a elétrons-s, cujo espalhamento se dá principalmente para estados-d. Se apenas estados-d com spin (\uparrow) estão desocupados, elétrons-s com spin (\uparrow)

não podem ser espalhados por fonons. Logo, a resistividade no metal polarizado poderia ser substancialmente menor que num material desmagnetizado.

Podemos, portanto, visualizar as bandas s com spin (\uparrow) e spin (\downarrow), separadamente, e considerar os espalhamentos $s(\uparrow) \rightarrow d(\uparrow)$ e $s(\downarrow) \rightarrow d(\downarrow)$, independentemente. Temos, assim, em vista de (III.33) que

$$1/\tau_{s-d}(\uparrow) \propto g_d(\uparrow) \quad \text{e} \quad 1/\tau_{s-d}(\downarrow) \propto g_d(\downarrow) \quad . \quad (\text{III.37})$$

Se assumimos que o topo da banda- d é aproximadamente parabólico, a densidade de estados deverá ser proporcional a [60]

$$\left[1 \mp \frac{M(T)}{M(0)} \right]^{1/3} \quad (\text{III.38})$$

para elétrons de spin (\uparrow) ou (\downarrow). Nesse caso, seria de esperar que a resistividade, para elétrons com spin (\uparrow), fosse da forma

$$\rho(\uparrow) = \rho_{s-s} + \rho_{s-d} \left[1 - \frac{M(T)}{M(0)} \right]^{1/3} \quad . \quad (\text{III.39})$$

Uma expressão análoga seria válida para os elétrons da banda- s (\downarrow). Em princípio, poderíamos pensar em somar as condutividades destes dois tipos de elétrons, uma vez que eles são essencialmente distintos, e apenas poderiam inverter seus spins de um para outro, após percorrerem distâncias da ordem de centímetros. Assim, a condutividade total seria dada pela soma das condutivi

dades em cada uma das sub-bandas-s, ou seja

$$\sigma = \sigma(\uparrow) + \sigma(\downarrow) \quad . \quad (\text{III.40})$$

Para ilustrar um pouco melhor esta discussão, apresentamos, esquematicamente, na Figura III.8 as curvas para as densidades de estados para os elétrons spin (\uparrow) e spin (\downarrow). Na superfície de Fermi spin (\uparrow) existem apenas estados de elétrons de condução, enquanto na de spin (\downarrow) existem estados-d e estados-s de condução.

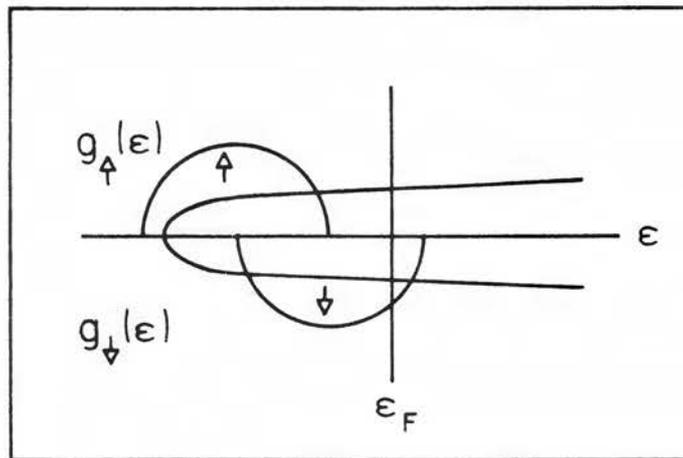


Figura III.8 - Esboço da estrutura de bandas no Ni. Semi-círculo: densidade de estados para a banda-d.

Como a resistividade $\bar{\rho}$, em primeira ordem, é proporcional à densidade de estados, se pode esperar que $\rho(\uparrow)$ e $\rho(\downarrow)$ sejam, neste caso, bastante distintas. Como na ausência de acoplamento spin-órbita, não existem estados de banda-d no nível de Fermi para spin (\uparrow), todos os processos de espalhamento são $s(\uparrow) \rightarrow s(\uparrow)$. Pa

ra a sub-banda $s(\uparrow)$ existem processos adicionais, envolvendo fons, que terminam em estados-d (\uparrow).

Uma explicação alternativa para a resistividade dos metais de transição ferromagnéticos baseia-se no modelo de Heisenberg: é o modelo de desordem de spin. Neste modelo os elêtrons-d são considerados localizados em seus átomos e não mais formando uma banda. A discussão em termos de transição s-d não é mais válida. Torna-se necessário supor a existência de uma interação de troca s-d, com uma energia dependente da orientação do spin do elétron de condução relativamente ao spin do elétron magnético, fixo e próximo ao local onde passa o portador. É óbvio que, se todos os elétrons-d estiverem alinhados paralelamente, esta interação não terá efeito sobre os elétrons-s, e a resistividade seria exatamente aquela de um metal monovalente ordinário. Mas, quando aumentamos a temperatura e nos aproximamos do ponto Curie, os spins-d tornar-se-ão desordenados e haverá um espalhamento incoerente dos elétrons-s. Isto levaria a uma resistividade adicional, crescendo, talvez, acentuadamente até o ponto Curie e de modo mais brando a partir de então, como se pode observar na Figura III.6. Em altas temperaturas, ou seja, próximo à temperatura Curie, as teorias estão baseadas na aproximação de campo molecular (MFA), enquanto a baixas temperaturas ($T \ll T_c$) o processo pode ser discutido em termos do espalhamento de elétrons de condução por ondas de spin. Acima da temperatura crítica de transição magnética, Curie ou Néel, a resistividade de origem magnética fica independente da temperatura [64]. Na Figura III.9 mostramos a contribuição da desordem de spin para a resistividade do Ni, obtida por Weiss e Marotta [65].

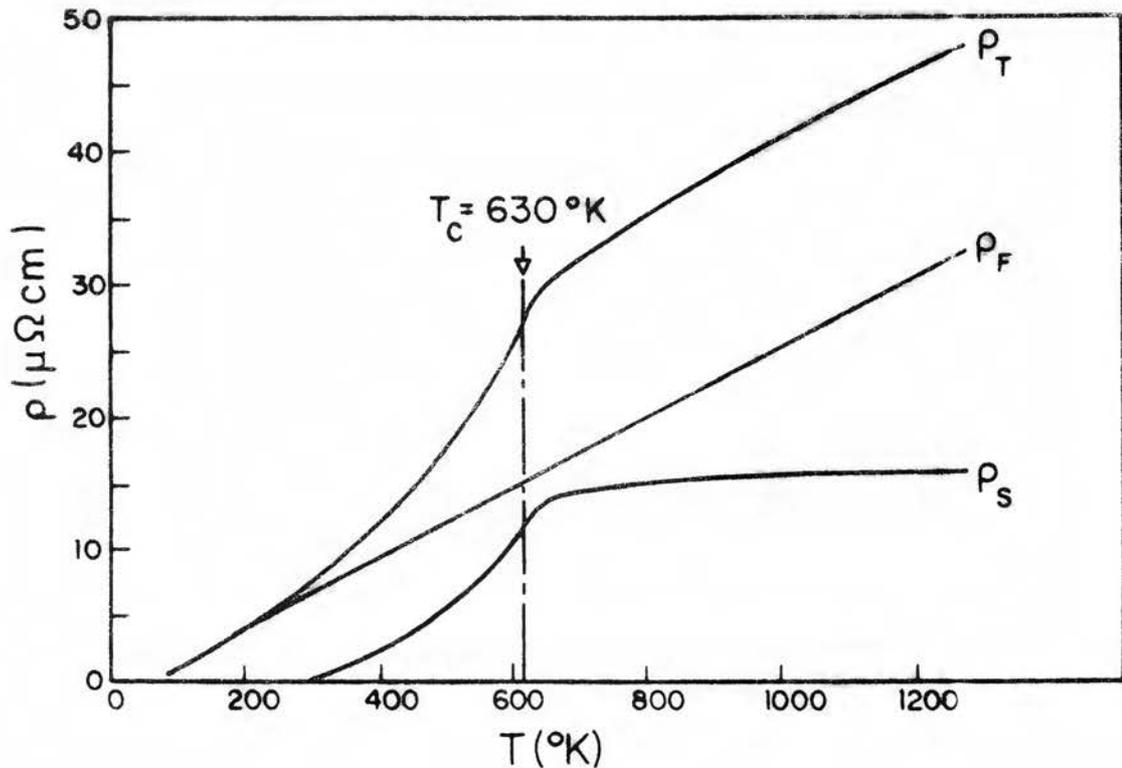


Figura III.9 - A resistividade elétrica no Ni: ρ_S - desordem de spin; ρ_F - fonons e ρ_T - total (experimental) [56]

Em baixas temperaturas, a resistividade devida ao espalhamento dos elétrons de condução por ondas de spin é uma contribuição substancial. As teorias de banda única de Kasuya [66] e Mannari [67] prevêm uma dependência com T^2 , para temperaturas muito baixas (isto é, $T < 10^{\circ}\text{K}$ em Fe, Co e Ni), e que realmente é observada. As teorias de Kasuya e Mannari excluem a possibilidade de transições interbandas.

Goodings [68], considerando a possibilidade de transição s-d, via espalhamento elétron-magnon, concluiu que tal mecanismo é inefetivo em temperaturas muito baixas, mas podendo ser até uma ordem de grandeza mais forte que o espalhamento de ban

da única em temperaturas acima de 20°K .

É interessante ressaltar, também, que o espalhamento elétron-magnon na interação de troca pode ocasionar inversão de spin do elétron envolvido [69].

Os mecanismos de espalhamento s-d e por desordem de spin diferem de maneira fundamental, sendo por isso possível distingui-los experimentalmente. No espalhamento s-d, como vimos no modelo de Mott, o aspecto novo é a presença de uma banda estreita, cuja densidade efetiva de estados varia com a magnetização. Contudo, o acoplamento básico elétron-imperfeição, seja elétron-fonon ou elétron-impureza, não é alterado. Em contraste, o espalhamento por desordem de spin é uma nova interação que introduz uma nova razão de relaxação.

O estudo de ligas diluídas permite determinar qual dos dois modelos é mais adequado à descrição da resistividade de um metal ferromagnético. Suponhamos, por exemplo, que se introduza um pequeno número de impurezas em um ferromagneto puro. Estas dão origem a um outro mecanismo de relaxação, o espalhamento elétron-impureza. Na teoria de desordem de spin, estas impurezas simplesmente contribuiriam com uma resistência residual independente da temperatura. No modelo de Mott, entretanto, a perturbação que induz transições s-d é imaterial. Conseqüentemente, neste caso, as impurezas afetariam, também, a resistividade dependente da temperatura.

Kasuya [70], baseado no modelo de desordem de spin, considerou que a ocorrência da resistência anômala nos metais ferromagnéticos depende da orientação relativa dos spins dos elétrons envolvidos e que esta interação não é periódica a tempera

turas finitas. Partiu do Hamiltoniano de interação dos elétrons de condução com os elétrons aproximadamente localizados na camada incompleta (d ou f) e fez, entre outras, as seguintes hipóteses: a) os elétrons da banda-s são aproximadamente livres e os elétrons-d aproximadamente localizados; b) o momentum angular orbital da camada incompleta é zero (isto é, $\langle \vec{L} \rangle = 0$) e c) a configuração orbital da camada incompleta é fixa. Deste modo, obteve para a resistividade dos metais ferromagnéticos a expressão

$$\begin{aligned} \rho_S &= C\mu^2(S-\sigma)(S+\sigma+1) \frac{J_{sd}^2}{\epsilon_F} \\ &= C\mu^2[S(S+1) - \sigma^2 - \sigma] \frac{J_{sd}^2}{\epsilon_F}, \end{aligned} \quad (\text{III.41})$$

onde $\mu = \frac{m^*}{m}$, sendo m a massa do elétron e m^* sua massa efetiva, S é o spin iônico localizado, σ é a magnetização, ϵ_F é a energia de Fermi, C é uma constante envolvendo o número de elétrons e J_{sd} é a energia de troca s-d. A equação (III.41) corresponde bastante bem ao que se esperaria para a dependência de ρ_S com a temperatura. Para 0°K , $\sigma = S$ e $\rho_S = 0$. Quando a temperatura é aumentada, σ decresce, e ρ_S aumenta. Acima da temperatura crítica, $\sigma = 0$, e ρ_S se mantém constante, sendo proporcional a $S(S+1)$. Kasuya, utilizando-se da expressão (III.41) obteve boa concordância entre os valores teóricos e experimentais, para $T > T_c$, em Ni e Gd.

Van Peski-Tinbergen e Dekker [71], fazendo essencialmente as mesmas hipóteses de Kasuya, e considerando, ainda, espalhamentos inelásticos, obtiveram resultado similar para a re-

sistividade de origem magnética, ou seja

$$\rho_S = C\mu^2 \left[S(S+1) - \sigma^2 - \sigma \tanh\left(\frac{3T_c\sigma}{2TS(S+1)}\right) \right] \frac{J_{sd}^2}{\epsilon_F}, \quad (\text{III.42})$$

diferindo apenas na substituição do termo $-\sigma$ da equação (III.41) pelo termo $-\sigma \tanh\left(\frac{3T_c\sigma}{2TS(S+1)}\right)$. Enquanto a fórmula de Kasuya conduz a um valor infinito de $d\rho/dT$, imediatamente abaixo de T_c , a expressão (III.42) prevê um valor finito, positivo, que está mais de acordo com os resultados experimentais.

Coles [72] distingue os efeitos de solutos na resistividade para a desordem de spin e para o modelo de bandas de Mott, expressando a resistividade elétrica da liga através da relação

$$\rho = (P_a + P_T + P_S) F, \quad (\text{III.43})$$

onde P_a , P_T e P_S representam as perturbações produzidas pelas desordens atômica, térmica e de spin, respectivamente. F é um fator que depende da configuração eletrônica e envolve o número de portadores de corrente, suas massas efetivas, e a densidade de estados para os quais eles podem ser espalhados. Esta separação simples das perturbações não pode ser de fato válida quando P_a é grande [73], pois nesse caso os spins localizados estariam desordenados, tanto em distribuição como em orientação. Da expressão (III.43) se pode concluir que, se a temperatura crítica para ordenamento atômico é mais alta que aquela para o ordenamento magnético, o termo $P_S F$ constituir-se-á, para algumas temperaturas, em fração apreciável da resistividade total, a qual

será, portanto, sensível às mudanças em F .

No modelo de bandas, $P_S = 0$ e toda a dependência anômala da resistividade com a temperatura está associada com F . No modelo de desordem de spin, F é uma constante e a perturbação P_S varia com a temperatura. A adição diluída de átomos de soluto aumentará P_a e a resistividade do soluto, $\rho_r(T)$, que pode ser determinada experimentalmente através da expressão

$$\rho_r(T) = \rho_{\text{liga}}(T) - \rho_{\text{matriz}}(T) \quad , \quad (\text{III.44})$$

será $P_a F$. No modelo de Mott, ρ_r será fortemente dependente da temperatura através de F ; ρ_r crescerá com a temperatura de modo semelhante à resistividade do metal puro, a menos da dependência com a temperatura devida à perturbação térmica P_T . Em contraste, a previsão do modelo de desordem de spin é que ρ_r seja independente de T .

Coles indica que o espalhamento por desordem de spin predomina no Fe e nas terras raras, ao passo que o modelo itinerante é uma boa aproximação para o Co e o Ni.

Resultados recentes, obtidos por Schwerer [74] em ligas diluídas de Ni, no entanto, favorecem o modelo de desordem de spin para $T > T_c/2$.

É importante ressaltar, contudo, que nenhum destes modelos pode explicar a dependência com T^2 , observada na resistividade dos metais de transição não-ferromagnéticos, em baixas temperaturas. Uma explicação satisfatória envolve o espalhamento elétron-elétron e será discutida a seguir.

III.6 - O Espalhamento Elétron-Elétron

Nas secções anteriores não foram consideradas as interações elétron-elétron, ou mais especificamente, o espalhamento mútuo dos portadores de carga.

O movimento coletivo de um gás de elétrons em um metal produz uma blindagem efetiva da interação coulombiana mútua de longo-alcance, deixando apenas uma interação residual de curto-alcance da forma

$$V(r) = \frac{e^2}{r} \exp(-\lambda r) \quad , \quad (\text{III.45})$$

onde λ é denominado de parâmetro de blindagem e $\frac{1}{\lambda}$ é da ordem do raio da esfera de Wigner-Seitz. Como os elétrons, agora, são encarados como centros espalhadores, e existem em grande número, se pode esperar que, em metais, o espalhamento elétron-elétron também seja um mecanismo resistivo importante.

O espalhamento elétron-elétron tipo-N, contudo, não pode contribuir para a resistividade elétrica, porque em tais colisões carga e momentum devem ser conservados; os elétrons simplesmente fluem através do metal, e a troca de momentum entre quaisquer dois deles é irrelevante. A situação é bastante semelhante à condução térmica pela rede, onde os processos-N fonon-fonon não contribuem para a resistência térmica.

Existe, ainda, a possibilidade de ocorrência de processos-U, em que momentum pode ser transferido à rede como um todo, através das colisões elétron-elétron, e podem então contribuir para a resistividade elétrica. A magnitude desta contribu

buição, entretanto, é grandemente reduzida pela operação do princípio de exclusão. Um espalhamento elétron-elétron, N ou U, pode ocorrer apenas se ambos os estados iniciais estão ocupados e ambos os estados finais desocupados. Assim, ambos os elétrons devem ter origem e fim em estados dentro de intervalo $k_B T$ da energia de Fermi. Esta dupla aplicação do princípio de exclusão reduz a razão de transição por um fator $\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right)^2$, e responde pela dependência característica de temperatura da resistividade calculada com T^2 [59]. Embora os cálculos indiquem que as colisões elétron-elétron produziriam uma resistividade observável em metais alcalinos, abaixo de $2^\circ K$, nenhuma evidência para isto foi encontrada, o que sugere que esta contribuição para a resistência total seja muito fraca.

Nos metais de transição, entretanto, o caso é um pouco diferente. No modelo de duas bandas, os elétrons móveis da banda-s, de menor massa efetiva, e que são os portadores efetivos de carga, podem ser espalhados pelos elétrons da banda-d, relativamente pesados e aproximadamente estacionários, fazendo com que espalhamentos-N possam contribuir para a resistividade [75]. Esta contribuição se torna tanto mais apreciável quanto maior for a razão entre as massas efetivas $\frac{m_d^*}{m_s^*}$, podendo tornar-se dominante em baixas temperaturas, já que a contribuição devida a processos elétron-fonon, neste intervalo, decresce com T^5 .

É importante ressaltar, ainda, que o mecanismo de espalhamento elétron(s)-elétron(d) não estaria presente num modelo de elétron-d localizado, pois nesse caso não haveriam colisões entre os elétrons s e d, com exceção do tipo desordem de spin.

III.7 - Desvios da Regra de Matthiessen e Suas Causas

A regra de Matthiessen para ligas diluídas foi expressa, anteriormente, através da relação (III.4), ou seja

$$\rho_{\ell}(T,c) = \rho_0(c) + \rho_m(T) \quad ,$$

onde a resistividade residual $\rho_0(c)$, causada por átomos de impureza, era tida como independente da temperatura. Contudo, se verifica experimentalmente a existência de desvios da regra de Matthiessen, que podem ser interpretados, em alguns casos, como se a resistividade devida a impurezas fosse dependente da temperatura.

Assim, quando a concentração de impurezas se torna significativa, deve-se adicionar à equação (III.4) um termo resistivo dependente da temperatura e da concentração de impurezas, que dê conta desses desvios. Isto pode ser expresso por

$$\rho_{\ell}(T,c) = \rho_0(c) + \rho_m(T) + \Delta(T,c) \quad . \quad (III.46)$$

Admitindo-se que $\rho_{\ell}(T,c)$, $\rho_0(c)$ e $\rho_m(T)$ possam ser determinadas experimentalmente, a equação (III.46) define o "desvio da regra de Matthiessen" (DRM), $\Delta(T,c)$.

O estudo dos desvios da regra de Matthiessen, em ligas diluídas, tem sido decisivo à melhor compreensão de detalhes da estrutura eletrônica em metais.

A forma de $\Delta(T,c)$ mostra considerável variedade, particularmente em baixas temperaturas. A Figura III.10 representa

esquemáticamente as principais características das variações de $\Delta(T,c)$ com a temperatura, observadas experimentalmente. Como se observa nesta figura, em baixas temperaturas, $\Delta(T,c)$ é positivo e cresce rapidamente com a temperatura.

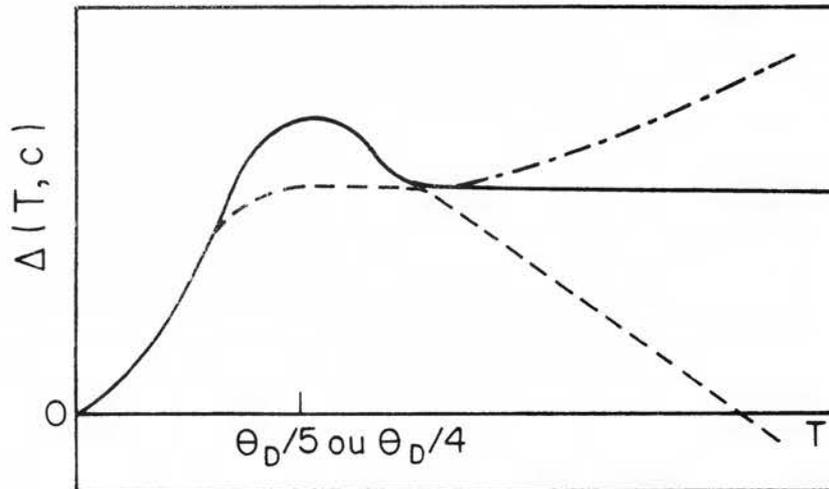


Figura III.10 - Formas observadas mais comuns para $\Delta(T,c)$ [76].

Em altas temperaturas, usualmente, $\Delta(T,c)$ se compõe de um termo constante e de um termo que varia linearmente com T . Em temperaturas intermediárias, $\Delta(T,c)$ pode apresentar um máximo relativo na vizinhança de $\theta_D/4$ e $\theta_D/5$. Se este máximo ocorre, ele cresce em magnitude relativa e se desloca para temperaturas mais baixas, quase invariavelmente, quando a concentração de impureza decresce (Figura III.11).

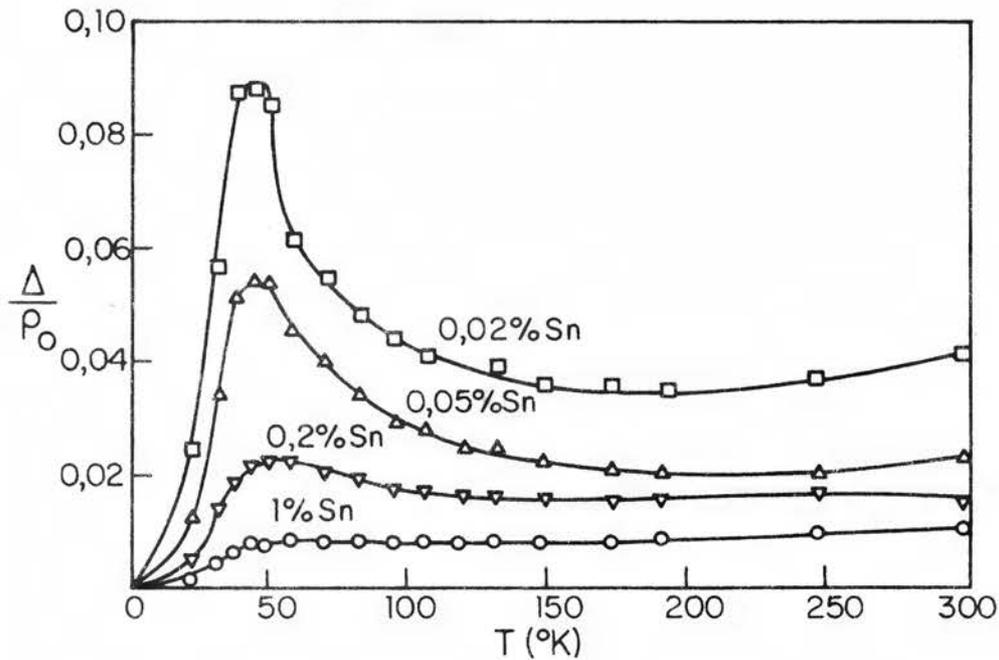


Figura III.11 - DRM para ligas Ag-Sn [76].

Vários foram os mecanismos físicos propostos como fontes de DRM, em ligas substitucionais não-magnéticas. Evidentemente, nem todos os mecanismos propostos são igualmente importantes para explicar os DRM observados; alguns são importantes apenas para sistemas específicos, muitos são relevantes apenas em certos intervalos de temperatura, e outros mais provavelmente não são importantes.

Os mecanismos físicos, considerados como os mais importantes causadores de DRM, estão listados a seguir, juntamente com o intervalo de temperatura em que predominam:

- a. Modificações na superfície de Fermi, nas funções de onda eletrônicas ou na estrutura eletrônica da liga, com relação ao metal hospedeiro (alta temperatura, A.T.);

- b. Modificações no volume atômico médio, na liga, com a temperatura (A.T.);
- c. Modificações no número efetivo de elétrons de condução (A.T.);
- d. Modificações no espectro de fonons devidas a diferenças entre as massas médias e constantes de forças das ligas e dos metais hospedeiros (baixa temperatura, B.T.);
- e. Modos locais no espectro de fonons-impurezas leves (A.T.);
- f. Modos quase-locais no espectro de fonons - impurezas pesadas (temperaturas intermediárias e B.T.);
- g. Interferência entre espalhamento por fonons e impurezas (A.T.);
- h. Espalhamento inelástico elétron-impureza (B.T.);
- i. Espalhamento anisotrópico (todas as temperaturas);
- j. Fonon-drag (B.T.);
- k. Perda de simetria translacional na liga (B.T.);
- l. Efeitos de muitos corpos (B.T.); e
- m. Espalhamento elétron-elétron, em superfície de Fermi anisotrópica (B.T.).

Os efeitos de forma, as deformações plásticas, a existência de vacâncias e átomos intersticiais, podem também causar desvios da regra de Matthiessen.

As teorias propostas com base nesses efeitos são objeto de um excelente trabalho de revisão, apresentado por Jack Bass, em 1972 [76].

IV - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

IV.1 - Generalidades

Muitos são os trabalhos publicados na literatura envolvendo ligas de Heusler, em especial ligas de cobre ou níquel contendo manganês, mas apenas alguns entre estes se dedicam à medida da resistividade elétrica nessas ligas, com a finalidade de estudar o transporte eletrônico nas mesmas [31,77,78 e 79].

Outros trabalhos há em que as medidas de resistividade elétrica foram utilizadas como técnica auxiliar [18,34].

Medidas de resistividade elétrica nessas ligas podem informar acerca dos mecanismos de espalhamento eletrônico nelas existentes. Desses dados poderiam ser obtidas informações relativas à existência ou não de uma estrutura de banda envolvendo estados-d dos átomos de manganês, o que serviria para um melhor entendimento do caráter ferromagnético apresentado por essas ligas.

IV.2 - Obtenção das Ligas

1. Processo de Fusão

Para a realização do presente trabalho foram preparadas as amostras das ligas $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)$, com $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,25; 0,50; 0,75; 0,90; 0,95$ e $1,00$ át.%, bem como das ligas Ni_2MnX , com $X = \text{In}, \text{Sn}$ ou Sb .

Os elementos utilizados na fabricação dessas ligas apresentavam purezas nominais de 99,9 át.% ou melhores.

As ligas contendo cobre foram obtidas através de fusão em forno tubular elétrico, utilizando-se vara de vikor, dentro da qual se colocou um cadinho de alumina recristalizada contendo, na estequiometria correta, os elementos a fundir. A massa total dos elementos foi, em geral, da ordem de 15 g. As fusões foram realizadas em vácuo e compreendiam três etapas distintas: primeiramente, a 1100°C, foi fundida a liga Cu₂Mn; posteriormente, a 660°C, foi procedida, a fusão da liga (Al_{1-x}Sn_x) e, finalmente, numa terceira etapa, a 1100°C, foram fundidas juntas as ligas anteriormente obtidas. O processo foi completado com um recozimento da liga Cu₂Mn (Al_{1-x}Sn_x) assim obtida, abaixo da temperatura de fusão, por algumas horas, com a finalidade de homogeneizá-la, e concluído através de resfriamento rápido em água a 0°C.

As ligas de níquel foram obtidas, numa primeira etapa, através da fusão dos elementos, na estequiometria correta, em forno de indução, em atmosfera de argônio. Numa segunda etapa, esta liga foi refundida nas mesmas condições. Numa terceira etapa, a liga assim obtida foi colocada em cadinho de alumina recristalizada, dentro de vara de aço inoxidável de parede fina, em atmosfera de argônio, a 1150°C, em forno tubular elétrico, por alguns minutos, e então resfriada rapidamente em água a 0°C. Com a finalidade de homogeneizá-la, ainda mais, esta liga foi submetida a um recozimento a 900°C, em atmosfera de argônio, por 8 horas, e novamente resfriada bruscamente em água a 0°C. A massa total de cada uma destas ligas foi de cerca de 22 g.

A estequiometria das ligas foi controlada pela razão das massas antes e após a fusão dos componentes. Verificou-se que a perda de massa no processo de fusão das ligas de cobre não ultrapassou, em nenhum caso, a 0,1%. Para as ligas de níquel essas perdas nunca foram superiores a 0,5%.

2. Preparação de Amostras

Em vista das análises e medidas a serem realizadas em cada uma das ligas, necessário se fez o preparo de vários tipos de amostras.

As amostras que seriam utilizadas nas medidas de resistividade elétrica foram cortadas por eletro-erosão, a fim de se evitar a introdução de defeitos que poderiam ser produzidos por tensão mecânica da amostra. Com o objetivo de se obter uma forma geométrica adequada foi realizado um polimento cuidadoso das mesmas, resultando corpos de prova com dimensões aproximadas de 1,5 mm × 1,0 mm × 12 mm.

Uma parte de cada liga foi pulverizada, até alcançar a granulometria de 270 mesh (53 μm), para uso posterior nas análises por difração de raios-X, termogravimétrica e nas medidas de magnetização.

Foram também separadas amostras, de formas geométricas variadas, que se destinavam às análises metalográficas.

3. Tratamento Térmico

a) Ligas de Cobre

Como foi ressaltado no primeiro capítulo, a obtenção

da fase $L2_1$, em liga de Heusler, depende da história térmica da liga. Os pesquisadores que se dedicaram ao estudo da liga Cu_2MnAl submeteram-na a tratamentos térmicos os mais diversos, tanto em relação às temperaturas de recozimento anterior ao resfriamento rápido, como também em relação às temperaturas de recozimento visando um maior ordenamento $L2_1$, após este resfriamento.

Apresentamos na Tabela IV.1 as temperaturas de recozimento (T_R), anteriores ao resfriamento rápido, para as amostras das ligas $Cu_2Mn (Al_{1-x}Sn_x)$ utilizadas no presente trabalho. A escolha dessa temperatura para a liga Cu_2MnAl foi baseada em resultados já publicados [35,36].

Tabela IV.1 - Temperaturas de recozimento (T_R) das amostras de $Cu_2Mn (Al_{1-x}Sn_x)$

LIGA	T_R ($^{\circ}C$)
Cu_2MnAl	750
$Cu_2Mn (Al_{0,95}Sn_{0,05})$	750
$Cu_2Mn (Al_{0,90}Sn_{0,10})$	750
$Cu_2Mn (Al_{0,85}Sn_{0,15})$	690
$Cu_2Mn (Al_{0,75}Sn_{0,25})$	650
$Cu_2Mn (Al_{0,50}Sn_{0,50})$	650
$Cu_2Mn (Al_{0,25}Sn_{0,75})$	630
$Cu_2Mn (Al_{0,10}Sn_{0,90})$	620
$Cu_2Mn (Al_{0,05}Sn_{0,95})$	620
Cu_2MnSn	620

Para as demais ligas tomamos o cuidado de não ultrapassarmos o

ponto de fusão das mesmas. Note-se que para a liga Cu_2MnSn isto ocorre a 652°C [45]. Esse primeiro recozimento teve, em geral, uma duração de cerca de 4 horas.

O recozimento das amostras, após o resfriamento rápido em água a 0°C , foi realizado a 240°C , durante 30 horas. Essa temperatura foi escolhida com base em resultados obtidos em medidas da magnetização em função da temperatura [77]. Por outro lado, a duração desse recozimento foi determinada através da observação do aumento das intensidades relativas das linhas de difração de raios-X características da estrutura $L2_1$, em amostras submetidas a esse recozimento em tempos crescentes. Observamos que, após cerca de 30 horas de recozimento a 240°C , o aumento nas intensidades relativas dessas linhas era muito pouco significativo.

Os processos de recozimento das amostras tiveram lugar em forno tubular elétrico, com temperatura controlada, utilizando-se vara de aço inoxidável, cadinho de molibdênio, e em vácuo.

O resfriamento rápido das amostras foi realizado mergulhando-se a vara evacuada em água a 0°C , com taxa de resfriamento da ordem de $150^\circ\text{C}/\text{min}$.

O resfriamento lento após o recozimento a 240°C , por sua vez, foi realizado expondo-se a vara evacuada ao ar.

Em todos os casos, como resultado desses processos de recozimento e resfriamento, obtivemos amostras fortemente magnéticas.

b) Ligas de Níquel

Relativamente às ligas de níquel, já não existem mui

tas informações a respeito de tratamentos térmicos capazes de produzir um maior ordenamento do tipo $L2_1$ e ausência de outras fases. Entretanto, na grande maioria dos trabalhos publicados, os autores optaram por realizar um recozimento prolongado, entre 700°C e 850°C , seguido de resfriamento rápido em água a 0°C . Ainda, em sua maioria, se reportam à presença de pequenas quantidades de outras fases em amostras assim tratadas. Tentativas realizadas, utilizando-se um recozimento com posterior resfriamento lento das amostras, conduziram a situações ainda piores.

Em vista de todos estes resultados já relatados no parágrafo I.5 (b), optamos, numa primeira tentativa, por tratamentos térmicos que não diferem muito daqueles correntes na literatura. Assim, após o processo de fusão das ligas, realizamos um recozimento das mesmas em ampola de vidro evacuada, fazendo uso de um forno tubular elétrico. As temperaturas de recozimento, os tempos de duração dos mesmos, bem como o tipo de resfriamento, estão relacionados na Tabela IV.2. O resfriamento rápido das amostras foi efetuado mergulhando-se a ampola em óleo à temperatura ambiente, a uma taxa de resfriamento média de $250^\circ\text{C}/\text{min}$. A escolha do tratamento térmico para a liga Ni_2MnIn se baseou em experiências realizadas por Soltys [47], que indicavam como sendo de 550°C a 950°C a faixa de temperaturas de recozimento permitidas, visando o aprisionamento da fase $L2_1$ nesta liga, bem como na boa concordância entre as intensidades, teóricas e experimentais, das linhas características da estrutura $L2_1$, nos diversos difratogramas de raios-X analisados. Esta última razão também influenciou na escolha dos respectivos tratamentos térmicos aplicados às ligas de Ni_2MnSn e Ni_2MnSb .

Figura IV.2 - Dados referentes ao tratamento térmico das amostras de Ni_2MnIn , Ni_2MnSn e Ni_2MnSb .

LIGA	DURAÇÃO (h)	T_R ($^{\circ}C$)	RESFRIAMENTO
Ni_2MnIn	96	740	rápido
Ni_2MnSn	96	740	rápido
Ni_2MnSb	120	650	rápido

Uma segunda tentativa foi efetivada no sentido da obtenção de melhores resultados, especialmente no que tange à resistividade residual das amostras a $4,2^{\circ}K$, às intensidades das linhas características da estrutura $L2_1$ nos espectros de raios-X e às análises metalográficas. Com estes objetivos e com o intuito de testar os resultados já obtidos, foram realizadas fusões de novas ligas, fazendo uso apenas de forno de indução. As novas ligas, após o processo de fusão e homogeneização, foram submetidas a um recozimento a $800^{\circ}C$, cuja duração foi de 100 horas, seguido de resfriamento rápido em óleo.

Como será relatado mais adiante (Tabela V.7-11), este procedimento não alterou substancialmente os resultados obtidos com os tratamentos térmicos constantes na Tabela IV.2.

Realizando medidas da resistividade elétrica para $T > 300^{\circ}K$, observa-se [80] o aparecimento de uma precipitação de fase mais resistiva, quando amostras de Ni_2MnSb foram submetidas a recozimento, mesmo de curta duração, a $170^{\circ}C$. Tal ocorrência fica melhor evidenciada quando, após este recozimento, for realizado um resfriamento lento à temperatura ambiente. Até então, este fato ainda não havia sido relatado.

IV.3 - Equipamento de Medida da Resistividade

1. Baixas Temperaturas

O criostato utilizado para a realização das medidas da resistividade elétrica, a baixas temperaturas ($T < 300^{\circ}\text{K}$), é do tipo de imersão e é composto por duas câmaras (Figura IV.1).

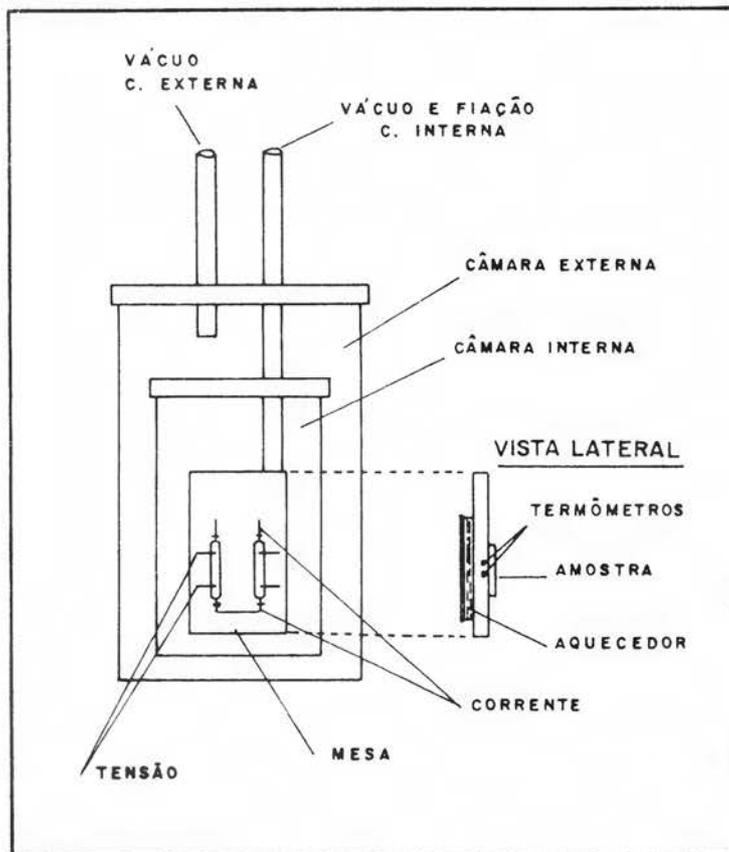


Figura IV.1 - Detalhe das câmaras e da colocação da mesa no criostato.

No interior do criostato se encontra uma mesa, onde são colocadas as amostras a serem medidas, os termômetros e uma resistência de aquecimento. Essa mesa, basicamente, é uma peça construí

da em cobre, com dimensões aproximadas de 50 mm × 25 mm × 6 mm e capacidade para dois corpos de prova. Esse conjunto fica fechado pela câmara interna do criostato. As câmaras do criostato foram construídas de modo que fosse possível evacuá-las independentemente. Isto permite que, uma vez resfriado todo sistema, a mesa possa ser aquecida isoladamente, por meio da resistência de aquecimento. Esta resistência é acionada automaticamente pelo controlador de temperatura.

As amostras e os sensores foram isolados eletricamente da mesa, sem prejuízo de um bom contato térmico, através de vernizes especiais para baixas temperaturas (Oxford Instruments e GE-2181).

Envolvendo a câmara interna existe uma câmara externa que, por sua vez, é envolvida por um vaso de vidro pyrex (dewar), espelhado, contendo líquido refrigerante (nitrogênio ou hélio). Quando é utilizado hélio líquido nesse primeiro dewar, há necessidade de envolvê-lo com outro do mesmo tipo, contendo nitrogênio líquido, o qual servirá como blindagem térmica.

Detalhes da mesa podem ser encontrados na literatura [81], entretanto convém ressaltar alguns aspectos. Todos os contatos elétricos nas amostras, tanto para corrente como para tensão, foram realizados através de pressão mecânica, não havendo soldas. As ponteiros para as medidas de tensão de corpo de prova são ponteadas, em vista da necessidade de precisão na determinação do caminho elétrico. Além disso, foram tomados cuidados especiais a fim de serem evitadas resistências de contato, principalmente nas ponteiros de tensão.

Visando uma melhor homogeneidade da temperatura na me

sa do criostato, foi mantida pressão de 5 a 10 mm Hg de hélio gasoso na câmara interna, enquanto a câmara externa era mantida em vácuo ($\sim 10^{-3}$ mm Hg).

A temperatura na mesa foi controlada por um sistema realimentado, cujo esquema se encontra no Apêndice A. Esse controlador de temperatura permite uma estabilização melhor do que $0,01^\circ\text{K}$, em quase todo intervalo de temperaturas.

As leituras das temperaturas foram realizadas através de um resistor de germânio calibrado (CR 1000, Criocal Inc.) para $T < 77^\circ\text{K}$, e de um resistor de platina (118-L, Rosemount Co.), já calibrado [81], para $T > 77^\circ\text{K}$. Esses sensores eram alimentados por uma fonte de corrente Keithley, mod. 225, cuja corrente era monitorada por um multímetro digital Keithley, mod. 171, e a leitura das tensões nos sensores foi realizada em dois multímetros digitais Keithley, modelos 171 (Ge) e 160 (Pt).

Foram, ainda, instalados na mesa dois outros termômetros auxiliares: um diodo de silício e outro de GaAs, ambos da Lake Shore Inc., que forneciam o sinal de referência para o controlador de temperatura. O primeiro foi utilizado para $T < 77^\circ\text{K}$ e o segundo para $T > 77^\circ\text{K}$.

No que tange às medidas da resistividade, a técnica utilizada foi a de quatro pontos: dois contatos para a corrente e dois para a medida de tensão. As diferenças de potencial na amostra foram medidas através de um nanovoltímetro digital Keithley, mod. 180, com resolução de 10^{-8} V. A corrente de excitação da amostra foi fornecida por uma fonte de corrente contínua Keithley, mod. 227, cuja estabilidade era melhor que 0,01 mA. As leituras de ddp foram realizadas aos pares, invertendo-se o sentido da

corrente. Uma medida constituía-se pela média de um par de leituras. Com este procedimento se procurava evitar a soma de ddp parasitas. Para cada temperatura eram realizados, em média, 5 pares de leituras, visando minimizar o desvio nas medidas de tensão.

2. Altas Temperaturas

O arranjo experimental utilizado para a realização das medidas da resistividade elétrica, a altas temperaturas ($T > 300^{\circ}\text{K}$), constituía-se, basicamente, de uma câmara de alta temperatura, projetada e construída por Grandi [79], um sistema de aquecimento e controle da temperatura na amostra, uma fonte de corrente estabilizada, e multímetros para as leituras de tensão.

No Apêndice B apresentamos um esquema da câmara de alta temperatura, contendo as saídas para os diversos instrumentos. Essa câmara é constituída por uma base de latão, na qual foram fixos passadores de vidro para as correntes de alimentação e aquecimento da amostra, bem como para a tensão do termopar de Cromel-Alumel. A conexão para evacuar a câmara é feita na parte inferior da base. Sobre essa base se apóia um anel, também de latão, com dupla flange, através do qual saem lateralmente, por meio de passadores de vidro, os sinais de tensão na amostra. Apoiado sobre esse anel está a câmara propriamente dita. Esta é constituída por um cilindro de vidro pyrex, flangeado inferiormente e fechado na parte superior por um disco de latão, em que se acha instalado um vacuômetro.

Os fornos são construídos em cobre e em forma de para

lelepipēdos, com dimensōes aproximadas de 15 mm × 15 mm × 30 mm. Nesses fornos a resistēncia de aquecimento, em forma de fio, ē de Kanthal e tem 0,5 mm de diâmetro. A resistēncia em cada um dos fornos ē de aproximadamente 5 Ω. O forno inferior possui uma cavidade, em forma de nacela, forrada com nitreto de boro, cuja finalidade ē acomodar a amostra, evitando o contato elētrico da massa com o forno e permitindo, ao mesmo tempo, um bom contato tērmico entre ambos. A amostra, em forma de prisma, ē colocada no interior da cavidade e mantida fixa atravēs de quatro contatos de pressāo. Dois desses contatos sāo feitos no sentido longitudinal da amostra, atravēs de agulhas de tungstênio, e destinam-se ā passagem da corrente. Os outros dois sāo realizados no sentido transversal, obrigando a amostra a tocar firmemente nas ponteiras de tensāo, que sāo fixas. O fato de as agulhas de tensāo serem fixas facilita, em muito, a determinaçāo do caminho elētrico. As agulhas, com exceçāo das duas fixas, encaixam-se em cilindros com mola, permitindo o ajuste da pressāo sobre a amostra. Todas as agulhas sāo isoladas eletricamente do forno atravēs de cilindros de pirofilite (lava), rejuntado com cerama coat. As molas estāo instaladas fora da regiāo de aquecimento.

O sistema de aquecimento e controle da temperatura dos fornos utiliza o sinal do termopar de Cromel-Alumel. A junta quente do termopar estā ancorada ā nacela que contēm a amostra, e estā em bom contato tērmico com a mesma, mas isolada eletricamente dela atravēs de nitreto de boro.

Os fornos sāo fixos ā base de latāo da cāmara atravēs de um suporte de aço inoxidável de parede fina.

Utilizando-se essa cāmara em vācuo, foi possível atinu

gir temperaturas da ordem de 650°C , devido ao bom isolamento térmico da mesma.

Três foram os instrumentos utilizados para a realização das medidas: para a alimentação da amostra utilizamos uma fonte de corrente contínua Keithley, mod. 227, enquanto as leituras de tensão na amostra foram realizadas através de um nanovoltímetro digital, Keithley, mod. 180; as tensões de termopar foram lidas em multímetro digital, Keithley, mod. 171.

Detalhes complementares, tanto a respeito do equipamento utilizado, como do procedimento experimental, podem ser encontrados na literatura anteriormente citada [79,80].

IV.4 - Resultados Experimentais

a) Ligas de Cobre

- Análise por Difração de Raios-X

No parágrafo I.3 foram introduzidos os conceitos básicos, bem como o formalismo, necessários ao estudo da difração de raios-X em ligas de Heusler.

As amostras das ligas $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)$, com $0 \leq x \leq 1$, após serem reduzidas a pó e tratadas termicamente, como já descrevemos no parágrafo IV.2 do presente capítulo, foram submetidas à análise por difração de raios-X, utilizando-se a radiação K_{α} do cobre.

Os espectros assim obtidos para as ligas com $x \leq 0,25$ aparecem, na forma reduzida, nas Figuras IV.2 e IV.3.

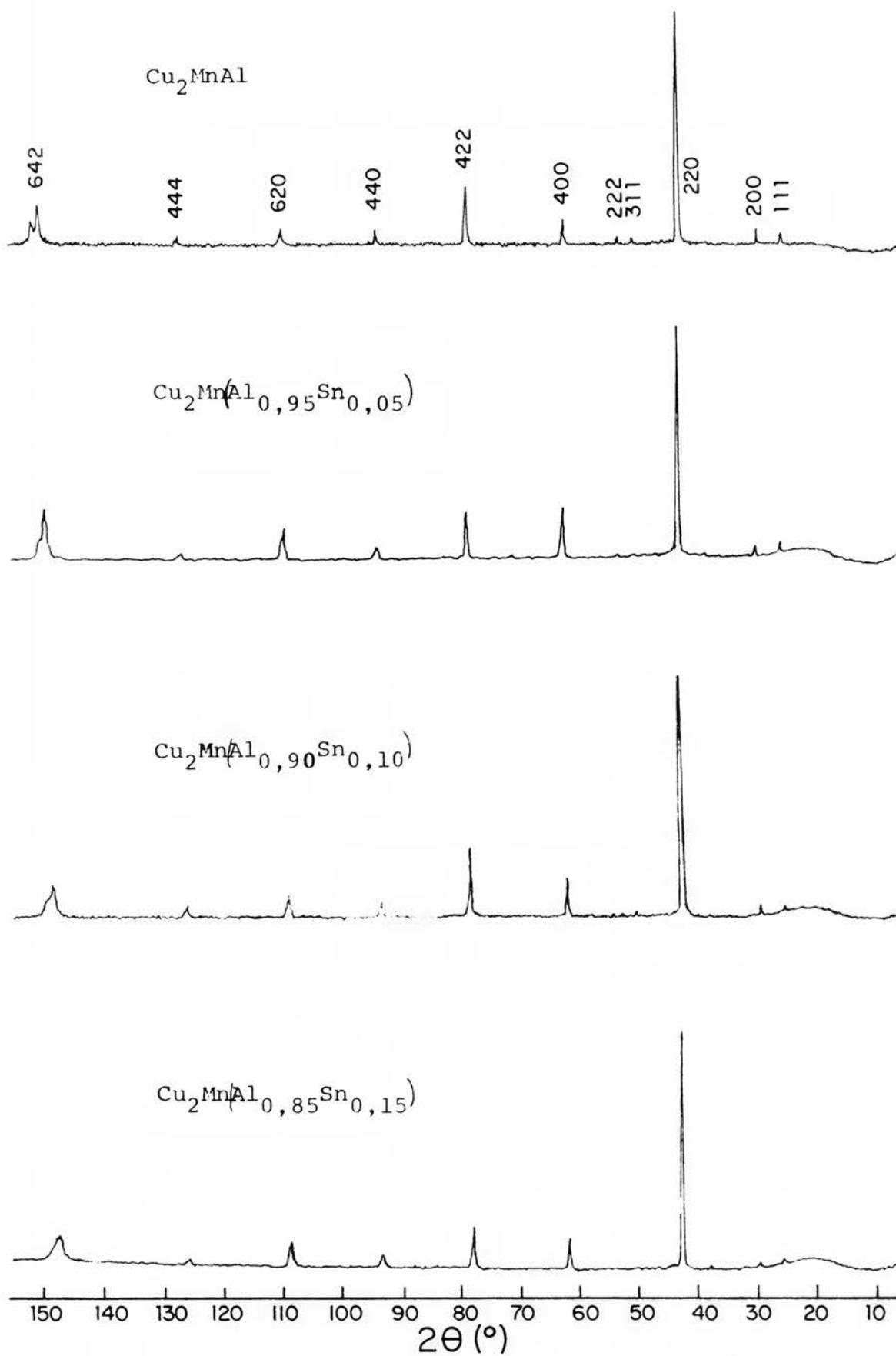


Figura IV.2 - Difratogramas de raios-X.

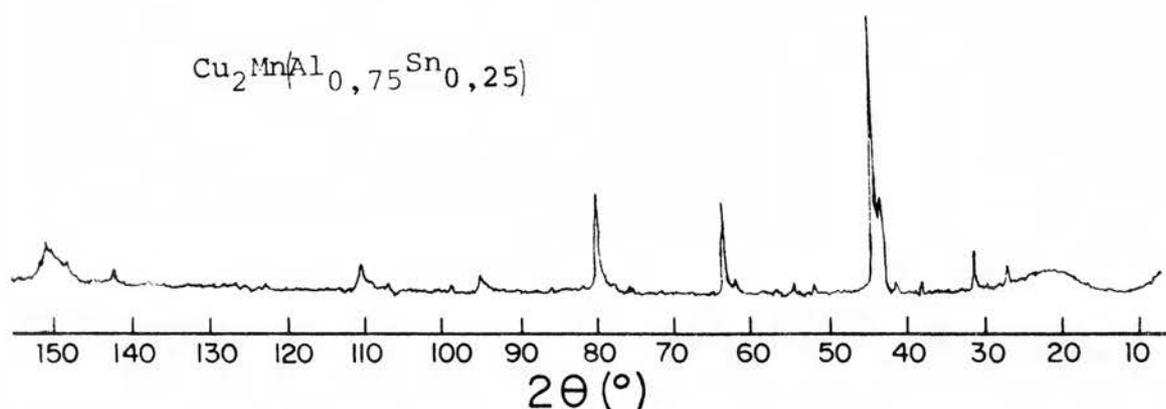


Figura IV.3 - Difratoograma de raios-X.

Na Tabela IV.3 apresentamos as intensidades relativas das linhas mais importantes para a amostra da liga Cu_2MnAl , normalizadas para a linha (220), juntamente com os valores calculados teoricamente. Aparecem, ainda, nesta tabela os valores correspondentes, obtidos por Bradley e Rodgers [7]. Como se pode observar é muito boa a concordância entre esses resultados e os obtidos no presente trabalho.

Os dados obtidos através da análise dos difratogramas de raios-X para as ligas com $x = 0; 0,05; 0,10$ e $0,15$ são apresentados no Apêndice C.

Para a determinação dos parâmetros de rede, utilizamos o método de extrapolação de Nilson-Riley [82]. Na Figura IV.4 mostramos a aplicação deste método para a amostra de Cu_2MnAl . A extrapolação foi realizada através de regressão linear, obtendo-se para o parâmetro de rede desta liga o valor $a_0 = 5,962 \text{ \AA}$, que também está em concordância com aquele obtido por Bradley e

Rodgers. Os valores dos parâmetros de rede assim obtidos para as ligas com $0 \leq x \leq 0,15$ estão na Tabela IV.4.

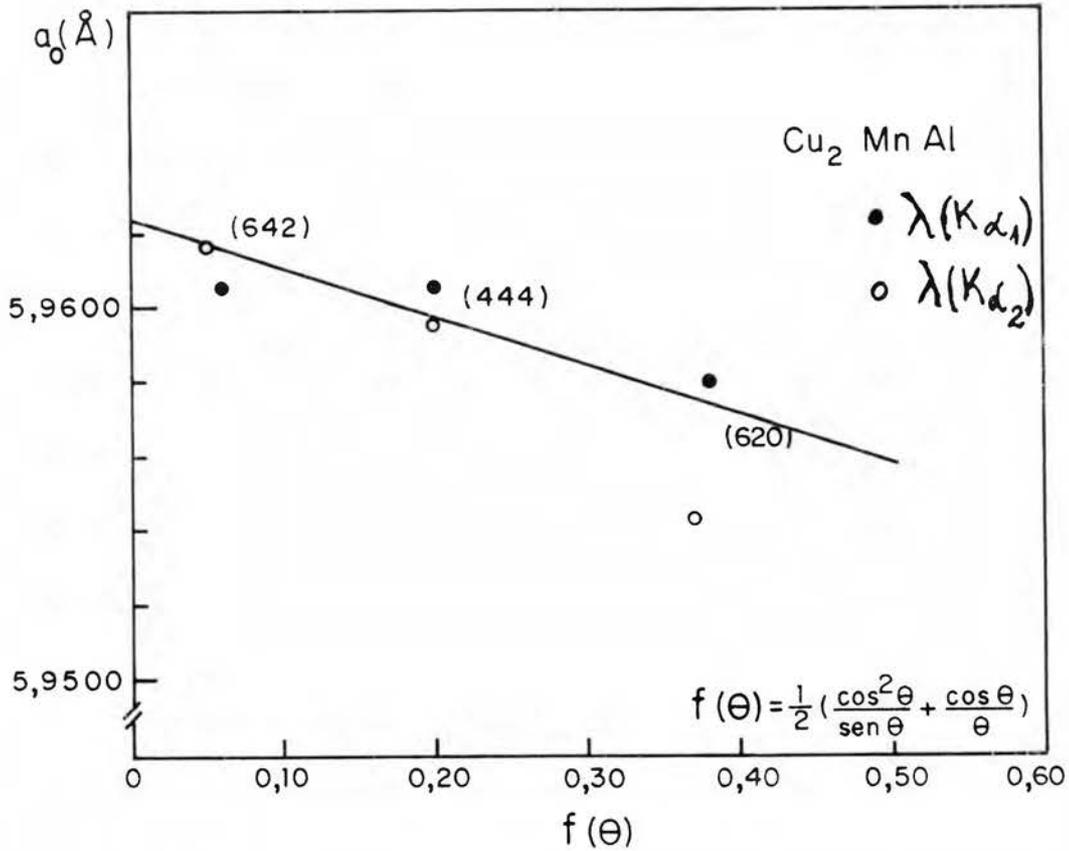


Figura IV.4 - Obtenção do parâmetro de rede (a_0) através do método de Nilson-Riley.

Tabela IV.3 - Intensidades relativas em Cu_2MnAl .

hkl	2θ ($^\circ$)	I/I_0 (teórica)	I/I_0 (presente trabalho)	I/I_0 [7]
111	26,0	0,05	0,05	0,06
200	30,1	0,07	0,07	0,07
220	43,0	1	1	1
311	51,0	0,02	0,03	0,02
222	53,4	0,02	0,02	0,01
400	62,4	0,16	0,11	0,12

Tabela IV.4 - Parâmetros de rede (a_0) para as ligas com $0 \leq x \leq 0,15$, utilizando-se o método de Nilson-Riley.

LIGA	a_0 (Å)
Cu_2MnAl	$5,962 \pm 0,004$
$\text{Cu}_2\text{Mn} (\text{Al}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$	$5,976 \pm 0,003$
$\text{Cu}_2\text{Mn} (\text{Al}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$	$5,986 \pm 0,006$
$\text{Cu}_2\text{Mn} (\text{Al}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$	$6,003 \pm 0,005$

- Análise Metalográfica

Através da análise metalográfica podemos, basicamente, identificar quais as transformações ocorridas, em metais ou ligas metálicas, durante o processo de resfriamento. A análise microestrutural pode, muitas vezes, informar a respeito da existência ou não de fraturas, tensionamentos, precipitações de fase, homogeneidade, etc. Como, de um modo geral, essas ocorrências estão bastante ligadas com a história térmica da amostra, procuramos através desse tipo de análise nos certificarmos, principalmente, da certeza na escolha do tratamento térmico aplicado às amostras. Estávamos, portanto, interessados em verificar a qualidade de nossas amostras, bem como a presença ou não de fases precipitadas.

As amostras utilizadas para a análise microestrutural, conforme já descrevemos anteriormente, eram de formas variadas e sofreram tratamentos térmicos convenientes. Após bem polidas e atacadas com FeCl_3 , foram analisadas ao microscópico ótico e fotografadas com aumento de 63 vezes.

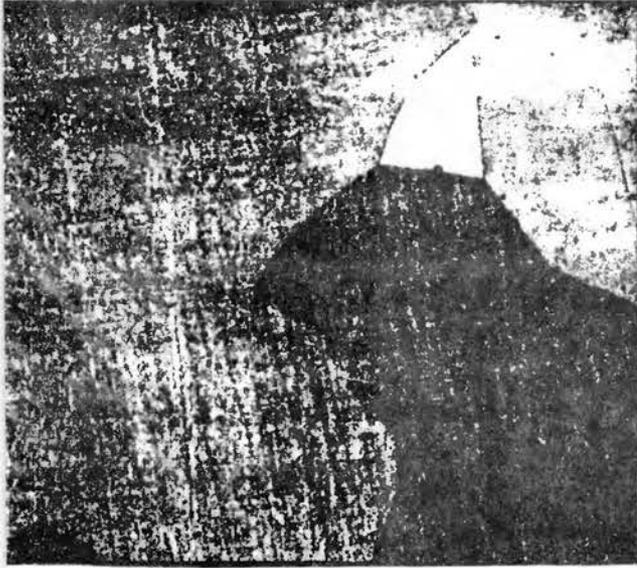
Na Figura IV.5 apresentamos os resultados obtidos pa

ra a liga Cu_2MnAl no presente trabalho, juntamente com o resultado obtido por Green e Chin [37]. Comparando-se esses resultados, podemos concluir pela identidade de microestruturas. Em ambos os casos verifica-se a presença de uma única fase, $L2_1$, evidenciada pela uniformidade da superfície granular bem como pela nitidez do contorno que define a granulometria de grão. Nenhuma diferença maior apresentam entre si as microestruturas das amostras com e sem recozimento a 240°C (Figura IV.5), concluindo-se não ser importante tal procedimento do ponto de vista metalográfico; entretanto, verifica-se um maior ordenamento das amostras na fase $L2_1$, através desse recozimento, o que já havíamos ressaltado no parágrafo IV.2.

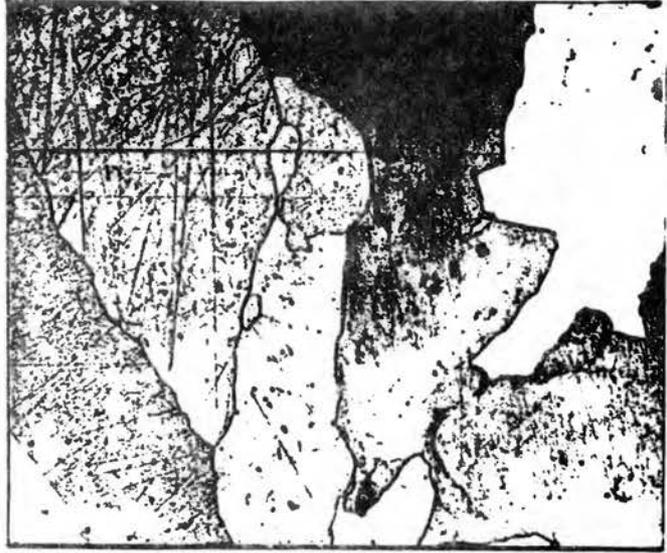
Os resultados para as demais ligas são apresentados no Apêndice D.

Neste apêndice podemos observar que pouca ou quase nenhuma modificação estrutural houve na liga $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$, em relação àquela da liga Cu_2MnAl . Podemos observar que a estrutura de grão é bem definida e que há homogeneidade.

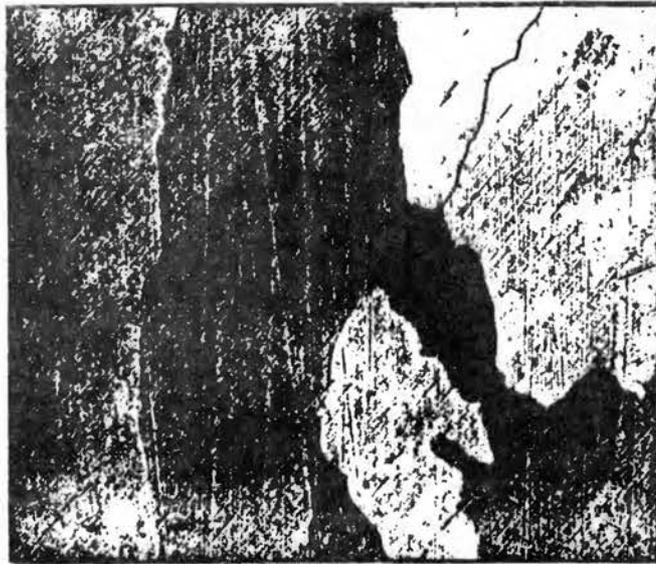
Já a microestrutura apresentada pela liga $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$ evidencia alguma modificação em relação às duas anteriores. Essencialmente, notamos que, embora, a matriz $L2_1$ ainda prevaleça, aparecem indícios de alguma precipitação no interior de grão, ao mesmo tempo em que há formação de um precipitado na fronteira do mesmo. Esses fatos são uma forte indicação de que se aproxima o limite de aceitação de estanho no sítio do alumínio, sem formação de compostos ou precipitados distintos da fase $L2_1$.



(a)



(b)



(c)

Figura IV.5 - Microestrutura da liga Cu_2MnAl : (a) resultado obtido por Green e Chin; (b) e (c) resultados obtidos no presente trabalho, com e sem recozimento a 240°C , respectivamente. Aumento de 63 X.

Essas precipitações ficam mais evidentes a partir da liga $\text{Cu}_2\text{Mn} (\text{Al}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$, em que, além da precipitação no interior do grão, ocorrem segregações na fronteira do mesmo, em forma de ranhuras, que não se encontravam presentes nas ligas anteriores.

A existência de tais precipitações aparece, indubitavelmente, na liga $\text{Cu}_2\text{Mn} (\text{Al}_{0,75}\text{Sn}_{0,25})$ em que ocorrem estruturas nitidamente distintas. Ocorre uma distribuição mais ou menos homogênea de grãos do tipo que ocorria na liga anterior, bem como outra formando conjuntos de grãos com aspecto, tamanho e formas diferentes. Possivelmente a fase L2_1 , já não é majoritária e convive com uma mistura de compostos precipitados. Esses fatos já se evidenciavam nas Figuras IV.2 e IV.3, em que se podia observar o aparecimento de fases precipitadas a partir de $x \geq 0,10$, sob a forma de alargamento das linhas do espectro de raios-X. Isto fica bastante claro, e confirma os resultados da análise metalográfica, no espectro para a liga $\text{Cu}_2\text{Mn} (\text{Al}_{0,75}\text{Sn}_{0,25})$ (Figura IV.3) em que, além desse alargamento, surgem linhas que comprovam a existência de outras fases distintas de L2_1 .

- Análise Térmica Diferencial (ATD)

Através da análise térmica diferencial podemos, em geral, observar as transformações físicas que ocorrem em um material, quando elevamos ou baixamos sua temperatura. Os processos térmicos, sejam eles reações químicas, mudanças de estado ou de estrutura cristalina, conduzem sempre a uma variação na entalpia do sistema. Essas transformações podem ser acompanhadas por ab

sorção (endotérmica) ou liberação (exotérmica) de calor.

Um método analítico, bastante eficiente, para o estudo dessas transformações, é a análise térmica diferencial (ATD). Esse método consiste em tomar uma pequena amostra (1 a 2 g) do material a ser estudado e uma amostra termicamente inerte, e submetê-los, ao mesmo tempo, a um aquecimento ou esfriamento programado. Quando não ocorrerem reações físicas ou químicas na amostra em estudo, as temperaturas em cada amostra subirão ou descerão da mesma forma, e a diferença na temperatura entre as duas, ΔT , medida através de termopares acoplados às amostras, será zero. Mas quando há a ocorrência de reações na amostra, exo ou endotérmica, as duas temperaturas diferirão e um gráfico de ΔT contra tempo (ou temperatura na amostra inerte) indicará picos ou vales, cuja forma e tamanho darão informações de grande valor a respeito da amostra e do conteúdo de calor (Figura IV.6).

Uma descrição mais detalhada do derivatógrafo por nós utilizado pode ser encontrada na literatura [79].

As análises termodiferenciais do presente trabalho foram realizadas utilizando-se como material inerte Al_2O_3 (alumina). As amostras utilizadas nessas análises apresentavam-se sob a forma de pó, com granulometria controlada ($\phi \leq 53 \mu m$). Todas as medidas foram realizadas utilizando-se atmosfera inerte (argônio) com o fim de evitar a oxidação da amostra, e a partir da temperatura ambiente, seguindo todas o mesmo programa de aquecimento, com velocidade média de $6^\circ C/min$. Nas medidas das temperaturas durante as análises executadas existe um erro intrínseco da ordem de $\pm 2\%$, conforme indica o fabricante da aparelhagem utilizada.

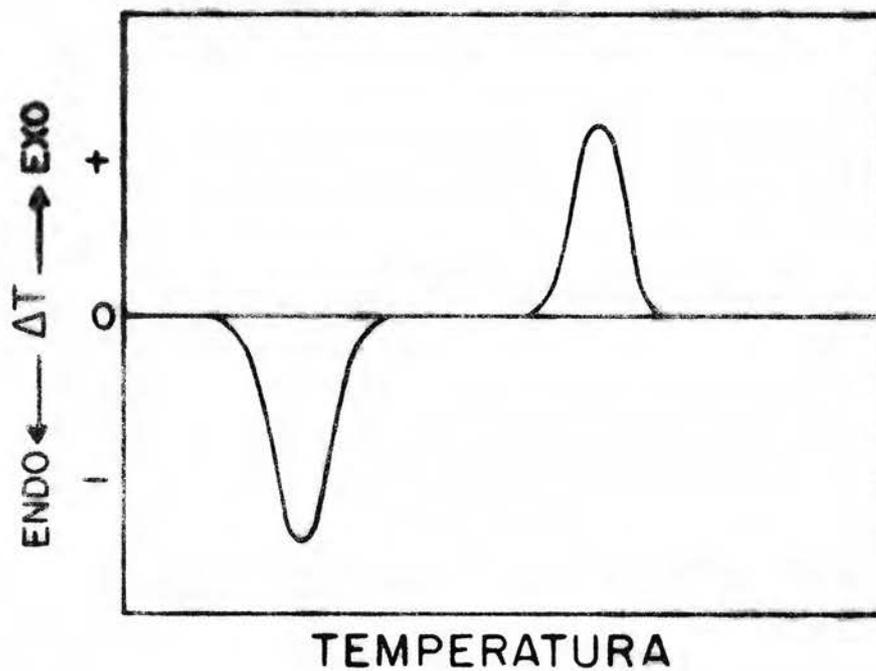


Figura IV.6 - As curvas ATD.

As medidas realizadas através da ATD abrangeram as ligas $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)$, com $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,25; 0,50; 0,75; 0,90; 0,95$ e $1,00$.

Na Figura IV.7 apresentamos as curvas obtidas para as quatro primeiras dessas ligas, e que são de interesse mais imediato para o presente trabalho. As demais curvas são apresentadas no Apêndice E.

Podemos verificar, através da análise dessas curvas, que todas tem, basicamente, um abaixamento inicial, que caracteriza uma liberação de gases absorvidos; segue-se uma região intermediária, em que a curva se eleva; finalmente, uma região em que a curva tende novamente a um abaixamento.

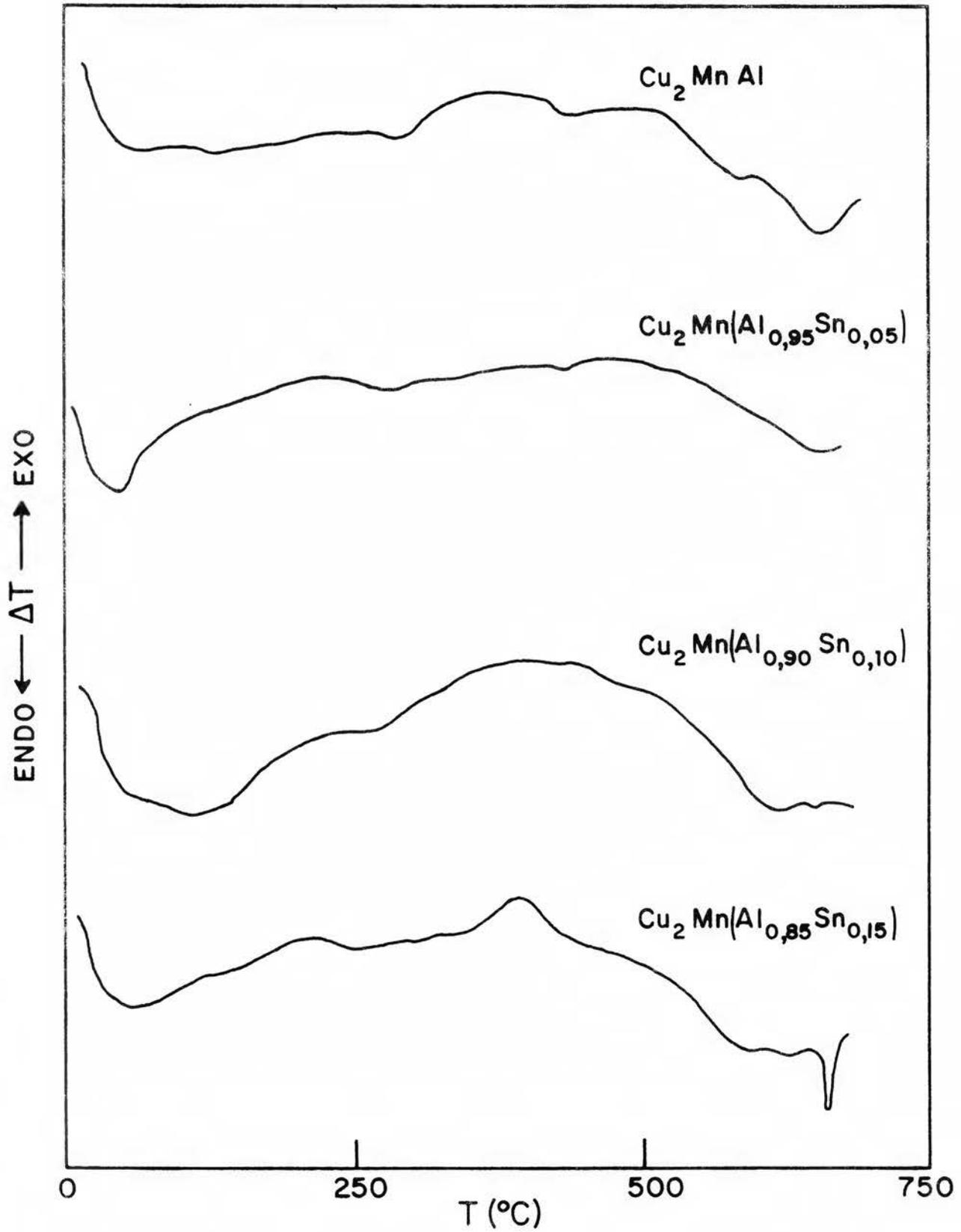


Figura IV.7 - Curvas ATD obtidas para as ligas $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)$ estudadas no presente trabalho.

Em especial, na liga Cu_2MnAl , as inflexões nas curvas ATD, para $T \cong 430^\circ\text{C}$ e $T \cong 650^\circ\text{C}$, podem ser explicadas como sendo devidas a mudanças de fase estruturais [35].

Inflexões semelhantes ocorrem nas curvas para as ligas $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$ e $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$. Já na curva para a liga $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$ surge um pico pronunciado próximo a $T = 400^\circ\text{C}$. Isto poderia estar ligado à precipitação já observada na análise metalográfica.

As demais curvas ($x \geq 0,25$) indicam que este último pico tende a se alargar à medida em que aumentamos x . Apenas a curva para a liga Cu_2MnSn apresenta um comportamento diverso. Nestas curvas (Apêndice E) estão também indicadas as temperaturas de fusão das ligas.

b) Ligas de Níquel

- Análise por Difração de Raios-X

As amostras das ligas Ni_2MnIn , Ni_2MnSn e Ni_2MnSb , após reduzidas a pó e tratadas termicamente, conforme já relatamos no parágrafo IV.2 deste capítulo, foram submetidas à análise por difração de raios-X, fazendo uso da radiação K_α do cobre.

Os respectivos espectros de difração aparecem, em forma reduzida, na Figura IV.8. Apresentamos na Tabela IV.5 os resultados obtidos a partir do difratograma para a amostra de Ni_2MnIn . Os resultados correspondentes às amostras das ligas Ni_2MnSn e Ni_2MnSb são os constantes das Tabelas IV.6 e IV.7, respectivamente. Os valores obtidos para os parâmetros de rede dessas ligas, no presente trabalho, encontram-se na Tabela IV.8.

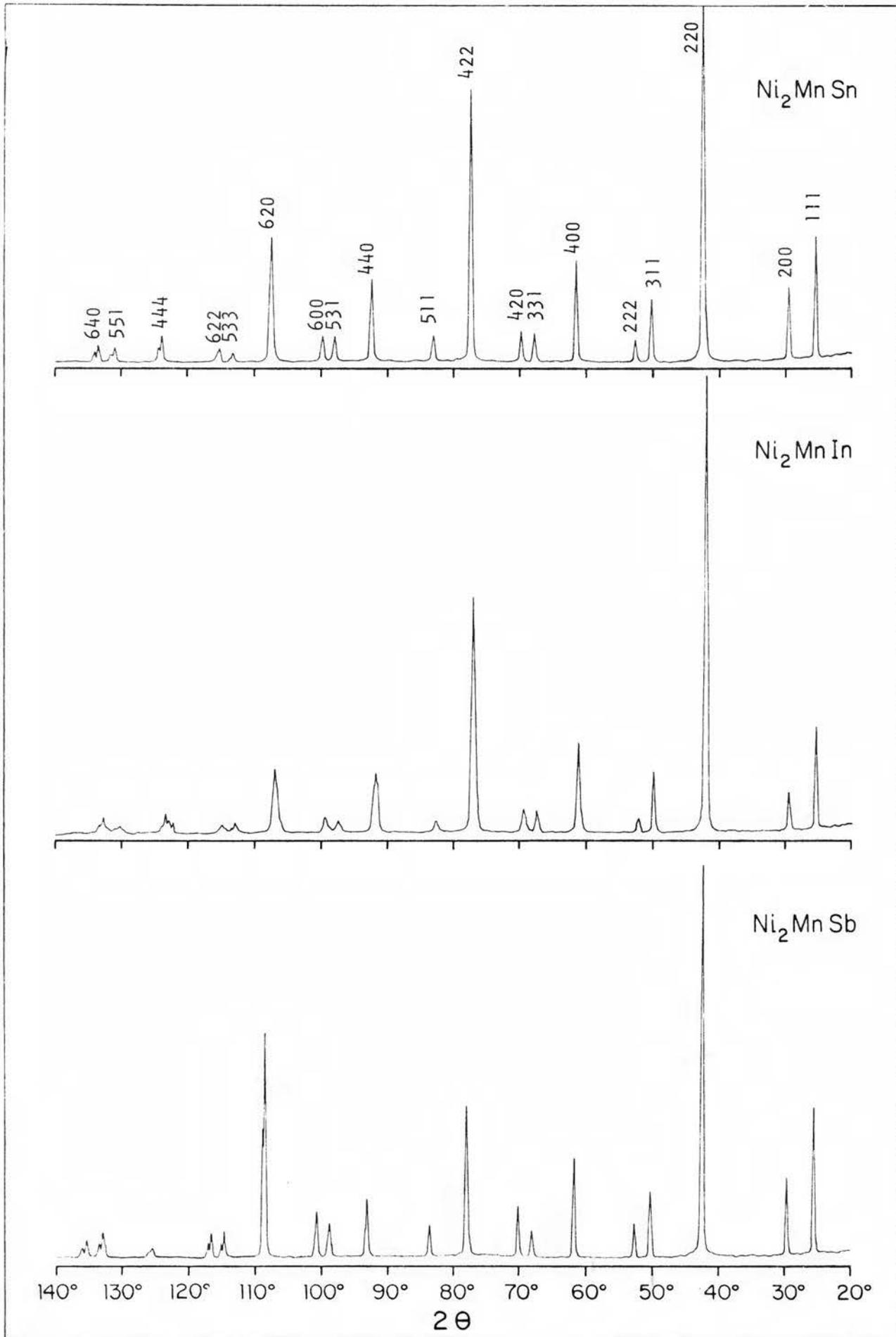


Figura IV.8 - Diagramas de raios-X.

Tabela IV.5 - Ni₂MnIn - Resultados da difração de raios-X.

2θ (°)	h k l	a _o (Å)
25,5	111	6,050
29,5	200	6,046
42,3	220	6,050
49,9	311	6,055
52,3	222	6,065
61,2	400	6,062
67,3	331	6,064
69,3	420	6,063
77,1	422	6,060
91,7	440	6,075
97,4	531	6,068
106,7	620	6,072
113,1	533	6,053
113,5	533	6,054
114,5	622	6,075
114,9	622	6,076
123,5	444	6,058
124,1	444	6,056
130,4	551	6,059
131,0	551	6,060
132,9	640	6,059
133,5	640	6,059
a _o = (6,066 ± 0,007) Å		

Tabela IV.6 - Ni₂MnSn - Resultados da difração de raios-X.

2θ ($^{\circ}$)	h k l	a_0 (\AA)
25,5	111	6,038
29,6	200	6,036
42,3	220	6,043
50,0	311	6,044
52,4	222	6,043
61,3	400	6,044
67,5	331	6,044
69,5	420	6,045
77,3	422	6,047
83,0	511	6,045
92,2	440	6,050
97,8	531	6,052
99,6	600	6,054
107,3	620	6,052
113,2	533	6,048
115,2	622	6,051
123,7	444	6,051
124,3	444	6,051
130,8	551	6,050
131,4	551	6,049
133,3	640	6,050
133,9	640	6,050
$a_0 = (6,051 \pm 0,002) \text{\AA}$		

Tabela IV.7 - Ni₂MnSb - Resultados da difração de raios-X.

2θ (°)	h k l	a_0 (Å)
25,7	111	5,992
29,7	200	6,006
42,6	220	6,003
50,4	311	5,999
52,8	222	6,001
61,8	400	6,005
68,1	331	6,001
70,1	420	6,003
77,9	422	6,004
83,6	511	6,007
93,1	440	6,007
98,7	531	6,009
100,6	600	6,012
108,3	620	6,013
114,4	533	6,012
116,6	622	6,010
125,3	444	6,008
125,8	444	6,009
132,6	551	6,007
135,1	640	6,010
135,8	640	6,010
$a_0 = (6,010 \pm 0,003) \text{ \AA}$		

Tabela IV.8 - Parâmetros de rede (a_0) nas ligas Ni_2MnX .

LIGA	PARÂMETRO DE REDE (Å)		
	PRESENTE TRABALHO	OUTROS AUTORES	REF.
Ni_2MnIn	$6,066 \pm 0,007$	6,068	[9]
Ni_2MnSn	$6,051 \pm 0,002$	6,052	[9]
Ni_2MnSb	$6,010 \pm 0,003$	6,010	[51]

Também constam desta tabela os valores obtidos por outros pesquisadores.

Do mesmo modo, como nas ligas de cobre, a determinação destes parâmetros foi realizada através do método de Nilson-Riley.

- Análise Metalográfica

Na Figura IV.9 apresentamos a microestrutura da liga Ni_2MnIn . O aumento utilizado na obtenção da fotografia correspondente foi de 20 vezes. A amostra apresenta um contorno de grão bem delineado, e a presença de manchas no interior do grão pode ser atribuída à existência de pequenas quantidades de outra fase precipitada, à presença de defeitos, bem como ao ataque ácido. A aparência é de uma amostra policristalina, possuindo uma fase dominante ($L2_1$), cujos grãos apresentam dimensões médias de 1 a 1,5 mm.

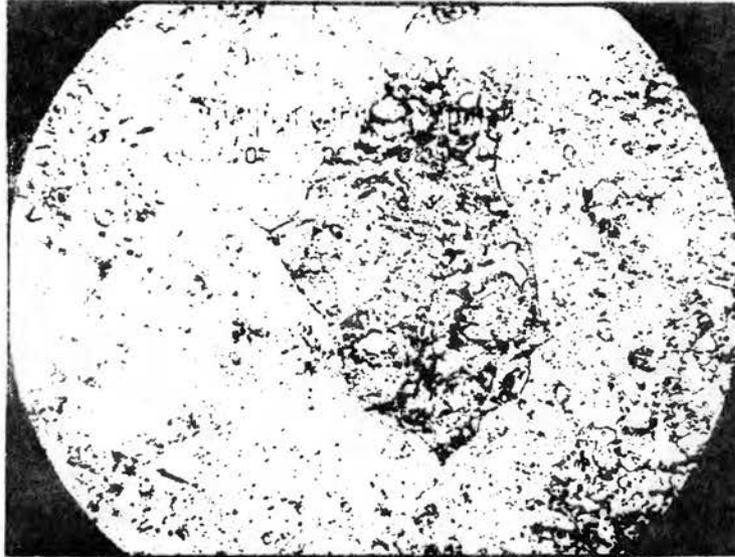


Figura IV.9 - Microestrutura da liga Ni_2MnIn . Aumento de 20 X.

Da mesma forma, na Figura IV.10, apresentamos a microestrutura em amostra da liga Ni_2MnSn . O aumento na obtenção da mesma foi de 40 vezes. A amostra mostra-se policristalina, evidencia uma fase dominante ($L2_1$), porém o contorno de grão não está bem delineado, indicando a presença de uma possível precipitação de fase. As manchas no interior do grão podem ser atribuídas à presença de defeitos, bem como ao ataque ácido. Os grãos apresentam dimensões médias mais reduzidas e são da ordem de 0,5 mm.

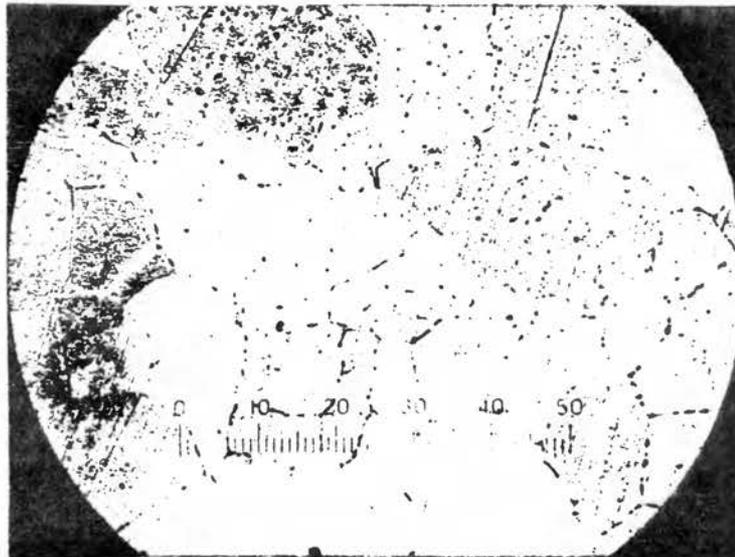


Figura IV.10 - Microestrutura da liga Ni_2MnSn . Aumento de 40 X.

Finalmente, na Figura IV.11, apresentamos a microestrutura da amostra de Ni_2MnSb . O aumento foi de 20 vezes. A fronteira de grão não evidencia claramente a presença de fases precipitadas. Os grãos apresentam tamanho médio de 1,5 a 2 mm, e pequenas manchas em seu interior. Essas manchas provavelmente são devidas à porosidade da liga.

- Análise Térmica Diferencial

As análises termodiferenciais realizadas nas amostras das ligas de níquel foram executadas de acordo com o procedimento seguido, e já descrito, para as amostras das ligas contendo cobre.

Os resultados destas análises se encontram na Figu-

ra IV.12. O abaixamento inicial, como já mencionamos, deve-se à liberação de gases e umidade por parte da amostra. O andamento subsequente pode ser atribuído à superposição de transformações, em virtude da presença de pontos de inflexão. O andamento em declive ou aclive, na ausência de pontos de inflexão, indica a presença contínua de perturbações estruturais na amostra.

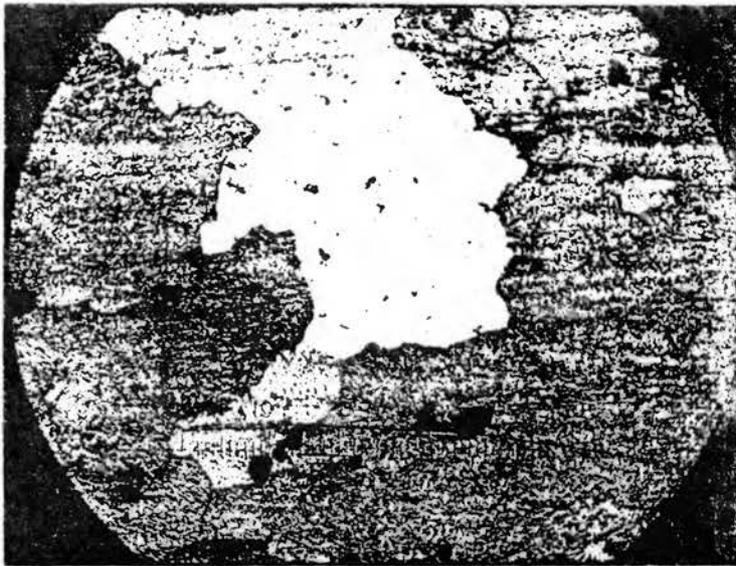


Figura IV.11 - Microestrutura da liga Ni₂MnSb. Aumento de 20 X.

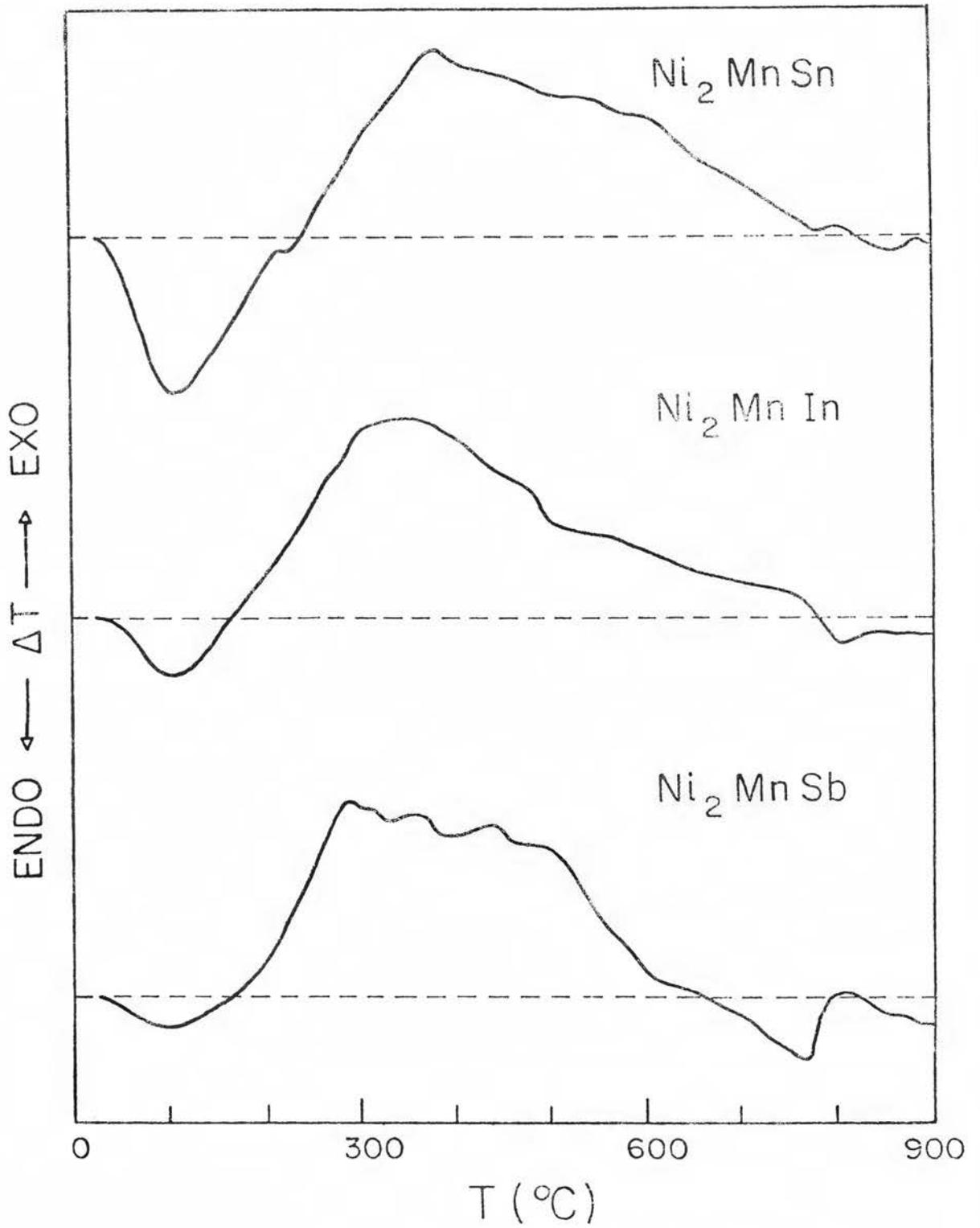


Figura IV.12 - Curvas ATD obtidas para as ligas Ni_2MnX .

IV.5 - Medidas da Resistividade Elétrica

1. Generalidades

A resistividade elétrica total (ρ) da amostra é obtida através dos valores de tensão (V) medidos, multiplicando-os por um fator geométrico (G), característico de cada amostra, e dividindo pela corrente de excitação (I) da amostra. Assim

$$\rho = \frac{V}{I} G \quad , \quad (\text{IV.1})$$

com

$$G = \frac{A}{\ell} \quad , \quad (\text{IV.2})$$

onde A é a área da seção transversal da amostra e ℓ o caminho elétrico, ou seja, a distância entre os contatos de tensão.

Para a obtenção do fator geométrico foram utilizados dois micrômetros, um ótico e um mecânico, cuja precisão era do centésimo de milímetro.

Embora a precisão desses instrumentos de medida fosse boa, o fator geométrico é a principal fonte de erro nos valores obtidos para a resistividade total, e isto se deve às reduzidas dimensões das amostras.

Outras fontes de erro estariam ligadas à resolução do equipamento eletrônico, bem como à incerteza na determinação da temperatura da amostra, em altas temperatura ($T > 300^{\circ}\text{K}$).

Na Tabela IV.9 apresentamos as principais causas de erro e os valores médios dos erros experimentais.

Tabela IV.9 - Erros relativos nos valores da resistividade total

T (°K)	FATORES DE ERRO	ERRO (%)
4,2	Imprecisão na leitura de tensão	1,0
	Fator geométrico	2,2
	Incerteza na temperatura	0,2
300	Imprecisão na leitura de tensão	0,1
	Fator geométrico	2,2
	Incerteza na temperatura	0,1
800	Imprecisão na leitura de tensão	0,1
	Fator geométrico	2,2
	Incerteza na temperatura	1,0

Para a calibração do sistema de medidas a baixas temperaturas foram realizadas medidas da resistividade elétrica do cobalto (99,999 at.%). Os resultados assim obtidos concordam plenamente com aqueles referenciados em vários trabalhos anteriores [81,83]. Da mesma forma, para verificar a confiabilidade do equipamento de medidas utilizado a altas temperaturas, realizamos medidas da resistividade elétrica em amostra de níquel (99,5 at.%). Essas medidas também estão em pleno acordo com medidas anteriores [79,84,85].

2. Medidas da Resistividade Elétrica nas Ligas Cu₂Mn (Al_{1-x}Sn_x)

Com as amostras preparadas e tratadas termicamente,

conforme já foi descrito anteriormente, foram realizadas medidas da resistividade elétrica. Em todas elas a corrente de excitação da amostra foi de 100 mA e a leitura de tensão obtida fazendo-se uso da inversão da corrente.

O comportamento da resistividade elétrica total (ρ) da liga Cu_2MnAl , em função da temperatura, para $4,2 \leq T \leq 800^\circ\text{K}$, é o que apresentamos na Figura IV.13. Os pontos cheios correspondem a $\rho(T)$ quando a amostra foi aquecida (à razão de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ para $T > 300^\circ\text{K}$) e os pontos vazados quando do resfriamento lento da mesma. Na mesma figura apresentamos a curva para a derivada de $\rho(T)$, $d\rho/dT$, a partir da qual determinamos a temperatura crítica de transição magnética (T_c) aproximada da liga. Esse valor concorda com valores publicados na literatura e obtidos por outras técnicas [17].

Podemos observar que na Figura IV.13 que o andamento da curva da resistividade até 622°K (T_c) é similar ao dos metais ferromagnéticos, apresentando variação crescente de $\rho(T)$ com a temperatura até T_c . Uma diferença, porém, pode ser notada a partir dessa temperatura, quando para os metais ferromagnéticos $\rho(T)$ varia mais ou menos linearmente com T , e nesta liga ela cresce mais lentamente, até cerca de 723°K . A partir desse valor, aumentando-se a temperatura, há uma brusca diminuição na resistividade, indicando uma precipitação de fase estrutural menos resistiva. Para aproximadamente 770°K a curva apresenta uma inflexão, passando $\rho(T)$ a aumentar de modo acentuado.

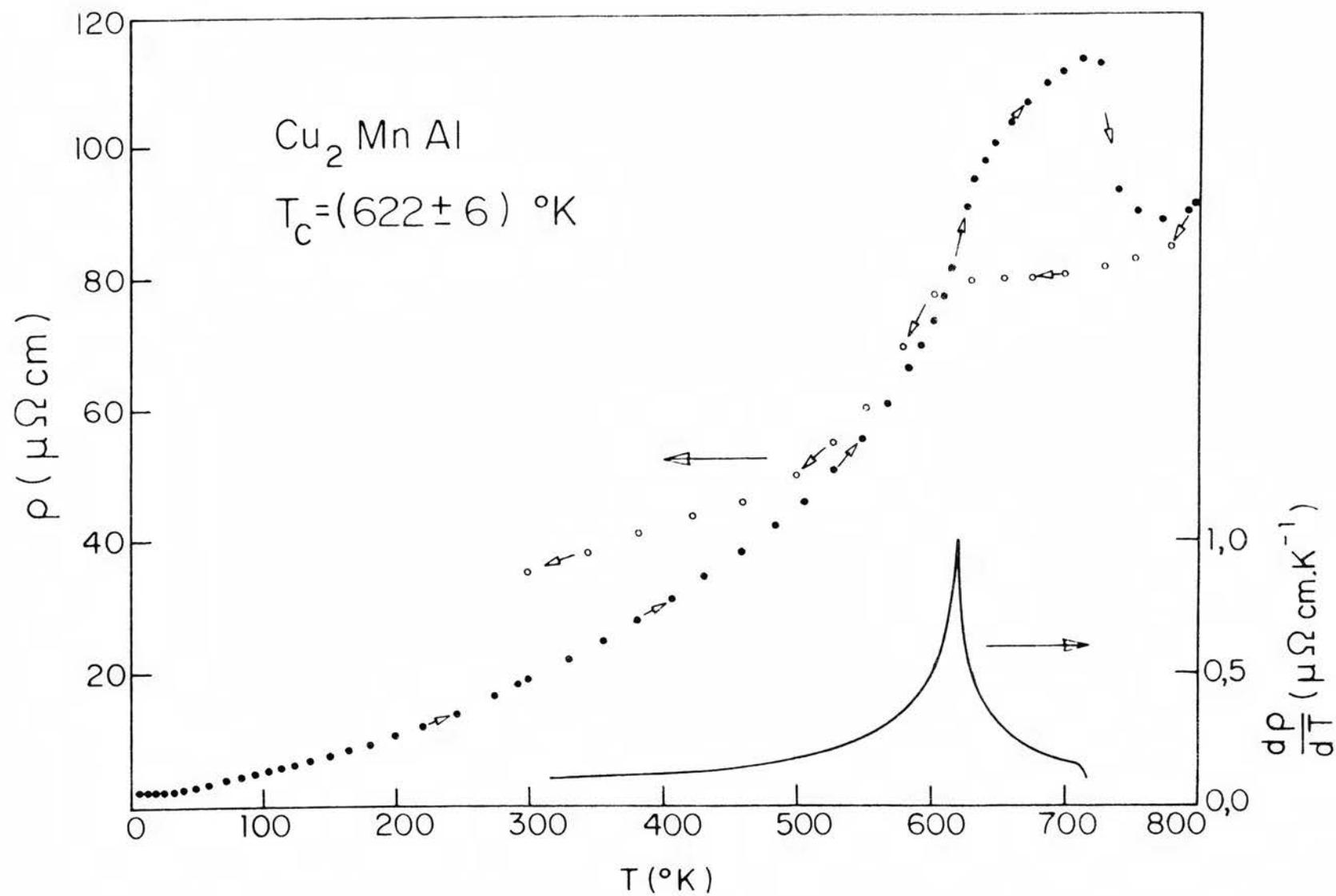


Figura IV.13 - A resistividade total, $\rho(T)$, e sua derivada, $d\rho/dT$.

O desenvolvimento dessa curva, de um modo geral, concorda com a curva obtida anteriormente por Kimura, Ohoyama e Endo [33]. Esses autores relacionam o comportamento anormal da resistividade, a partir de 623°K , a um processo de desordem estrutural, com início de precipitação das diversas fases já mencionadas anteriormente [35].

As análises a que foram submetidas as amostras dessa liga confirmam esses fatos, pois testes de reversibilidade da curva da resistividade elétrica indicam a estabilidade da fase $L2_1$ até cerca de 622°K . Pouco acima dessa temperatura já se verifica a presença de precipitação.

É, ainda, importante notar na Figura IV.13 que, durante o processo de resfriamento até 300°K , o desenvolvimento da curva entre 623 e 800°K se dá abaixo da curva obtida quando do aquecimento, evidenciando que a fase precipitada ficou retida.

O comportamento da curva nessa região é linear com a temperatura. A curva apresenta, também, uma inflexão próxima a 623°K , e abaixo desse valor seu comportamento é análogo ao dos metais ferromagnéticos. Esse fato está a indicar que, embora existam compostos precipitados na região próxima a 723°K , grande parte da fase estrutural $L2_1$ ainda persiste, e é responsável por essa inflexão na curva próxima a T_c e, a partir daí, pela diminuição da resistividade aos moldes dos metais magnéticos. Abaixo de 623°K o desenvolvimento da curva se dá acima daquela apresentada quando do aquecimento, e isto se deve à existência de fase(s) precipitada(s).

Na Figura IV.14 apresentamos a curva para a resistividade elétrica total da liga $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$, bem como aquela de sua derivada $d\rho/dT$.

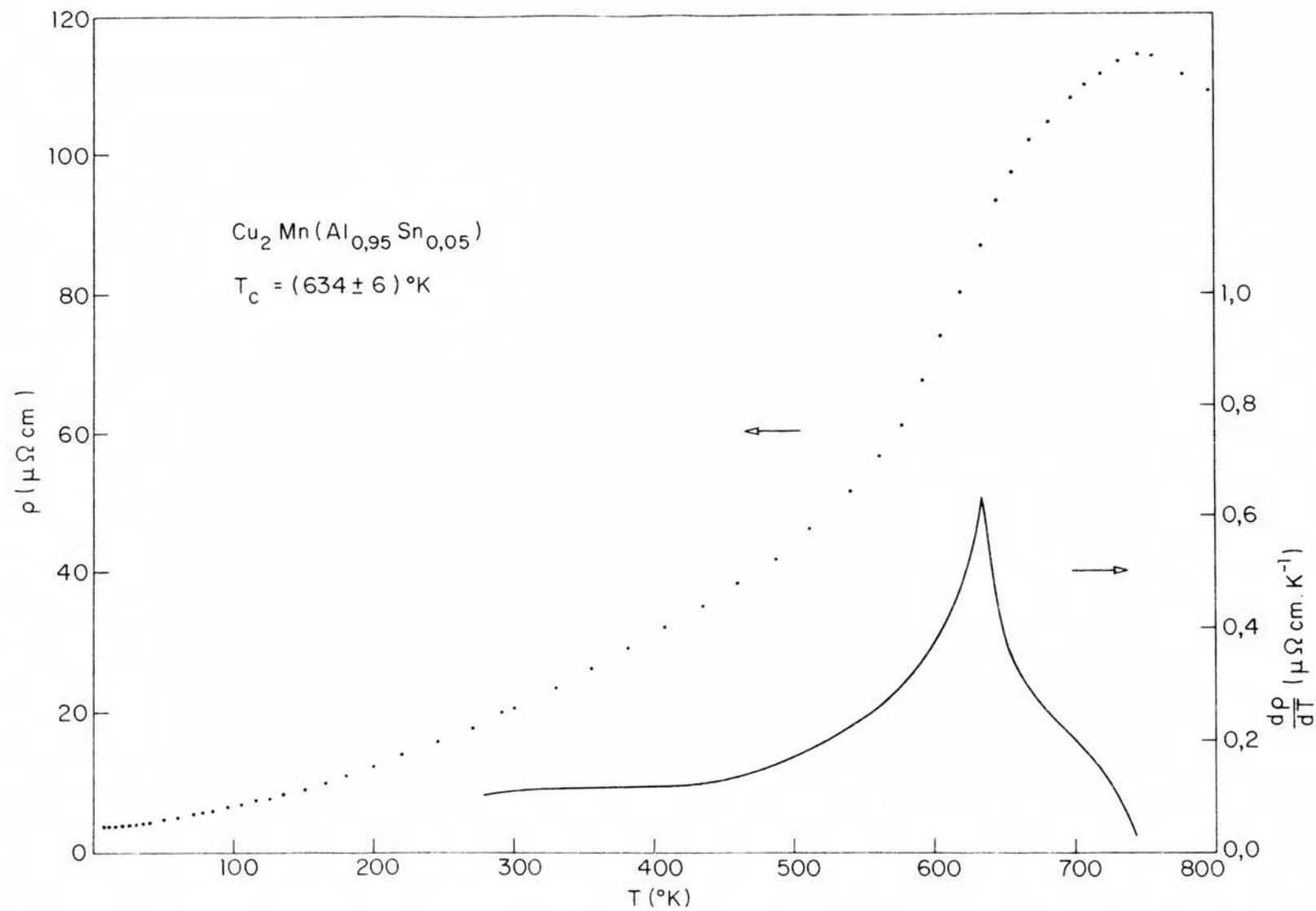


Figura IV.14 - A resistividade elétrica total, $\rho(T)$, e sua derivada, $d\rho/dT$.

Aparecem, ainda, nas Figuras IV.15 e IV.16 as curvas correspondentes para as ligas $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$ e $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$, respectivamente.

Reunidas na Tabela IV.10 estão as temperaturas críticas de transição magnética (T_c) para as ligas com $x < 0,15$.

Tabela IV.10 - Temperaturas de transição magnética (T_c), obtidas a partir das medidas de $\rho(T)$.

LIGA	T_c ($^{\circ}\text{K}$)
Cu_2MnAl	622 ± 6
$\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$	634 ± 6
$\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$	608 ± 6
$\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$	567 ± 6

As curvas para a resistividade elétrica total, para $T > 300^{\circ}\text{K}$, quando do resfriamento da amostra, para $x = 0,05$; $0,10$ e $0,15$, apresentam comportamentos análogos àquele apresentado pela liga Cu_2MnAl . A curva $\rho(T)$ para a liga com $x = 0,05$, após T_c , continua crescendo, apresentando uma queda acentuada próxima a 753°K , ainda que menos brusca do que para a liga com $x = 0$. Esse fato indica, da mesma forma como antes, a formação de um composto menos resistivo. Já as ligas com $x = 0,10$ e $0,15$ apresentam, após suas temperaturas críticas de transição magnética, um crescimento na curva da resistividade elétrica, tendendo a um valor aproximadamente constante para temperatura próxima a 773°K , não havendo a ocorrência de queda observada nas duas

ligas anteriores. Essa anomalia indica o não aparecimento de fase(s) menos resistiva(s) nessas ligas, justificando-se isto, provavelmente, pela pré-existência de precipitados que, aliás, já haviam sido detectados através da análise metalográfica nas mesmas.

Na Tabela IV.11 apresentamos os valores para $\rho(300^\circ\text{K})$, antes e após o aquecimento das amostras até 800°K . O menor desvio, $\Delta\rho$, ocorre para a liga $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$, como pode ser visto nessa tabela. Esse desvio está coerente com o comportamento apresentado por essa liga acima de 723°K , distinto dos demais.

Tabela IV.11 - Valores para a resistividade elétrica total, $\rho(T)$, para $T = 300^\circ\text{K}$, antes e após o aquecimento das amostras até 800°K .

LIGA	ρ (antes)	ρ (após)	$\Delta\rho$ (%)
Cu_2MnAl	19,0 $\mu\Omega$ cm	34,4 $\mu\Omega$ cm	81
$\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$	19,5 $\mu\Omega$ cm	30,0 $\mu\Omega$ cm	54
$\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$	21,5 $\mu\Omega$ cm	24,0 $\mu\Omega$ cm	12
$\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$	22,0 $\mu\Omega$ cm	26,4 $\mu\Omega$ cm	20

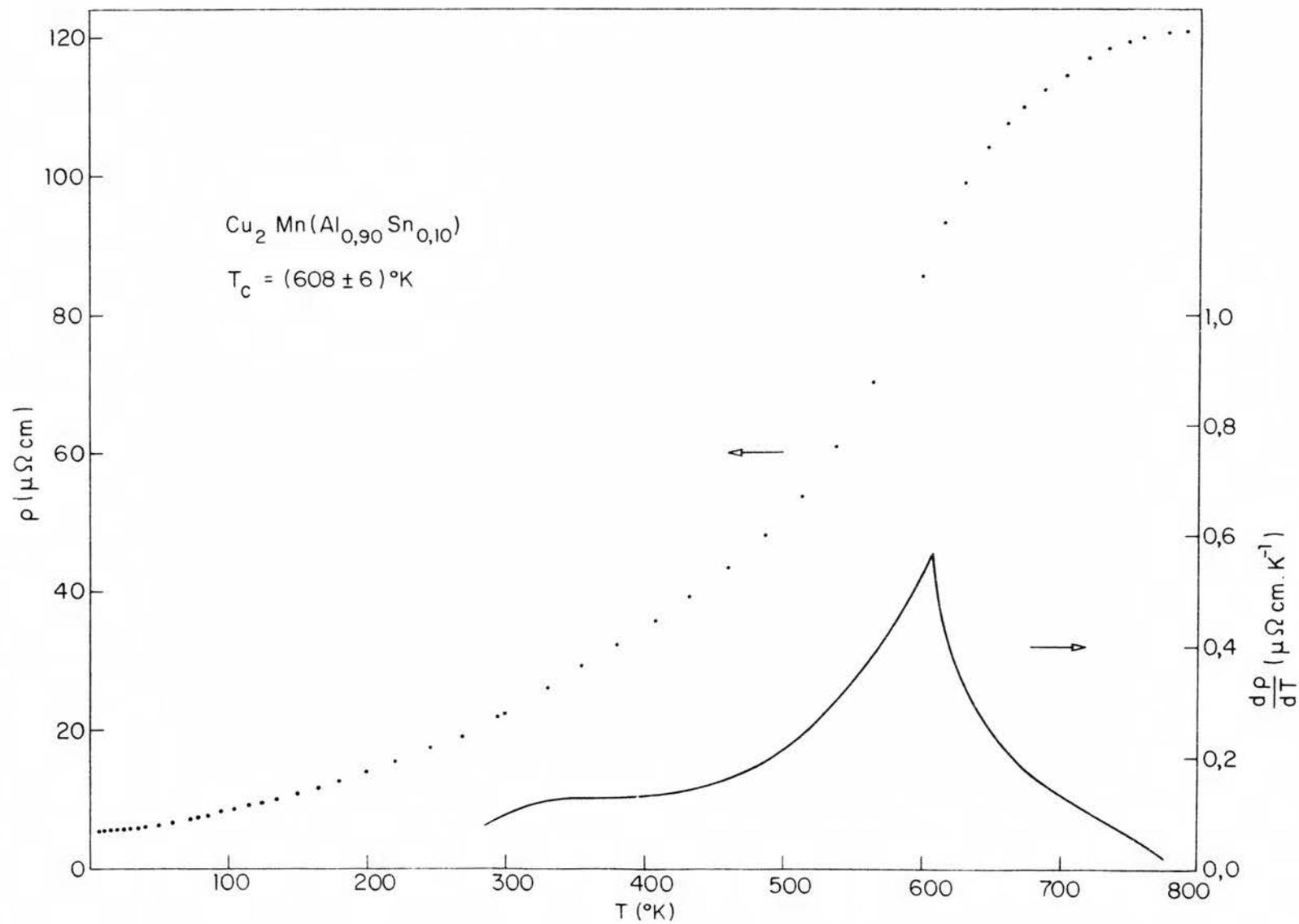


Figura IV.15 - A resistividade elétrica total, $\rho(T)$, e sua derivada, $d\rho/dT$.

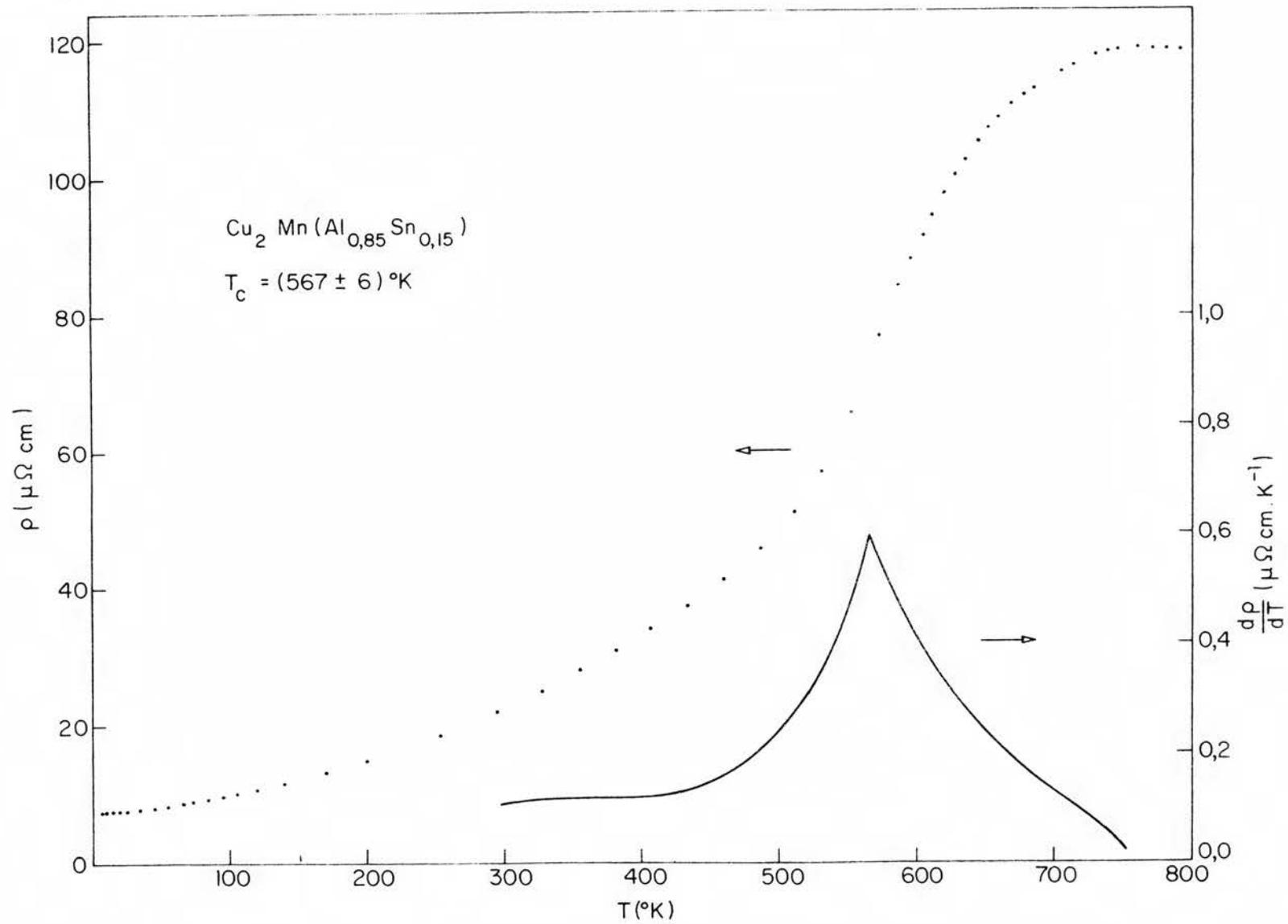


Figura IV.16 - A resistividade total, $\rho(T)$, e sua derivada, $d\rho/dt$.

3. Medidas da Resistividade Elétrica nas Ligas Ni_2MnX

Com as amostras preparadas e tratadas termicamente, conforme já relatamos no parágrafo IV.4, foram realizadas medidas da resistividade elétrica, para $2^{\circ}K \leq T < 300^{\circ}K$, utilizando a técnica já descrita no parágrafo anterior.

Na Figura IV.17 apresentamos as curvas obtidas para a resistividade elétrica total, $\rho(T)$, das amostras das ligas Ni_2MnIn , Ni_2MnSn e Ni_2MnSb . Na Tabela IV.12 apresentamos os valores obtidos por Ogiba [80] para as temperaturas críticas (T_c) destas ligas, a partir de medidas da resistividade elétrica para $T > 300^{\circ}K$.

Tabela IV.12 - Temperaturas críticas de transição magnética (T_c), obtidas a partir de medidas da resistividade elétrica [80].

LIGA	T_c ($^{\circ}K$)
Ni_2MnIn	307 ± 2
Ni_2MnSn	343 ± 2
Ni_2MnSb	338 ± 6

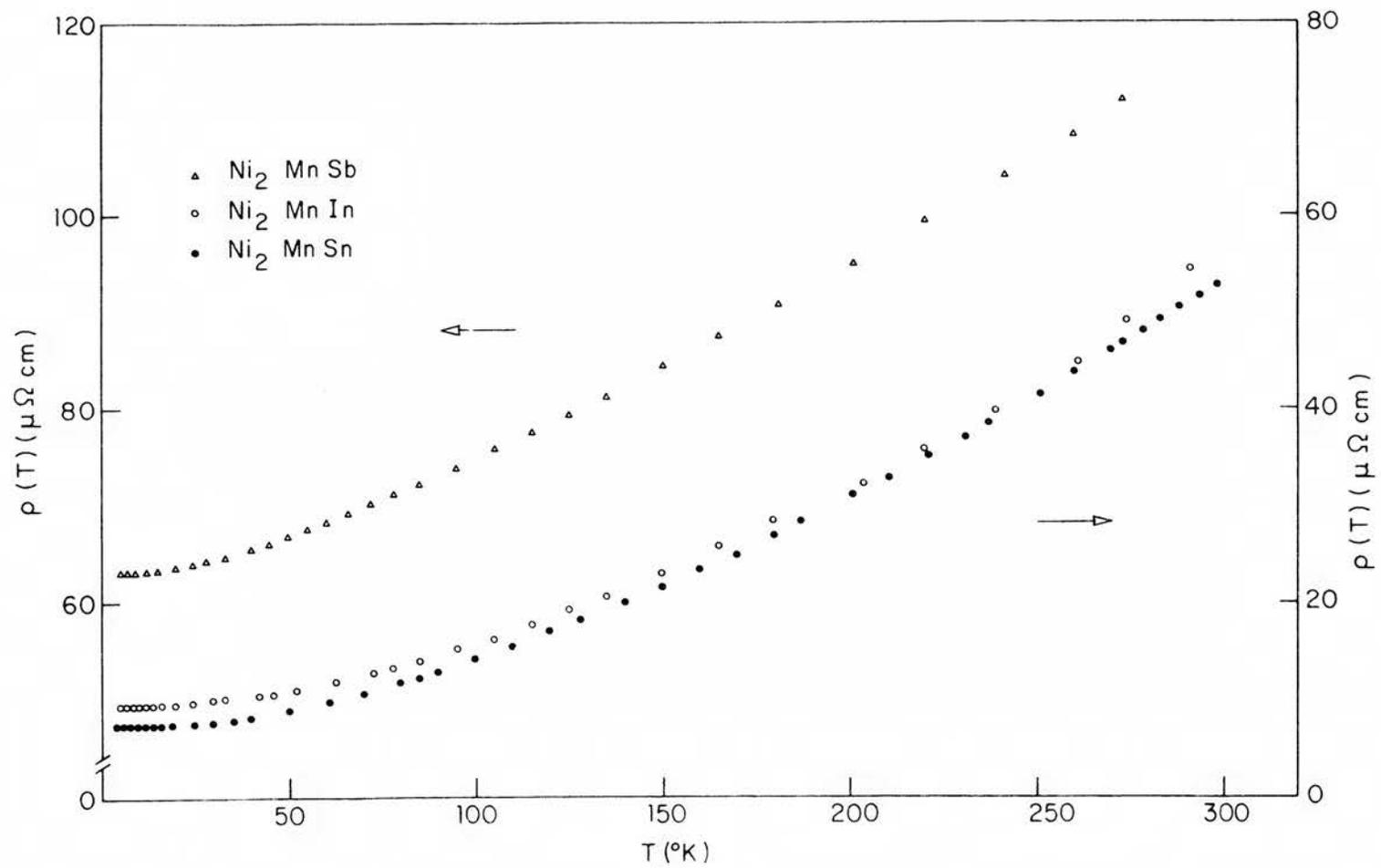


Figura IV.17 - Resistividades totais, $\rho(T)$, para as ligas Ni_2MnX .

V - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

V.1 - Ligas de Cobre

No capítulo anterior relatamos e comentamos os resultados obtidos, através das análises metalográfica, termodiferencial e por difração de raios-X, em amostras das ligas que são objeto de estudo no presente trabalho.

No presente capítulo vamos nos ater mais especificamente aos resultados obtidos nas medidas da resistividade elétrica dessas ligas.

1. A Liga Cu_2MnAl

Três foram as amostras desta liga submetidas a medidas da resistividade total, $\rho(T)$: duas delas (A_1 e A_2) com tratamento térmico conforme já foi descrito anteriormente, e uma terceira (A_3) tendo sido apenas submetida a um resfriamento rápido a partir de 750°C . Na Tabela V.1 apresentamos os valores para a resistividade dessas amostras a $4,2^\circ\text{K}$ (ρ_0). A melhora em ρ_0 , devida ao recozimento efetuado nas amostras A_1 e A_2 , é evidente quando comparadas com a amostra A_3 . Contudo, esses valores de ρ_0 são ainda altos, quando comparados com os dos metais nobres ou de transição [56]. Pequenas precipitações de fase estrutural, impurezas e pequenos desvios estequiométricos seriam responsáveis por este alto valor de ρ_0 nesta liga.

Tabela V.1 - Valores da resistividade a 4,2°K (ρ_0) na liga Cu_2MnAl .

AMOSTRA	A ₁	A ₂	A ₃
ρ_0 ($\mu\Omega$ cm)	2,213	2,306	2,670

Embora esses valores da resistividade residual sejam consideráveis, supõe-se válida a regra de Matthiessen

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

onde $\rho^i(T)$ é a resistividade ideal.

A resistividade ideal para as amostras de Cu_2MnAl é a que aparece na Figura V.1. Nesta figura podemos observar que as amostras, embora diferindo em ρ_0 , apresentam o mesmo comportamento de ρ^i com a temperatura, o que justifica em parte a hipótese (V.1). Em baixas temperaturas ($T < 30^\circ\text{K}$) ρ^i depende fortemente da temperatura e seu valor absoluto, em ordem de grandeza, é maior comparado com os valores obtidos para os metais nobres e os metais de transição magnética [83]. Já para os metais de transição não-magnéticos esta resistividade é, em ordem de grandeza, comparável à de Cu_2MnAl [83]. Ainda, em ordem de grandeza, ρ^i é menor que as resistividades observadas nas terras-raras (uma ou até duas ordens de grandeza) [56]. A 295°K, contudo, o valor absoluto de ρ^i é comparável, em ordem de grandeza, àquela da maioria dos metais, excetuando-se as terras-raras. Esses fatos podem ser melhor visualizados na Tabela V.2.

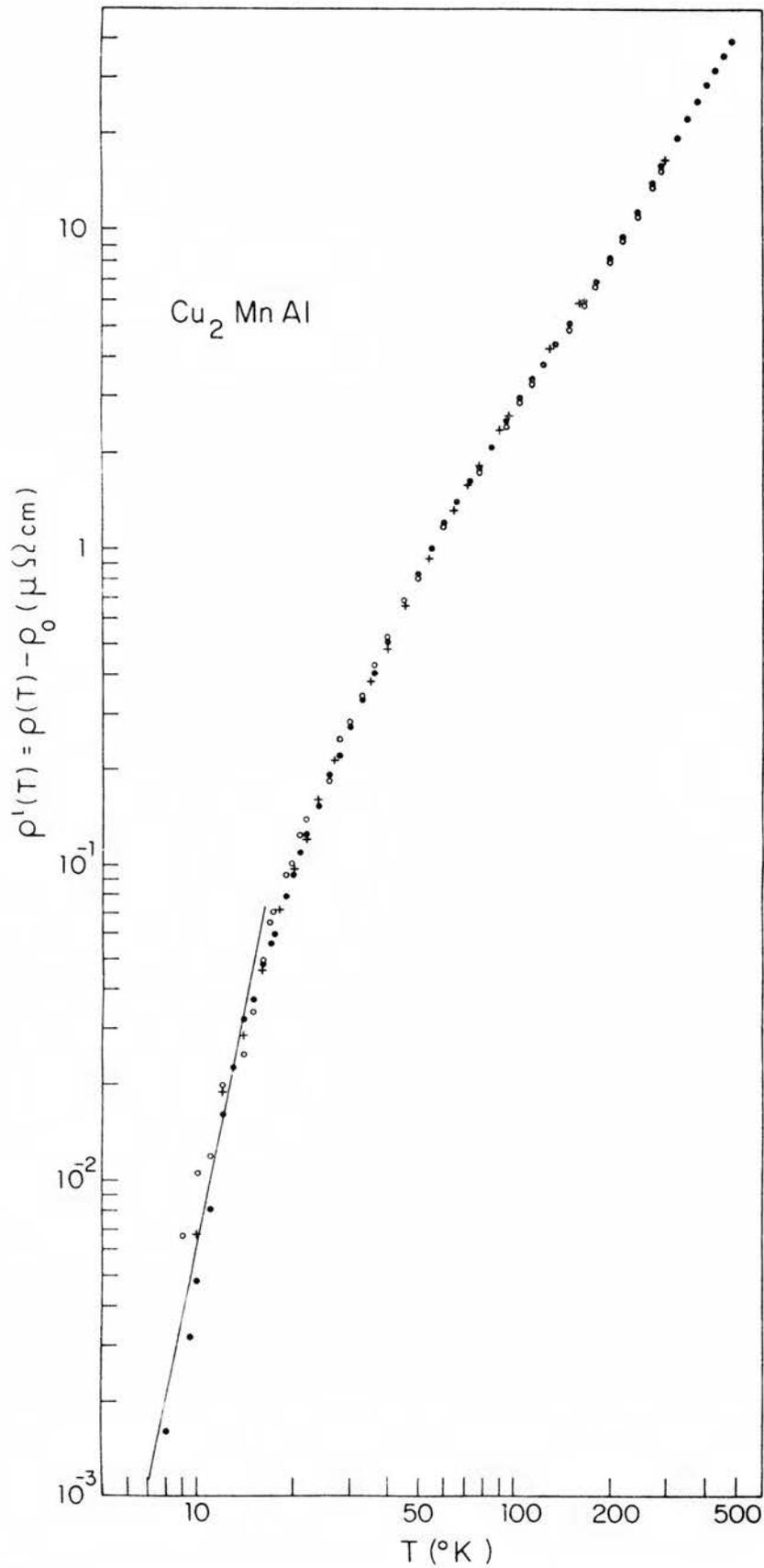


Figura V.1 - A resistividade ideal $\rho^i(T)$. A linha cheia corresponde a uma lei com T^5 . (\bullet) A_1 , (\circ) A_2 e ($+$) A_3 .

Tabela V.2 - Valores para as resistividades elétricas ideais (em $\mu\Omega$ cm) na liga Cu_2MnAl e em alguns metais, para $4,2 \leq T \leq 295^\circ\text{K}$ [56,83].

T ($^\circ\text{K}$)	4,2	15	20	25	30	50	100	160	200	273	295
Cu_2MnAl	2,21	0,0372	0,0937	0,1551	0,2746	0,822	2,730	5,670	8,17	14,2	16,7
Cu	0,03	0,00017	0,0008	0,0025	0,0063	0,05	0,35	0,775	1,06	1,55	1,7
Ag	0,001	0,0011	0,0038	0,010	0,020	0,11	0,42	0,795	1,04	1,47	1,61
Au	0,001	0,0037	0,0125	0,027	0,050	0,20	0,64	1,12	1,44	2,01	2,20
Ni	0,02	0,005	0,009	0,017	0,030	0,15	1,00	2,52	3,72	6,2	7,04
Co	0,06	0,003	0,009	0,014	0,027	0,14	0,91	2,26	3,23	5,2	5,80
Fe	0,01	0,0034	0,002	0,013	0,022	0,13	1,24	3,50	5,3	8,7	9,8
Ti	0,03	-	0,020	0,075	0,20	1,4	7,9	18,5	25,7	39,0	43,1
Zr	0,25	0,025	0,090	0,235	0,47	2,3	9,5	19,3	26,1	38,6	42,4
Hf	1,7	0,027	0,105	0,260	0,51	2,1	7,6	14,5	19,3	28,0	30,6
V	0,7	0,014	0,037	0,076	0,14	0,75	4,3	9,5	12,9	18,3	19,9
Nb	0,03	0,035	0,080	0,150	0,25	0,97	4,0	7,6	9,8	13,5	14,5
Ta	0,2	0,017	0,051	0,120	0,23	0,95	3,6	6,7	8,6	12,1	13,1
La	1,0	-	3,3	-	-	17,0	36,0	50,0	61,0	75,0	79,0
Sm	6,0	-	14,0	-	-	33,0	64,0	73,0	82,0	95,0	99,0
Eu	0,5	-	8,5	-	-	33,0	78,0	75,0	78,0	86,0	89,0
Gd	2,4	-	1,0	-	-	12,5	41,2	69,0	95,6	127,5	134,1

Baseados nesses aspectos e levando em consideração a periodicidade cristalina do composto intermetálico, na estrutura ordenada $L2_1$, supõe-se ser aproximadamente possível a análise dos dados em termos das teorias de transporte usuais para metais.

Na região de temperaturas intermediárias ($70^\circ\text{K} < T < 200^\circ\text{K}$) podemos observar (Figura V.1) uma mudança pronunciada, embora suave, na funcionalidade de $\rho^i(T)$. A cerca de 150°K ρ^i tende a aumentar mais rapidamente com a temperatura. Esses detalhes são melhor visualizados na curva $\Delta\rho^i/\Delta T$, mostrada na Figura V.2.

Na região de baixas temperaturas ($T < 15^\circ\text{K}$), onde as leituras de tensão são mais imprecisas (Tabela IV.9), um ajuste por mínimos quadrados à função

$$\rho^i = a T^n \quad (\text{V.2})$$

fornece o valor $n = 5,0 \pm 0,4$. Por outro lado, para $T > 273^\circ\text{K}$ foi possível um ajuste fenomenológico do polinômio

$$\rho^i = AT + BT^2 \quad (\text{V.3})$$

Isto pode ser visto na Figura V.3, onde aparece o gráfico de ρ^i/T contra T . O coeficiente de correlação linear quadrático do ajuste (r^2) é igual a 0,998.

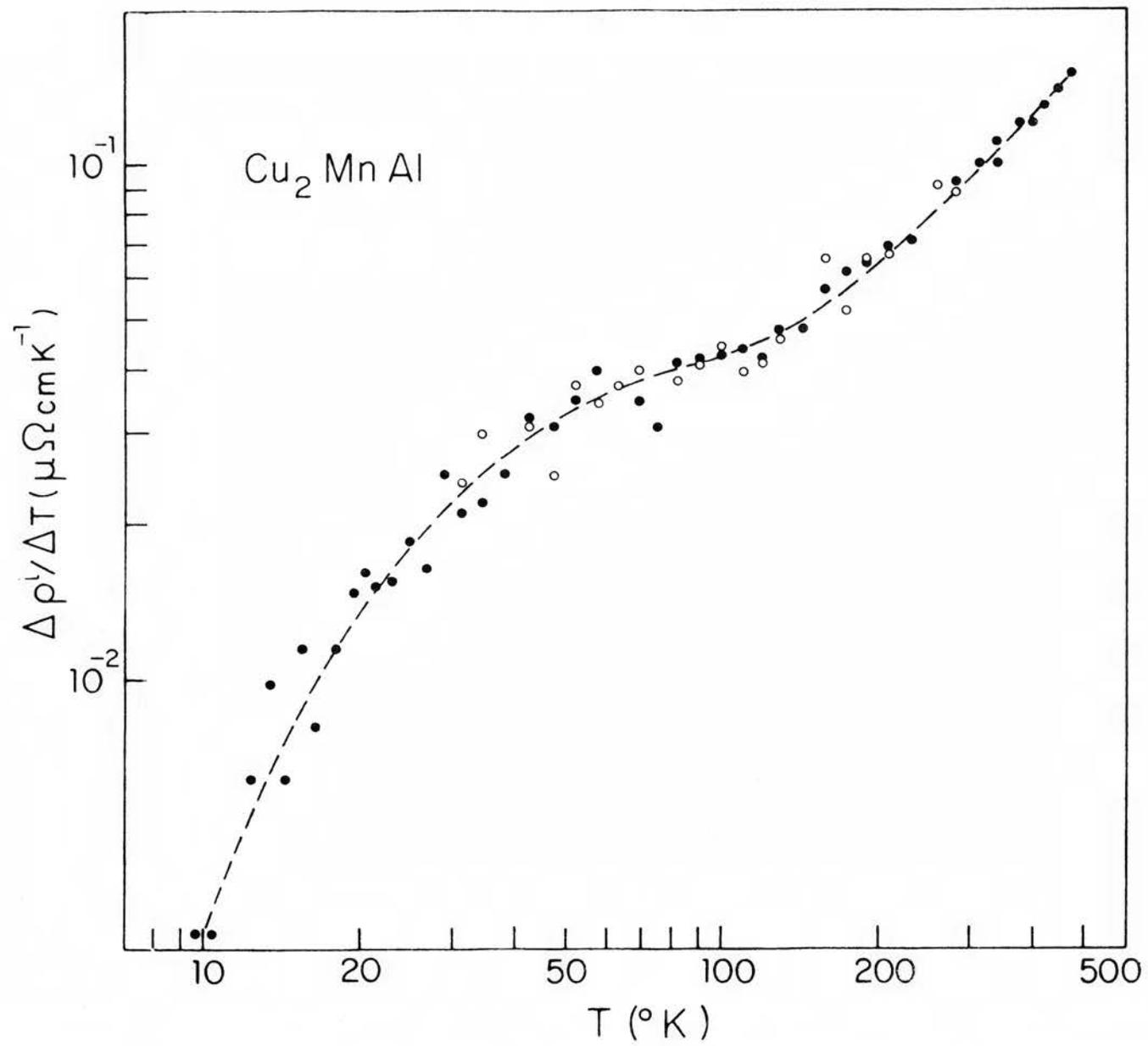


Figura V.2 - Derivada de $\rho^i(T)$, $\Delta\rho^i/\Delta T$. A linha descontínua corresponde a um ajuste visual.

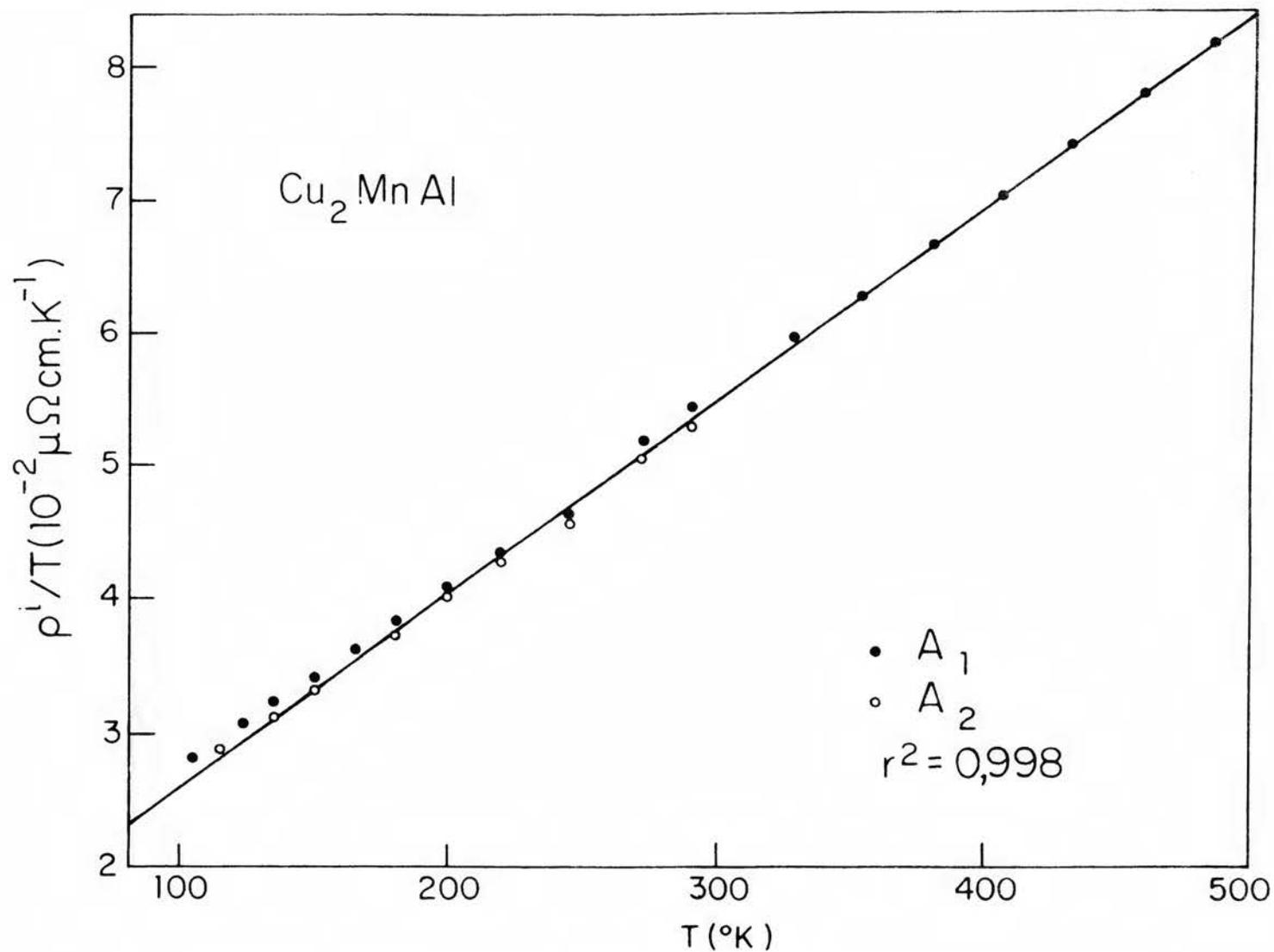


Figura V.3 - A resistividade ideal dividida pela temperatura absoluta, ρ^i/T . A linha reta é um ajuste por mínimos quadrados à função $\rho^i(T)/T = 1,17 \times 10^{-2} + 1,44 \times 10^{-4} T$, ρ^i em $\mu\Omega\text{cm}$, para $273^{\circ}\text{K} \leq T \leq 485^{\circ}\text{K}$.

O ajuste ao polinômio (V.3) nos permite supor que o termo linear na temperatura seja devido a um processo de espalhamento elétron-fonon, uma vez que a temperatura característica de Debye (θ_D) da liga é 330°K . Esse valor foi obtido através de medidas de calor específico a baixas temperaturas [86].

A resistividade induzida por fonons, segundo Bloch-Grüneisen [56], como já vimos, pode ser expressa por

$$\rho_{BG}(T) = 4\eta \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5 J_5 \left(\frac{\theta_D}{T}\right), \quad (\text{V.4})$$

onde

$$\eta = \frac{1}{4} \left(\frac{C}{M\theta_D}\right) \quad (\text{V.5})$$

e

$$J_5 \left(\frac{\theta_D}{T}\right) = \int_0^{\theta_D/T} \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})}. \quad (\text{V.6})$$

Na expressão (V.5) aparecem o peso atômico (M) e uma constante (C).

No limite de altas temperaturas ($T > \theta_D$) a equação (V.4) se reduz a

$$\rho_{BG}(T) \approx 4\eta \cdot \frac{T}{\theta_D}, \quad (\text{V.7})$$

e no limite de baixas temperaturas ($T < \theta_D$)

$$\rho_{BG}(T) \approx 497,6 \eta \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 . \quad (V.8)$$

Assumindo agora que a relação de Bloch-Grüneisen (V.4) seja válida, o que parece ser razoável, uma vez que para baixas temperaturas $\rho^i \sim T^5$, o valor para o coeficiente A na equação (V.3) permite uma estimativa para η , que mede a intensidade do espalhamento elétron-fonon. Por outro lado, para $T \geq \theta_D$, $\rho_{BG}(T)$ segue aproximadamente a relação (V.7). Dessa equação foi obtido um valor para $\eta = 3,86$ (para ρ em $\mu\Omega$ cm), que está bastante próximo, por exemplo, daquele calculado para o Al ($\eta = 3,6$), utilizando dados constantes na literatura [56]. Portanto, pode-se sugerir que a natureza do espalhamento elétron-fonon seja do tipo intrabanda (s-s).

Para os metais ordinários, em altas temperaturas, pode ser prevista uma variação de ρ^i segundo $T(1 + \gamma T)$ [56], onde o termo quadrático é uma correção atribuída à expansão térmica da rede cristalina. Na presente liga não parece ser esta a explicação, onde o termo BT^2 possivelmente resulta de uma contribuição por desordem de spin. Corrobora com esse argumento o fato de se verificar uma forte dependência da magnetização com a temperatura a partir de 150°K [87]. Por outro lado, medidas da resistividade elétrica na liga de Heusler Cu_2NiSn , que é diamagnética, também mostram um comportamento linear com um coeficiente A de mesma intensidade, enquanto que o termo quadrático está ausente [31,88]. O termo BT^2 em ρ^i , entretanto, deve atenuar-se rapidamente a baixas temperaturas, pois do contrário, seria também predominante em temperaturas menores que 16°K , o que não é observado.

Na região de baixas temperaturas ($T < 0,05 \theta_D$) $\rho_{BG}(T)$ segue a forma assintótica (V.8).

No entanto, mantendo-se constante o valor de η , somente conseguimos ajustar o comportamento de ρ^i conforme (V.8), permitindo uma diminuição na temperatura característica para $\theta_D = 125^\circ\text{K}$. Contudo, essas variações aparentes em θ_D , em muito baixas temperaturas, são frequentes e necessárias até mesmo para o ajuste de dados de resistividade em metais alcalinos [56] e são, em geral, atribuídas à contribuição de processos Umklapp. É possível, também, a existência de contribuições magnéticas, ainda que não bem definidas, na região de baixas temperaturas, e isto também ocasionaria uma diminuição aparente de θ_D .

Assim, sugere-se que a condução eletrônica na liga Heusler Cu_2MnAl seja característica de banda-s, sem espalhamento s-d induzidos via-fonons, mas com forte contribuição de desordem de spin. Isto está de acordo com a suposição da não-existência de banda-d incompleta nessa liga, o que é em geral aceito pelos modelos propostos para explicar o comportamento magnético em ligas de Heusler [89,90]. A não-verificação de contribuição resistiva com T^2 , originária no espalhamento elétron-elétron (s-d), tipo Baber [75], em baixas temperaturas, onde seria predominante, vem reforçar a suposição de inexistência de banda-d incompleta. Reforça ainda mais essa hipótese a não-ocorrência de contribuição resistiva com T^3 , tipo Wilson [62], originária na interação elétron-fonon (s-d), em baixas temperaturas, onde igualmente seria predominante. Foram ainda realizadas tentativas de ajuste do polinômio

$$\rho^i(T) = 4n \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5 J_5\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + BT^2 e^{-\Delta/T} ,$$

aos dados experimentais, para $T < 30^\circ\text{K}$, bem como do polinômio

$$\rho^i(T) = 4n \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5 J_5\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + \xi T^3 \left[J_3\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - J_3\left(\frac{\theta_E}{T}\right) \right] ,$$

para $15^\circ\text{K} < T < 30^\circ\text{K}$, onde $k_B \theta_E = \hbar \nu_E$, sendo ν_E a frequência correspondente ao valor mínimo de q necessário para excitar uma transição s-d. Essas tentativas nos conduziram a valores de n muito altos comparados com aquele determinado experimentalmente para $T < 15^\circ\text{K}$.

Recentemente Ishida e colaboradores [91], realizando cálculos de banda para Cu_2MnAl , concluíram que a densidade de estados eletrônicos, à energia de Fermi, apresenta comportamento característico de banda-s, o que vem reforçar mais uma vez nossa hipótese (Figura V.4).

A aplicabilidade do modelo de desordem de spin pode ainda ser testada, verificando-se a validade do modelo teórico de Kasuya [70]. Kasuya, como foi visto no capítulo III, expressa a resistividade por desordem de spin na forma

$$\rho_S = C \mu^2 \frac{J_{sd}^2}{\epsilon_F} (S-\sigma)(S+\sigma+1) , \quad (\text{V.9})$$

onde, como já dissemos, C é uma constante que depende do número de elétrons de condução, μ é a razão da massa efetiva na banda pela massa do elétron livre, J_{sd} é a integral de troca efetiva

dos elétrons de condução com os spins localizados S , ϵ_F é a energia de Fermi, e σ é a magnetização dependente da temperatura. Como já frisamos, essa fórmula é razoável para $T > T_C/2$ [71]. Os valores de ρ_S são obtidos experimentalmente, subtraindo-se o termo linear da equação (V.3), como é mostrado na Figura V.5.

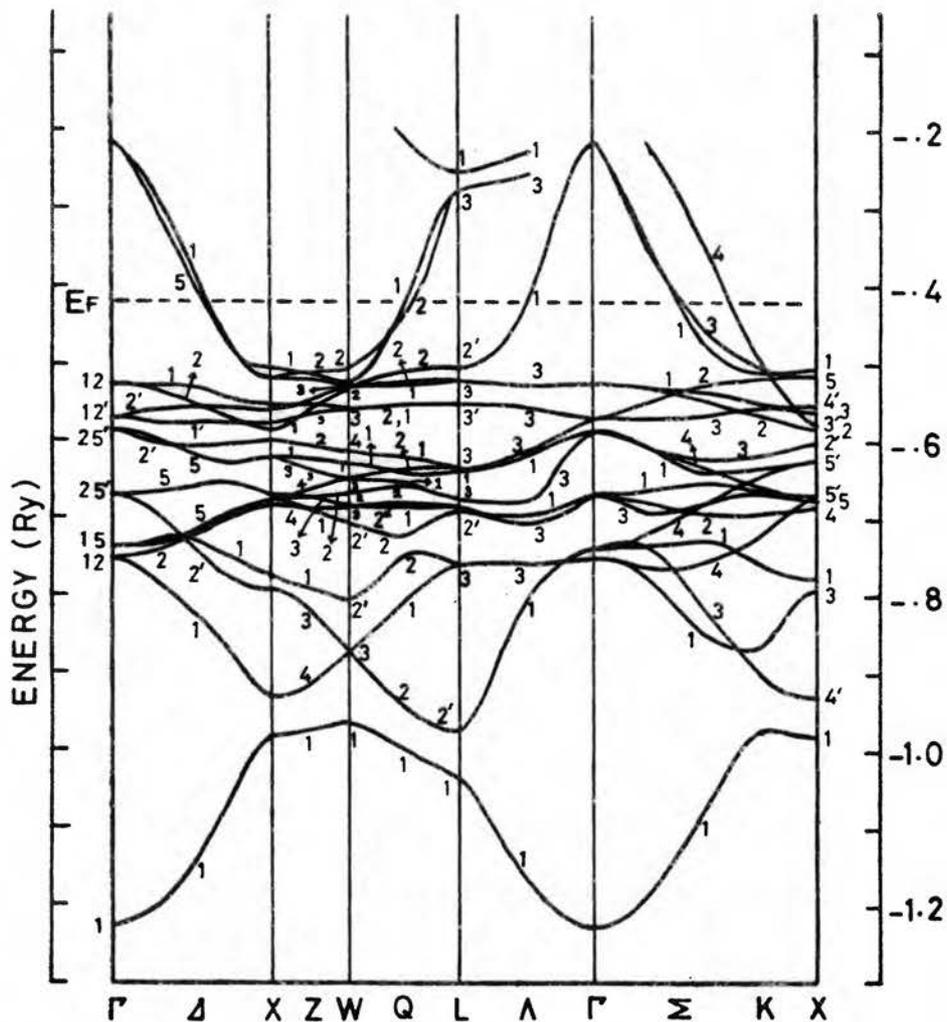


Figura V.4 - Bandas de energia para os spins majoritários (spin down) na liga Cu_2MnAl . O nível de Fermi é indicado por uma linha horizontal [91].

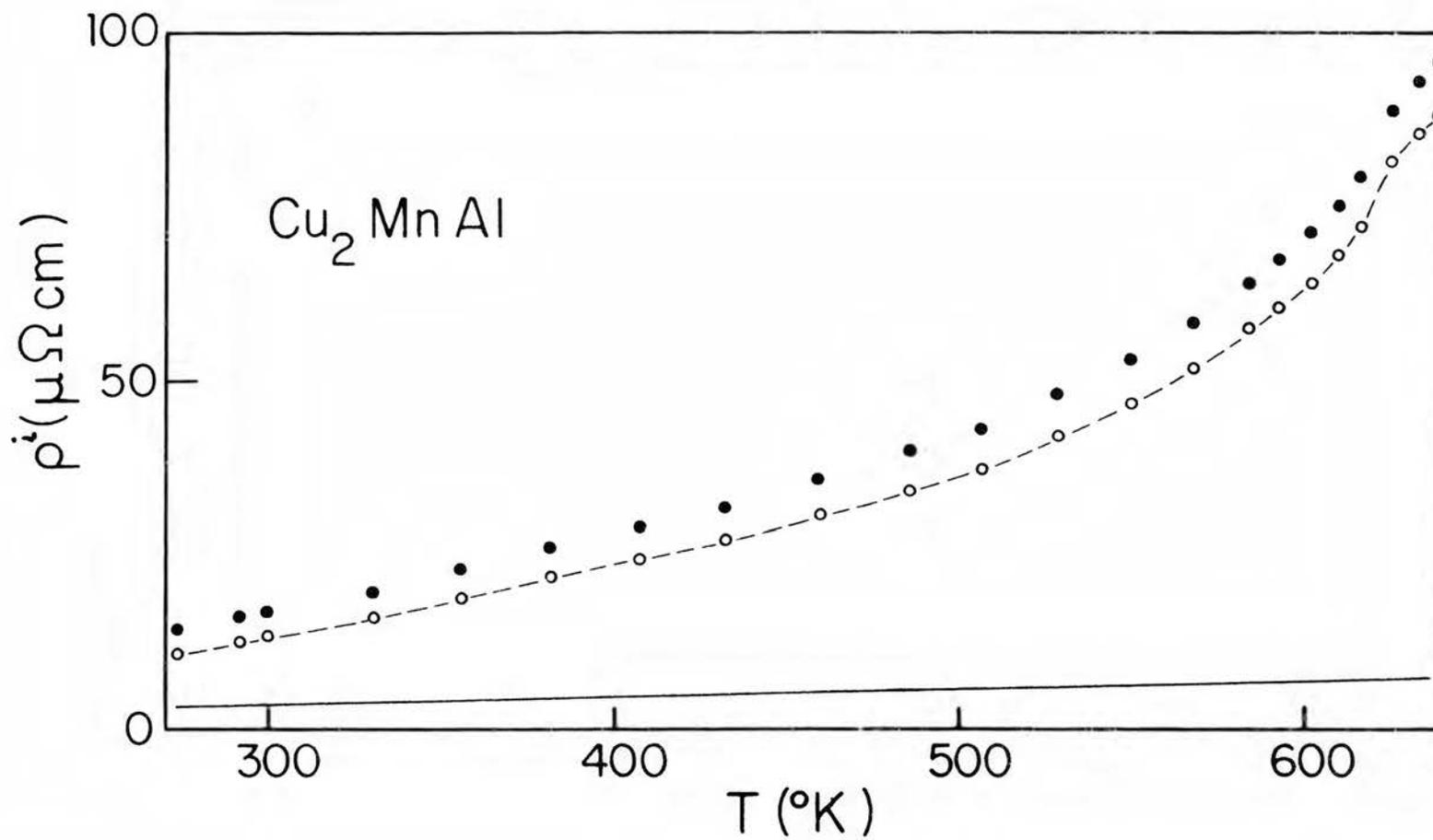


Figura V.5 - Resistividade magnética (-o-) em Cu_2MnAl , obtida por subtração do termo linear elétron-fonon (-) dos valores experimentais da resistividade ideal (●).

Os valores de σ para Cu_2MnAl foram remeidos [92] para a obtenção de dados numéricos, uma vez que os dados que poderiam ser obtidos dos gráficos de Michelutti [87] e Chin [39] são, necessariamente, menos rigorosos. Normalizando a equação (V.9) para os dados experimentais em 450°K e comparando as duas curvas na Figura V.6, uma concordância razoável é conseguida. Fazendo uso da densidade de elétrons de condução e a energia de elétron livre ε_F de Caroli e Blandin [93], a equação (V.9) nos conduz a

$$J_{sd} = 0,61 \mu^{-3} \text{ (eV)} \quad (\text{V.10})$$

para a integral de troca. Utilizando os valores de $\mu = m^*/m = 1,27$ e $1,48$, citados respectivamente por Walsted [94], para CuMn , e por Shinohara [95], para Cu_2MnSn , podemos calcular J_{sd} . Assim se poderia obter um valor para J_{sd} entre $0,19$ e $0,30$ eV, que se compara favoravelmente com $0,22$ eV de Owen [96], para o Mn^+ , e $0,2$ eV de Caroli [97], para uma liga diluída Cu Mn.

Baseados em todos estes fatos podemos concluir que o modelo de desordem de spin descreve, com alguma aproximação, o comportamento resistivo da liga magnética Cu_2MnAl .

Para temperaturas acima de T_c , a análise da curva da resistividade total da liga fica prejudicada, devido a já mencionada instabilidade estrutural que se verifica a alguns graus acima da mesma.

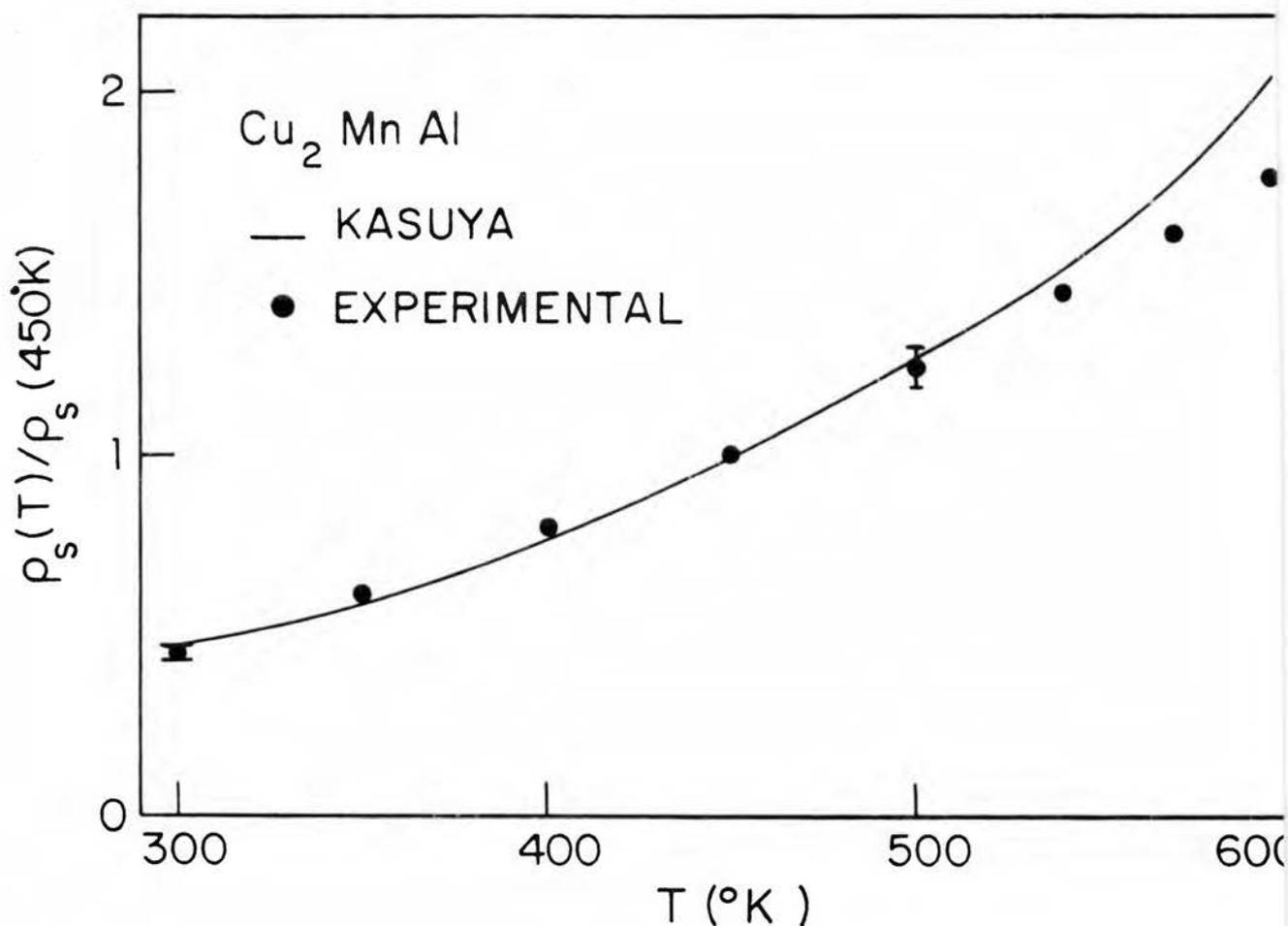


Figura V.6 - Comparação da resistividade magnética normalizada (●) com a curva de Kasuya (V.9).

2. As Ligas $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)$

Na Tabela V.3 apresentamos os valores medidos para as resistividades residuais das ligas $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)$ a temperatura de $4,2^\circ\text{K}$. Como pode ser observado nesta tabela, a medida em que acrescentamos Sn à liga Cu_2MnAl , substituindo átomos de Al por átomos de Sn, aumentamos o valor da resistividade a $4,2^\circ\text{K}$.

Tabela V.3 - Valores da resistividade para $T = 4,2^{\circ}\text{K}$.

Liga	Cu_2MnAl	$\text{Cu}_2\text{MnAl}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}$	$\text{Cu}_2\text{MnAl}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}$	$\text{Cu}_2\text{MnAl}_{0,85}\text{Sn}_{0,15}$
$\rho (4,2^{\circ}\text{K})$	$2,213 \pm 0,049$	$3,866 \pm 0,085$	$5,707 \pm 0,126$	$7,531 \pm 0,166$
C (át.% Sn)	0	1,25	2,50	3,75

A partir dos resultados experimentais constantes da Tabela V.3 realizamos um ajuste, por mínimos quadrados, à função

$$\rho(4,2^{\circ}\text{K}) = \rho_0 + \alpha C \quad , \quad (\text{V.11})$$

onde ρ_0 é a resistividade da matriz Cu_2MnAl a $4,2^{\circ}\text{K}$ e C a concentração de Sn, em át.%. Deste modo obtivemos como resultado

$$\rho_0 = (2,160 \pm 0,002) \mu\Omega \text{ cm}$$

e

$$\alpha = (1,424 \pm 0,025) \mu\Omega \text{ cm}/\bar{\text{át.}}\% \text{ Sn} \quad .$$

Na Figura V.7 aparecem os dados que estão na Tabela V.2 bem como o resultado para o ajuste por mínimos quadrados. O comportamento linear sugere que as impurezas são diluídas, e concorda com a previsão da regra de Nordheim [98] para baixas concentrações de impureza.

Nas Figuras V.8, V.9 e V.10 apresentamos as curvas para a resistividade ideal, $\rho_x^i(T)$, em função da temperatura, respectivamente, para as ligas com $x = 0,05$; $0,10$ e $0,15$. Essas cur

vas, como se observa, seguem essencialmente o comportamento da matriz (Figura V.1).

Nas Figuras V.11, V.12 e V.13 são mostradas as curvas para $\Delta\rho^i/\Delta T$ para $x = 0,05$; $0,10$ e $0,15$, respectivamente.

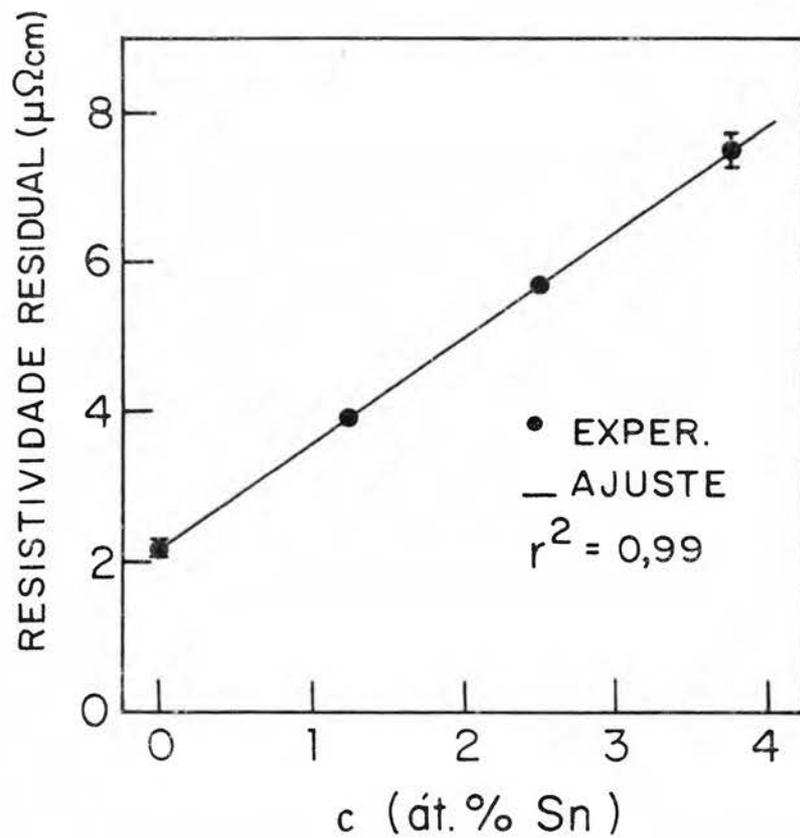


Figura V.7 - Resistividade residual a $4,2^\circ\text{K}$ como função da concentração de Sn na liga Cu_2MnAl .

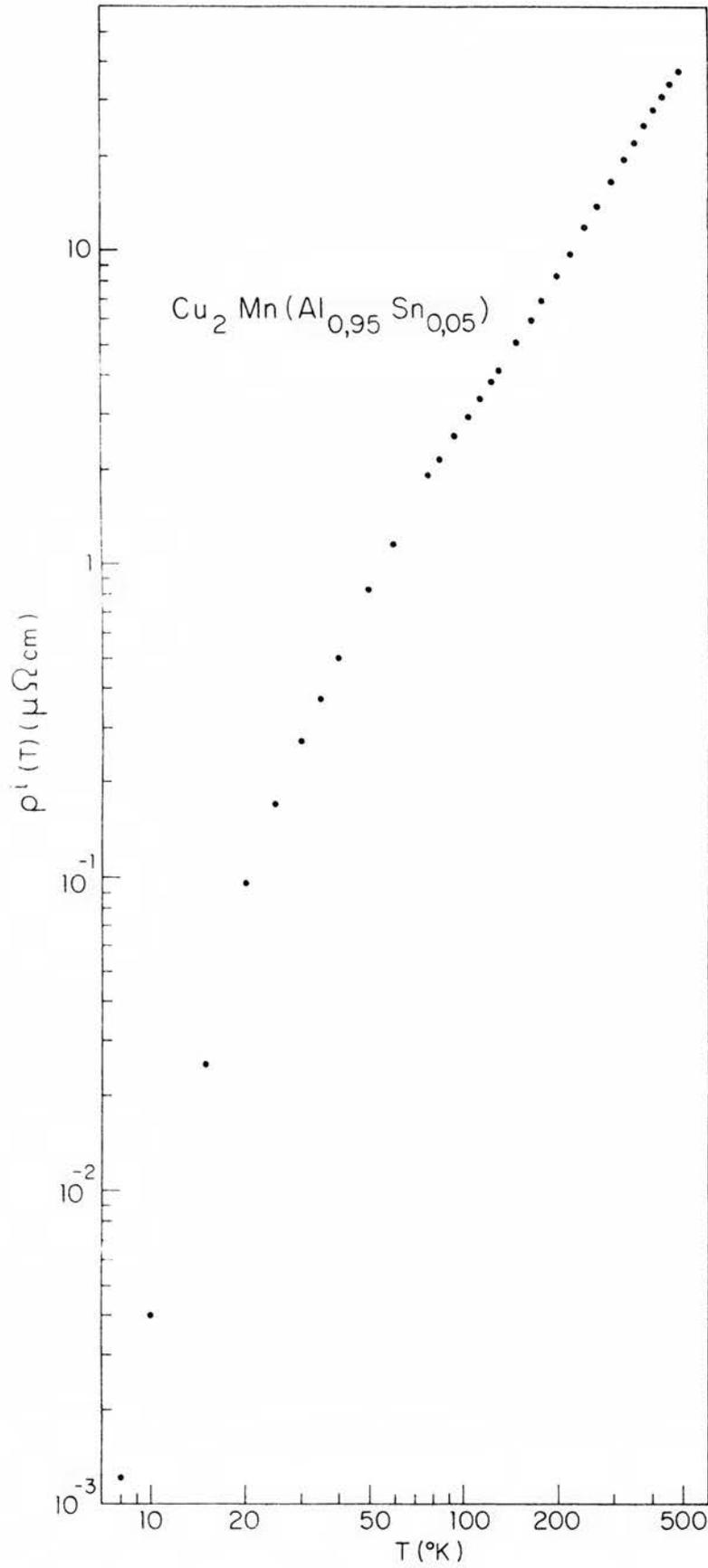


Figura V.8 - Resistividade ideal para a liga $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$.

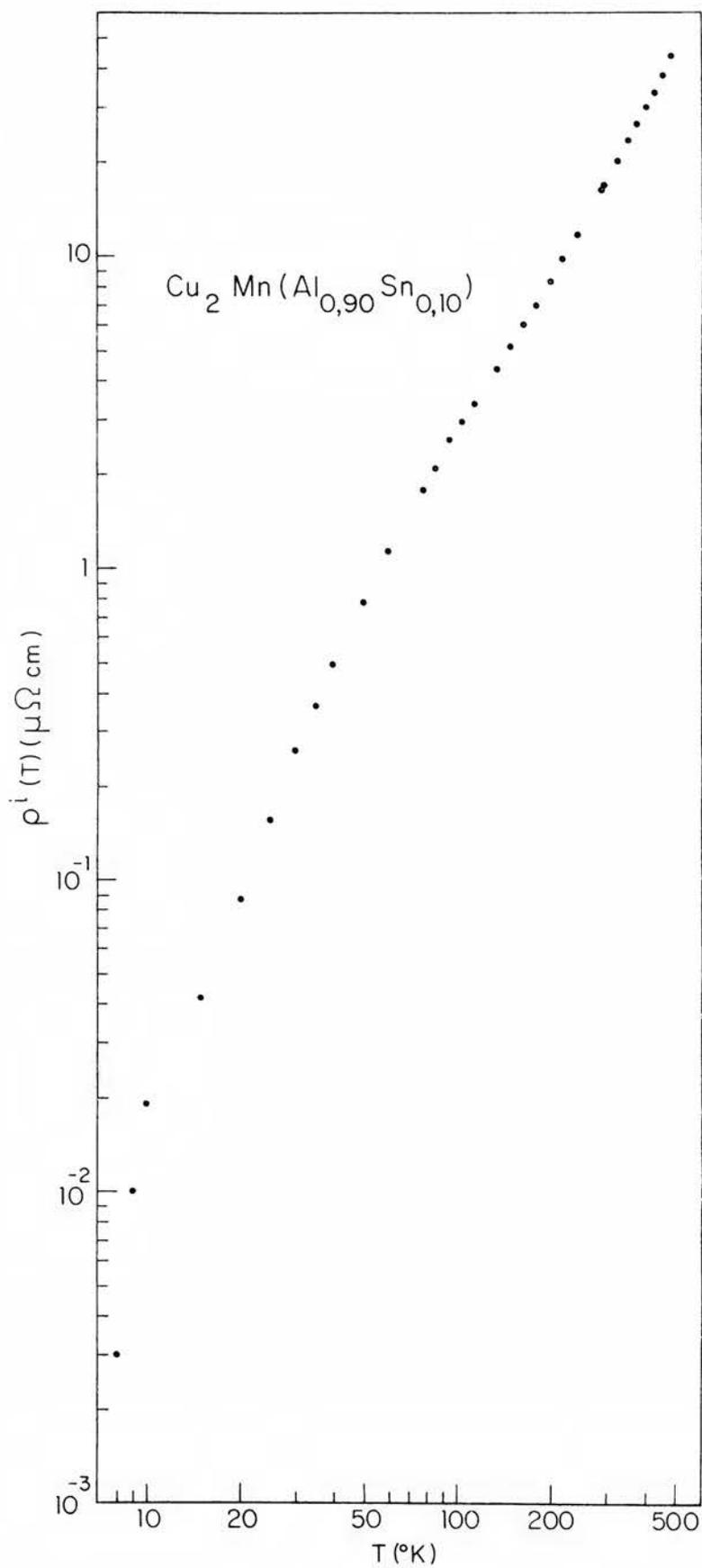


Figura V.9 - Resistividade ideal para a liga $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$.

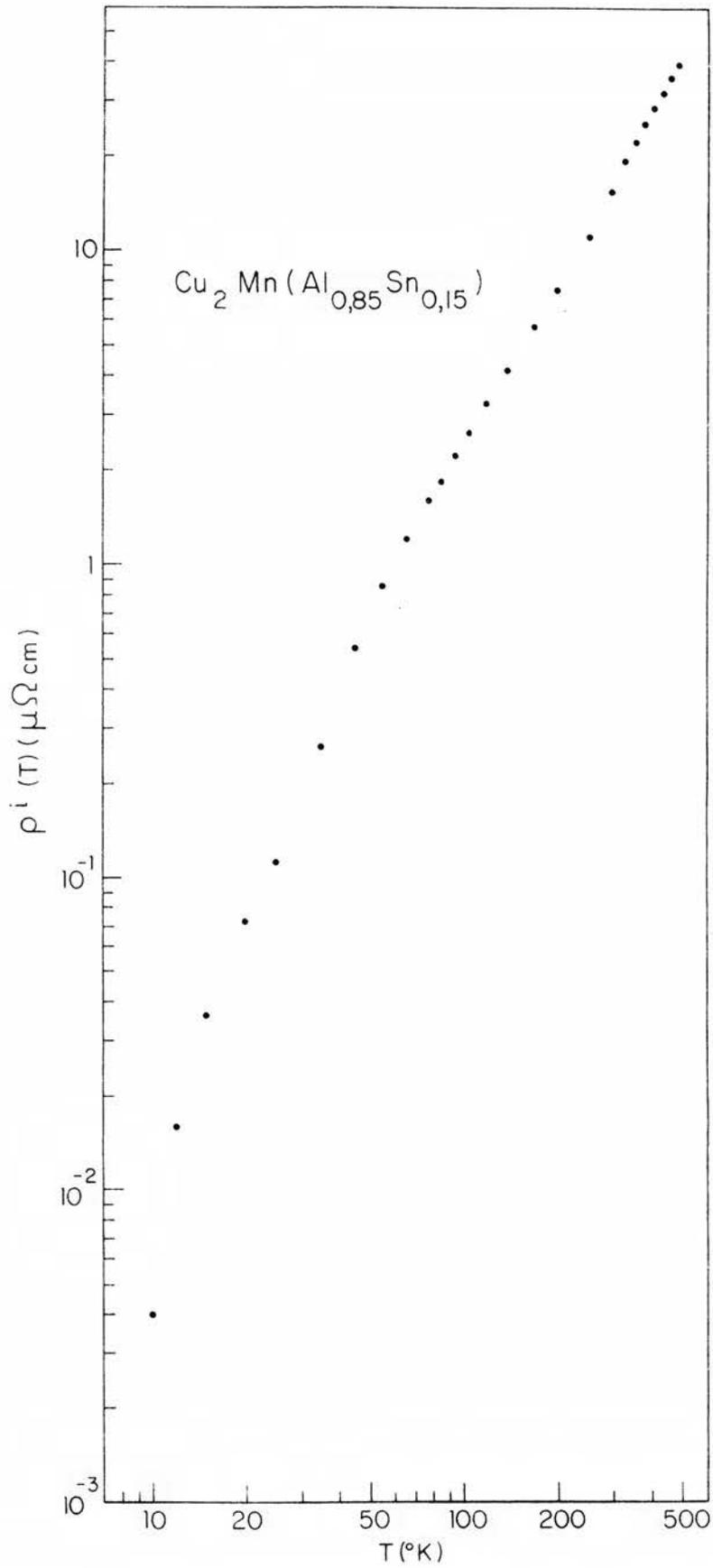


Figura V.10 - Resistividade ideal para a liga $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$.

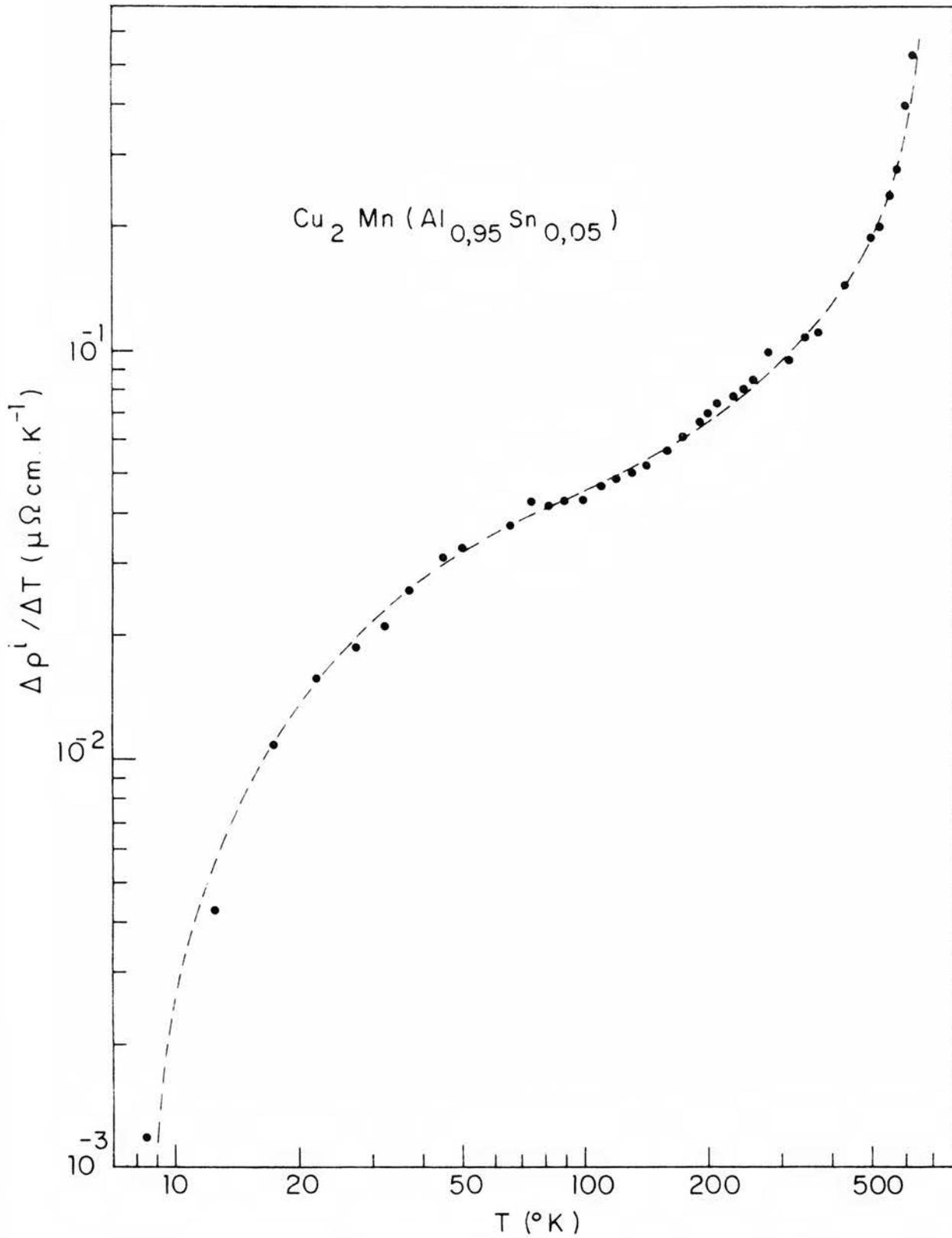


Figura V.11 - Derivada da resistividade, $\Delta \rho^i / \Delta T$, para $\text{Cu}_2\text{Mn} (\text{Al}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$.

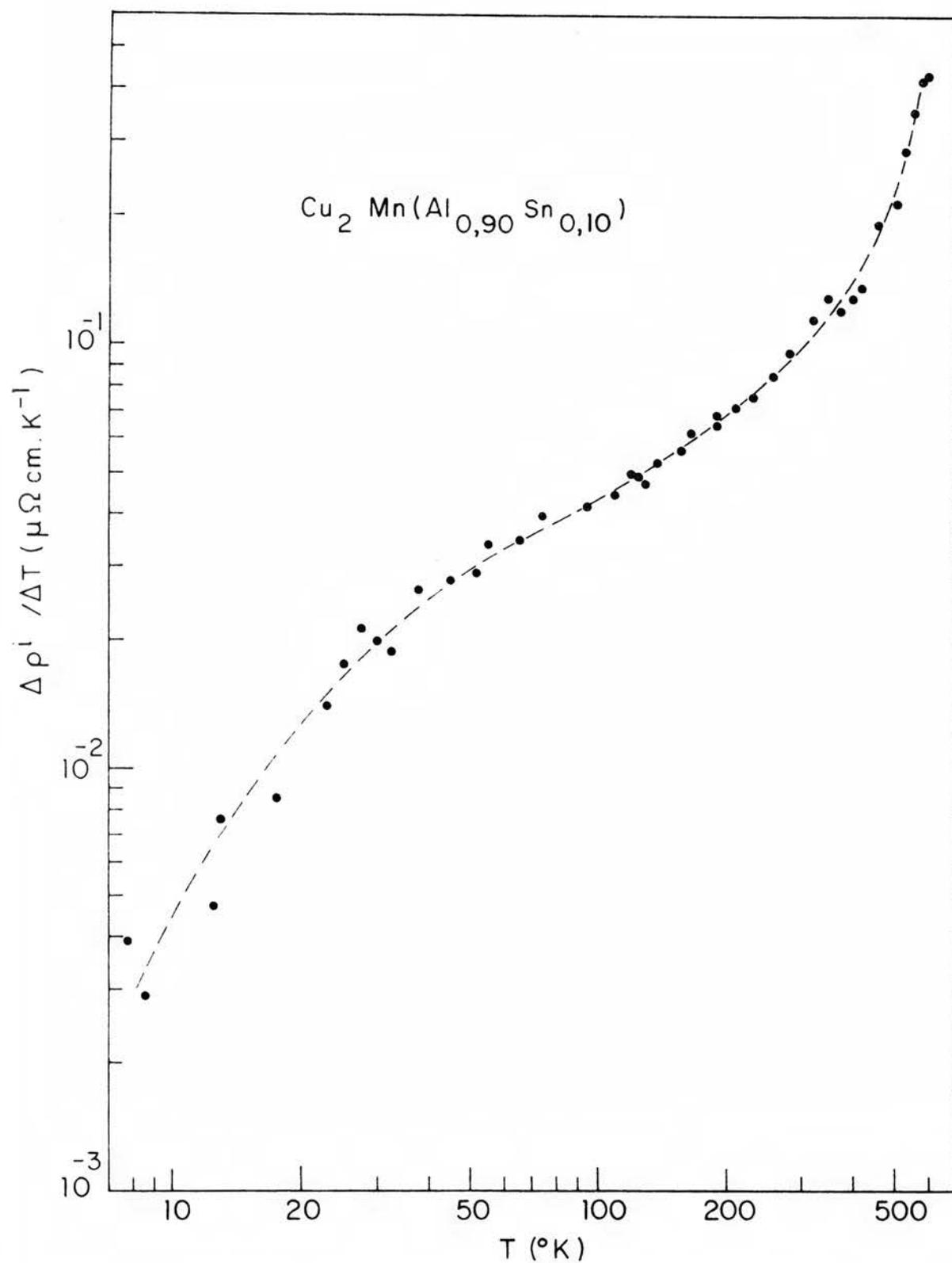


Figura V.12 - Derivada da resistividade, $\Delta \rho^i / \Delta T$, para $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$.

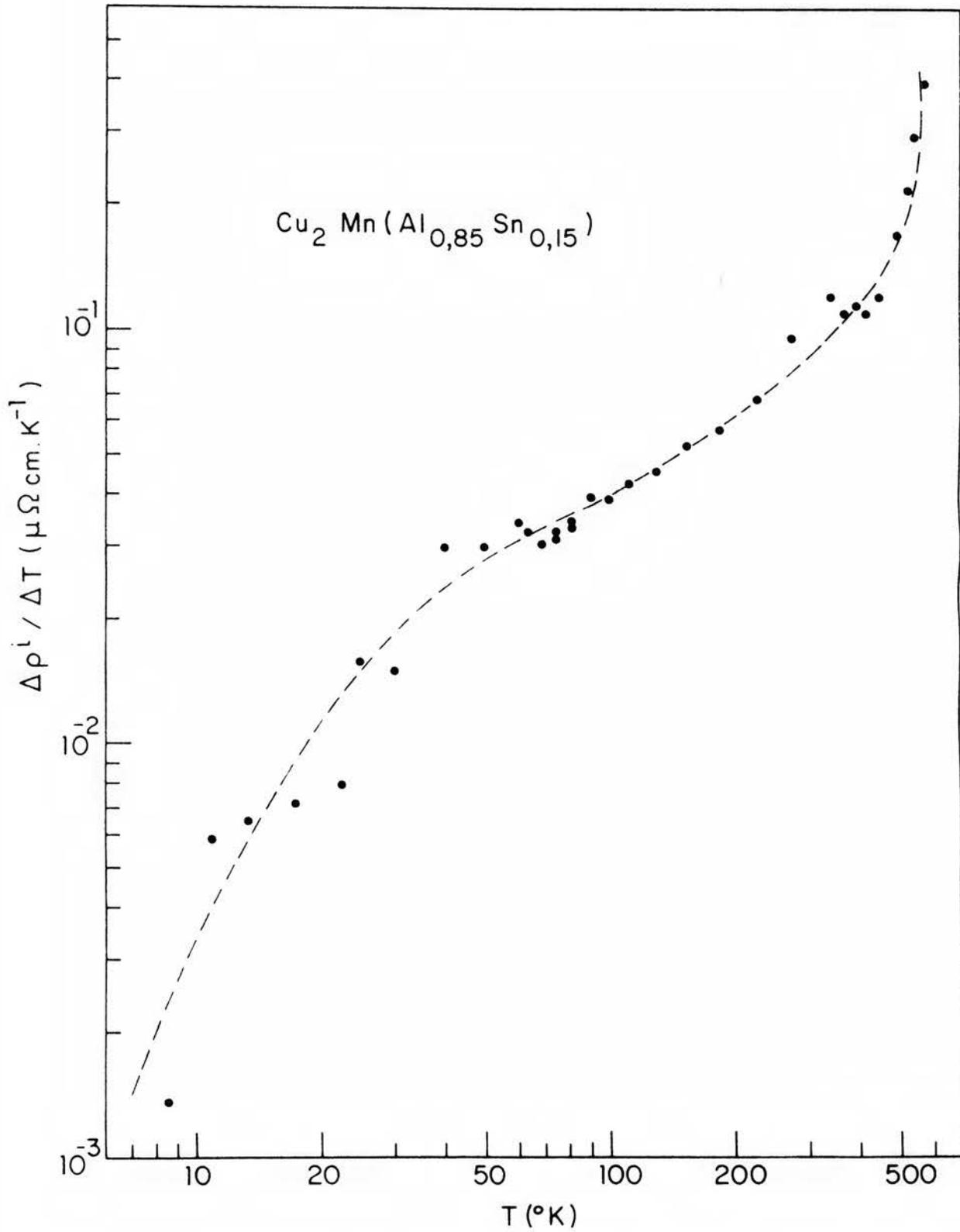


Figura V.13 - Derivada da resistividade, $\Delta \rho^i / \Delta T$, para $\text{Cu}_2\text{Mn} (\text{Al}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$.

Como no caso da liga Cu_2MnAl (Figura V.2), podemos observar nas Figuras V.11 e V.12, para as ligas $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$ e $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$, respectivamente, que as curvas $\Delta\rho^i/\Delta T$ apresentam, na faixa intermediária de temperaturas, uma mudança pronunciada, porém suave, na funcionalidade de $\rho^i(T)$ e, ainda, um aumento mais rápido de ρ^i com a temperatura a cerca de 150°K . Já a curva da Figura V.13, para a liga $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$ não apresenta as mesmas características, o que poderia estar relacionado com as precipitações observadas na análise metalográfica desta liga.

Na região de baixas temperaturas ($T \leq 15^\circ\text{K}$) foi também realizado um ajuste qualitativo, por mínimos quadrados, à função (V.2) para as ligas com $x = 0,05; 0,10$ e $0,15$. Os resultados assim obtidos estão na Tabela V.4, juntamente com aqueles obtidos para $x = 0$. Verifica-se que a dependência aproximada de ρ^i com T^5 é mantida.

Tabela V.4 - Ajuste à função $\rho^i = aT^n$ para $T \leq 15^\circ\text{K}$.

Liga	Cu_2MnAl	$\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$	$\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$	$\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$
n	$5,0 \pm 0,4$	$4,1 \pm 0,9$	$4,6 \pm 0,6$	$3,7 \pm 0,9$

Da mesma forma como para a liga Cu_2MnAl realizamos, para $270^\circ\text{K} < T < 500^\circ\text{K}$, um ajuste à função $\rho^i(T)/T = A+BT$. Na Tabela V.5 apresentamos os resultados assim obtidos, juntamente com aqueles para Cu_2MnAl . Novamente se constata a ocorrência de

uma contribuição linear e uma contribuição quadrática em T , para $\rho^i(T)$, na região $270^\circ\text{K} < T < 500^\circ\text{K}$. Os resultados obtidos através deste ajuste, para $0 < x \leq 0,15$, podem ser melhor visualizados nas Figuras V.14, V.15 e V.16, onde aparecem os gráficos da resistividade ideal dividida pela temperatura absoluta, ρ^i/T , construídos utilizando os coeficientes A e B contidos na Tabela V.5.

Tabela V.5 - Ajuste à função $\rho^i/T = A + BT$ para $270^\circ\text{K} < T < 500^\circ\text{K}$.

LIGA	A ($\mu\Omega \text{ cm.K}^{-1}$)	B ($\mu\Omega \text{ cm.K}^{-2}$)	r^2
Cu_2MnAl	$(1,17 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$	$(1,44 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$	0,998
$\text{Cu}_2\text{Mn (Al}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$	$(2,11 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	$(1,17 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	0,999
$\text{Cu}_2\text{Mn (Al}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$	$(7,38 \pm 0,80) \cdot 10^{-3}$	$(1,63 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$	0,999
$\text{Cu}_2\text{Mn (Al}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$	$(1,02 \pm 0,25) \cdot 10^{-2}$	$(1,36 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	0,988

Na equação (III.46) introduzimos o conceito de desvio da regra de Matthiessen. No estudo de ligas diluídas, esse desvio pode, ainda, ser expresso em termos das resistividades ideais da matriz, ρ_m^i , e da liga com impurezas, ρ_x^i , através da relação [76]

$$\Delta = \rho_x^i - \rho_m^i, \quad (\text{V.12})$$

pois ρ_x^i e ρ_m^i podem ser determinados experimentalmente. Δ , como já vimos, deve ser independente da temperatura no modelo de de-

sordem de spin e deve depender da temperatura no modelo de banda, segundo argumento de Coles [72].

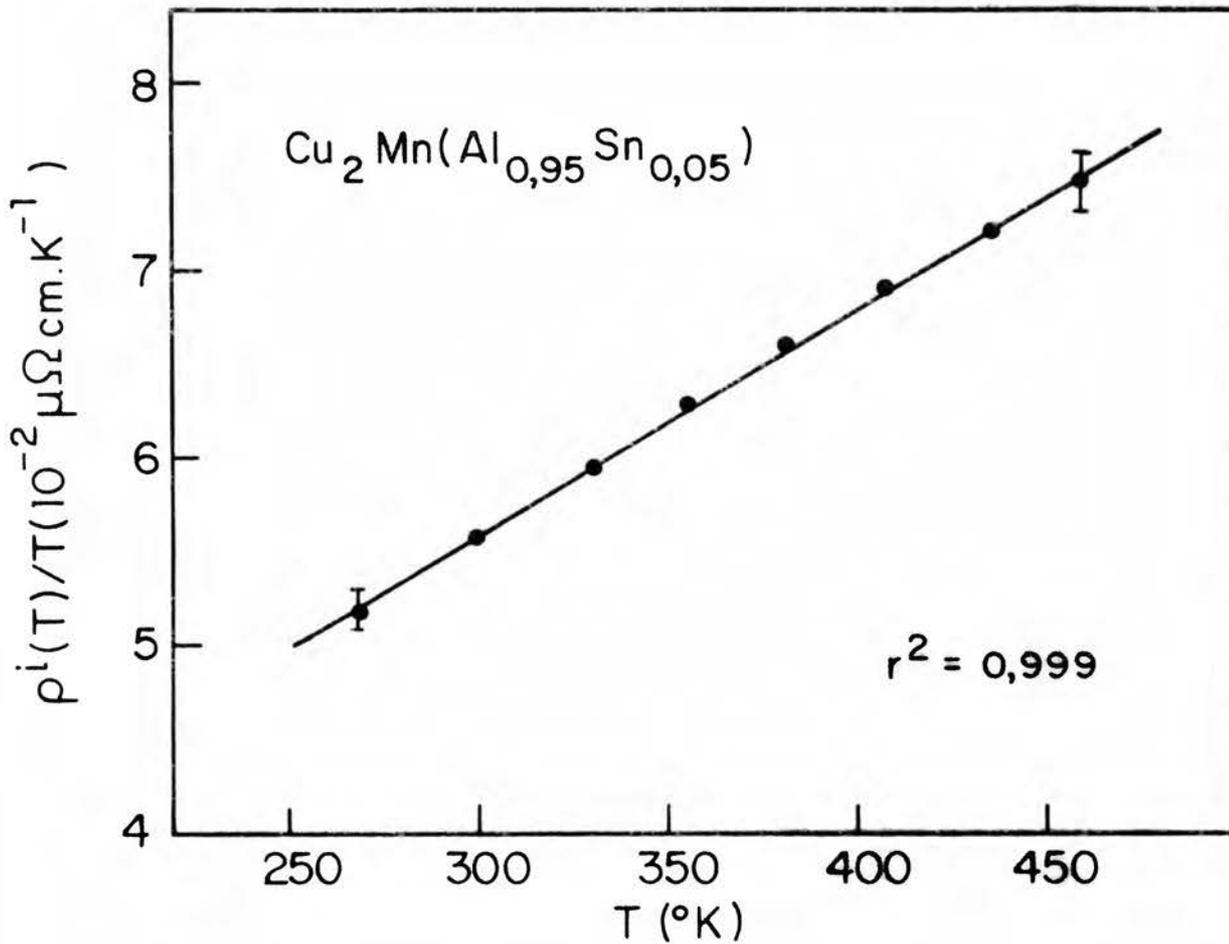


Figura V.14 - Resistividade ideal dividida pela temperatura absoluta, ρ^i/T , para $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$. A linha reta é um ajuste por mínimos quadrados à função $\rho^i/T = 2,11 \cdot 10^{-2} + 1,17 \cdot 10^{-4} T$, ρ^i em $\mu\Omega \text{ cm}$, para $270^\circ\text{K} < T < 500^\circ\text{K}$.

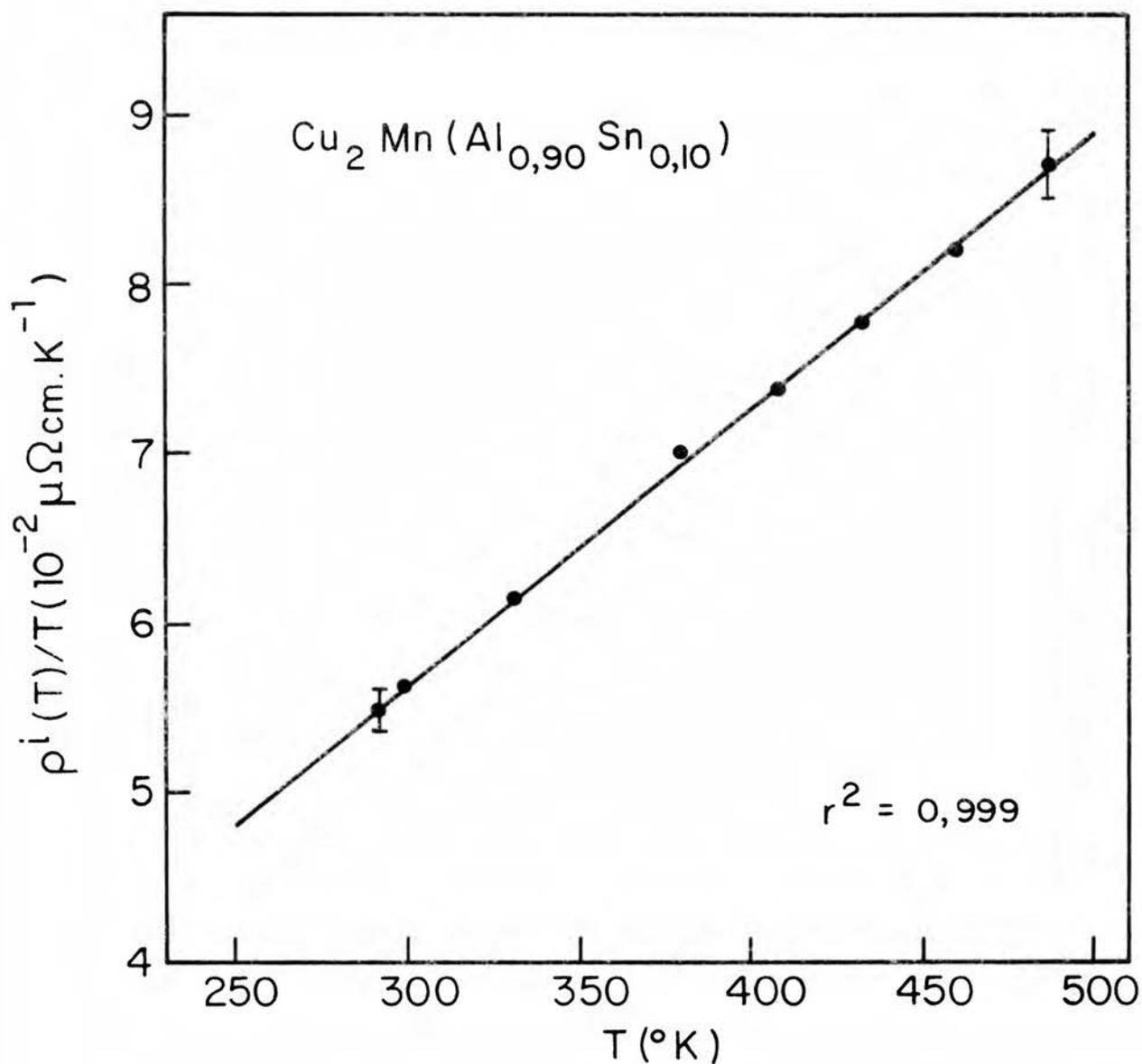


Figura V.15 - Resistividade ideal dividida pela temperatura absoluta, para $\text{Cu}_2\text{Mn} (\text{Al}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$. A linha reta é um ajuste à função $\rho^i/T = 7,38 \cdot 10^{-3} + 1,63 \cdot 10^{-4} T$, para $270^\circ\text{K} < T < 500^\circ\text{K}$.

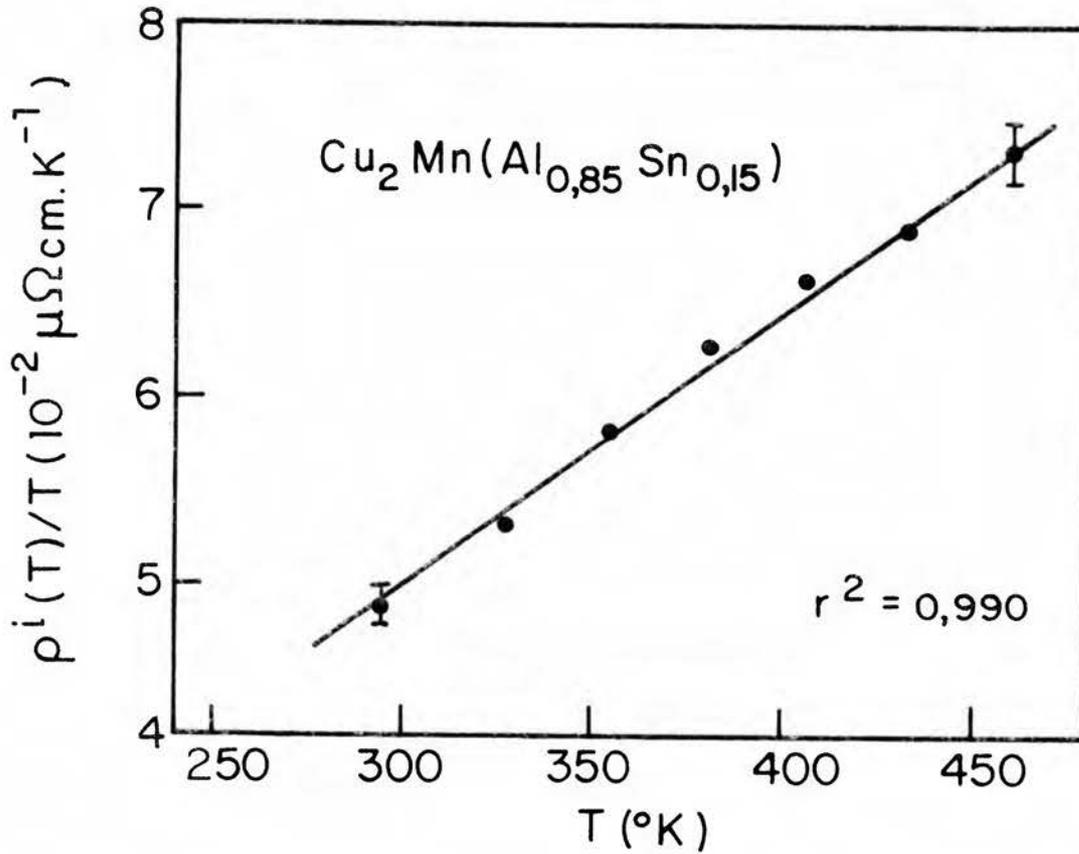


Figura V.16 - Resistividade ideal dividida pela temperatura absoluta, para $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$. A linha reta é um ajuste à função $\rho^i/T = 1,02 \cdot 10^{-2} + 1,36 \cdot 10^{-4} T$, para $270^\circ\text{K} < T < 500^\circ\text{K}$.

Para calcularmos Δ a partir dos dados experimentais, estes dados devem ser postos na mesma situação. Note-se que, em vista dos diferentes valores de T_c , a mesma temperatura não significa, necessariamente, o mesmo estado magnético. Assim, seguindo Schwerer [99], escreveríamos a equação (V.12) na forma

$$\Delta(T/T_c) = \rho_x^i(T/T_c) - \rho_m^i(T/T_c) \quad . \quad (\text{V.13})$$

Os valores para Δ , obtidos utilizando esta equação, são mostrados na Figura V.17. Δ é aproximadamente zero em todo intervalo de temperaturas para as ligas com $x = 0,05$ e $0,10$. A liga com $x = 0,15$ mostra desvios significativos, que não são surpreendentes considerando as precipitações estruturais já referidas anteriormente. Essa liga, provavelmente, não é mais uma liga diluída.

Assim, a liga $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)$ diluída se comporta resistivamente obedecendo à Regra de Matthiessen. Esse resultado é interessante, uma vez que a matriz Cu_2MnAl é uma liga ternária com ordem superestrutural. O resultado zero para Δ , em intervalo amplo de temperaturas, favorece o modelo de desordem de spin para a resistividade elétrica nesta liga de Heusler.

Esses fatos, reunidos com os resultados obtidos aplicando-se o modelo de Kasuya e os cálculos de Ishida, vêm reforçar a aplicabilidade do modelo de desordem de spin à liga de Heusler Cu_2MnAl .

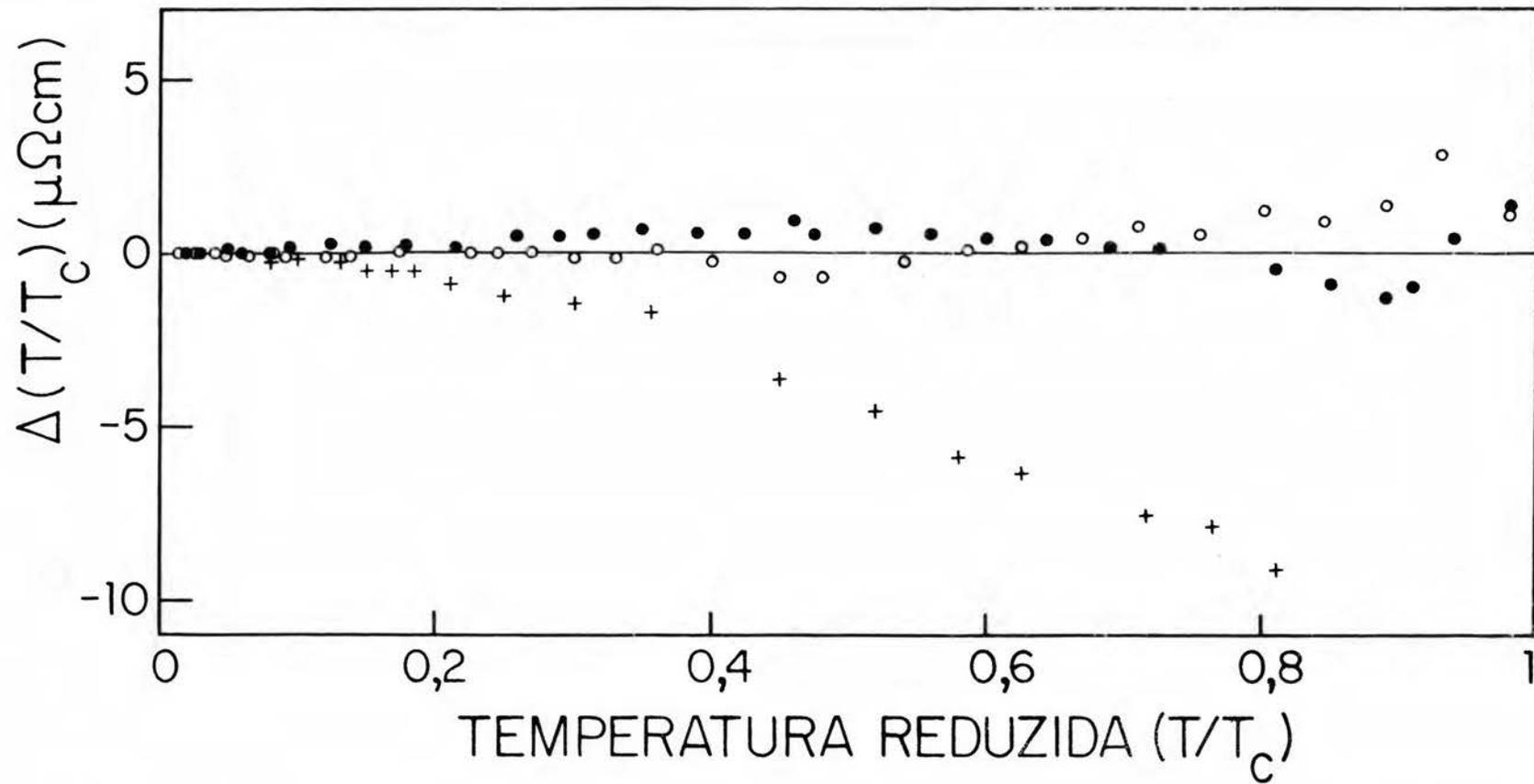


Figura V.17 - Diferenças das resistividades ideais normalizadas em T_c , $\Delta(T/T_c) = \rho_x^i(T/T_c) - \rho_m^i(T/T_c)$, para as ligas $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)$, com $x = 0,05$ (●), $0,10$ (○) e $0,15$ (+).

V.2 - Ligas de Níquel

Uma discussão mais detalhada dos resultados das análises por difração de raios-X, metalográfica e termodiferencial são parte integrante de trabalho realizado por Ogiba [80]. Neste mesmo trabalho são, ainda, discutidos os resultados das medidas da resistividade elétrica para $T > 300^{\circ}\text{K}$, bem como a determinação das temperaturas críticas de transição magnética (T_c) através de medidas da magnetização em função da temperatura (Tabela V.6).

Tabela V.6 - Temperaturas críticas (T_c) das ligas Ni_2MnX , obtidas a partir das medidas de magnetização residual em função da temperatura, bem como através das medidas de $\rho(T)$ [80].

Liga	T_c ($^{\circ}\text{K}$)	
	Magnetometria	Resistividade
Ni_2MnIn	308 ± 2	307 ± 2
Ni_2MnSn	342 ± 2	343 ± 2
Ni_2MnSb	340 ± 4	338 ± 6

Na Tabela V.7 apresentamos os valores para as resistividades residuais (ρ_0) para as ligas Ni_2MnIn , Ni_2MnSn e Ni_2MnSb , evidenciando-se claramente que os resultados obtidos com as amostras submetidas ao tratamento térmico alternativo ($T_R = 800^{\circ}\text{C}$) são piores, embora para a liga Ni_2MnSb praticamente não haja al

teração. Os altos valores obtidos para esta liga, provavelmente, estão relacionados com a presença de precipitações de fase, de feitos e tensionamentos nas amostras.

Tabela V.7 - Resistividades residuais das amostras das ligas Ni_2MnX .

Liga	ρ_0 ($\mu\Omega$ cm)	
	T_R (Tab. IV.2)	$T_R = 800^\circ C$
Ni_2MnIn	$9,294 \pm 0,004$	$13,761 \pm 0,020$
Ni_2MnSn	$7,172 \pm 0,007$	$10,284 \pm 0,007$
Ni_2MnSb	$62,968 \pm 0,010$	$61,581 \pm 0,020$

As curvas obtidas para as resistividades ideais das amostras, considerando válida a regra de Matthiessen, são as que aparecem nas Figuras V.18, V.19 e V.20. Estas curvas referem-se às amostras cujos tratamentos térmicos foram os constantes da Tabela IV.2.

Com o objetivo de determinar a dependência de $\rho^i(T)$ com a temperatura, para $T < 15^\circ K$, foram realizados ajustes por mínimos quadrados à função (V.2), isto é

$$\rho^i = a T^n .$$

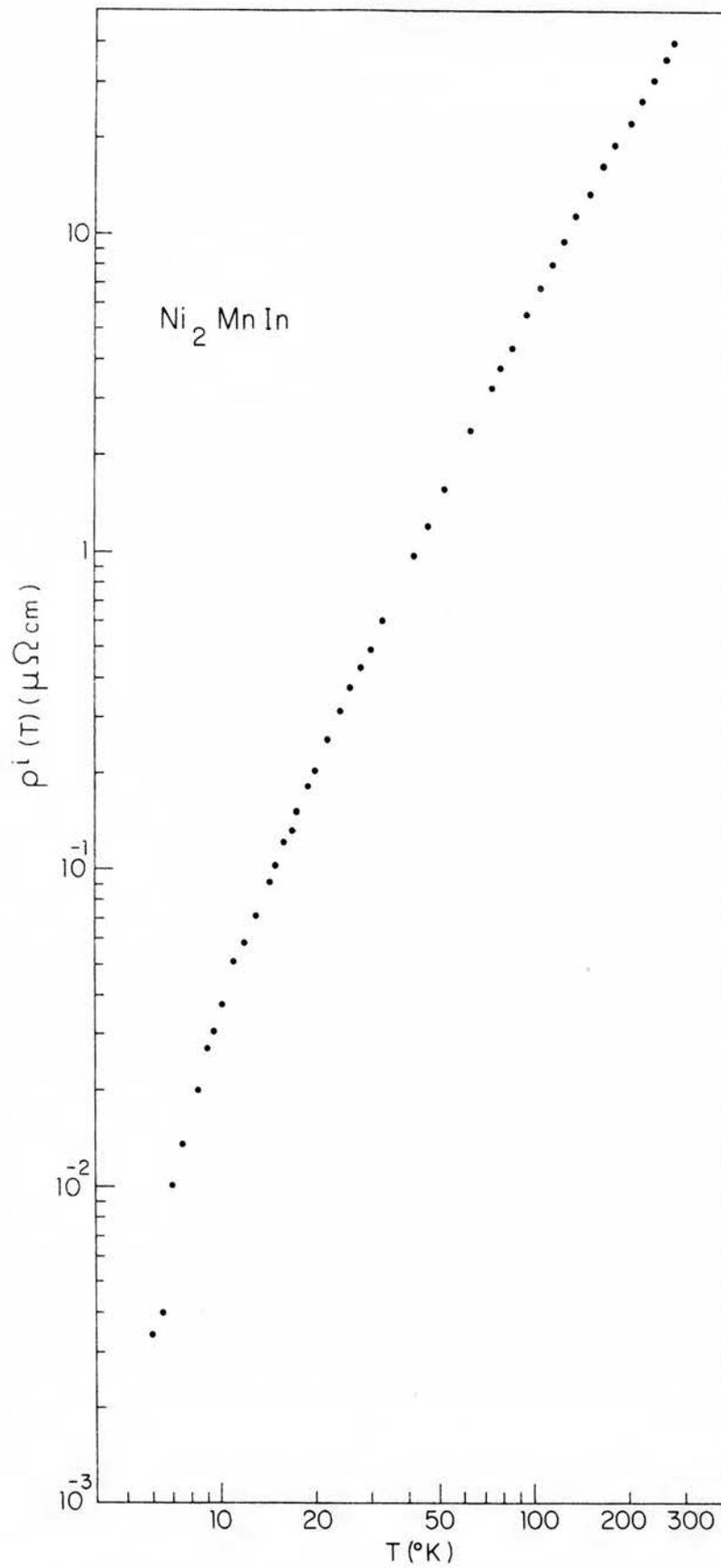


Figura V.18 - Ni_2MnIn - resistividade ideal $\rho^i(T)$, para $4,2^{\circ}\text{K} < T < 300^{\circ}\text{K}$.

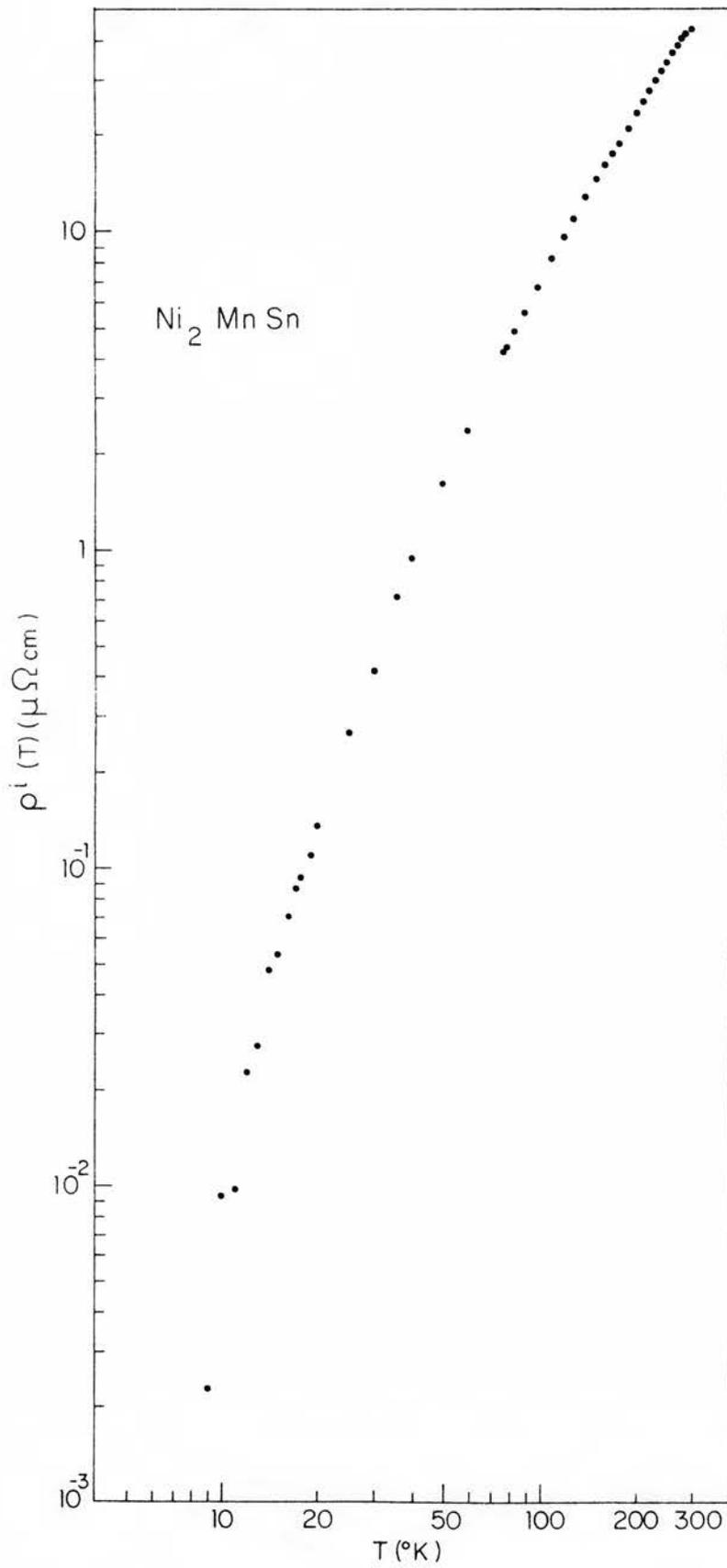


Figura V.19 - Ni_2MnSn - resistividade ideal $\rho^i(T)$, para $4,2^{\circ}\text{K} < T < 300^{\circ}\text{K}$.

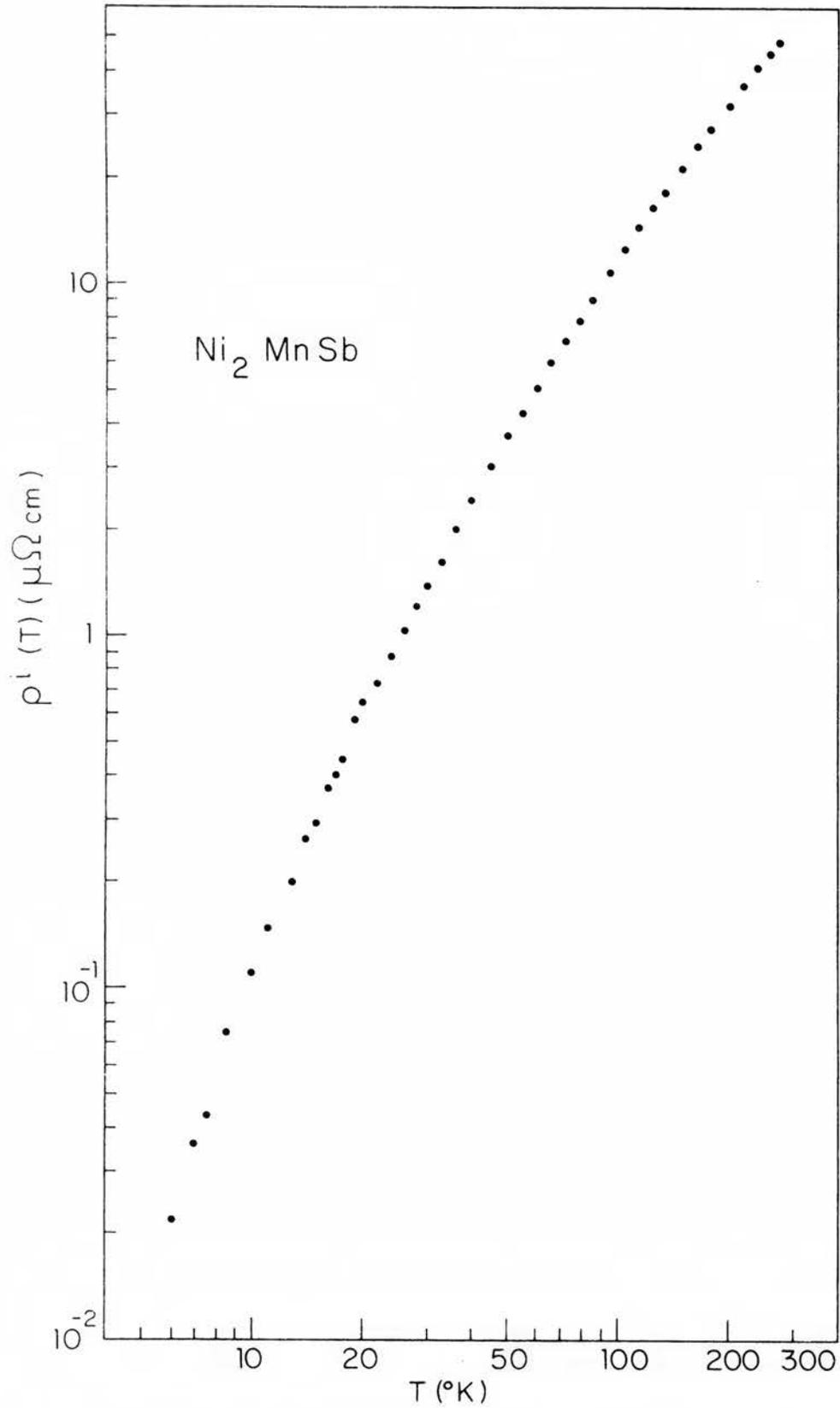


Figura V.20 - Ni_2MnSb - resistividade ideal $\rho^i(T)$, para $4,2^{\circ}\text{K} < T < 300^{\circ}\text{K}$.

Os resultados para estes ajustes são os que aparecem nas Tabelas V.8 e V.9. O valor obtido para n na liga Ni_2MnSn concorda com aqueles já obtidos para Cu_2MnAl e Cu_2NiSn [88], porém os valores para Ni_2MnIn e Ni_2MnSb são menores.

Tabela V.8 - Resultados dos ajustes dos pontos experimentais à função $\rho^i = a T^n$ nas ligas Ni_2MnX , para $T < 15^{\circ}K$, quando submetidas ao tratamento térmico da Tabela IV.2.

Liga	a ($\mu\Omega \text{ cm.K}^{-n}$)	n	r^2
Ni_2MnIn	$1,73 \times 10^{-5}$	$3,31 \pm 0,01$	0,99
Ni_2MnSn	$1,11 \times 10^{-7}$	$4,87 \pm 0,58$	0,97
Ni_2MnSb	$7,49 \times 10^{-5}$	$3,18 \pm 0,11$	1,00

Tabela V.9 - Resultados dos ajustes à função $\rho^i = a T^n$, para $T < 15^{\circ}K$, quando a temperatura de recozimento das amostras foi de $800^{\circ}C$.

Liga	a ($\mu\Omega \text{ cm.K}^{-n}$)	n	r^2
Ni_2MnIn	$1,03 \times 10^{-4}$	$2,69 \pm 0,06$	0,99
Ni_2MnSn	$1,04 \times 10^{-7}$	$4,94 \pm 0,51$	0,97
Ni_2MnSb	$1,48 \times 10^{-5}$	$3,65 \pm 0,11$	0,98

Tendo em vista ainda o mesmo objetivo, foram analisadas as curvas $\rho^i(T)/T$ para amostras das três ligas. Como resultado desta inspeção verificou-se que as três ligas apresentam,

a partir de 150°K, comportamentos lineares com a temperatura (Figura V.21).

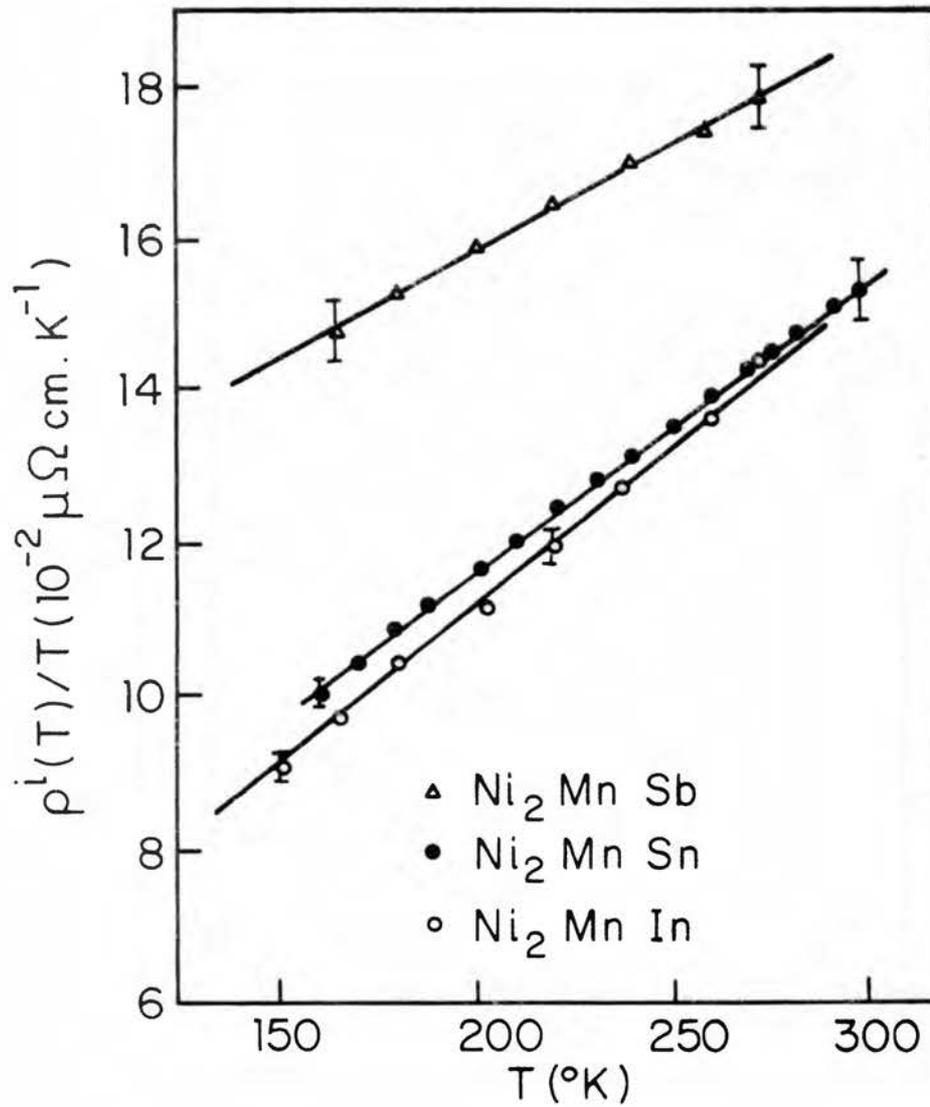


Figura V.21 - Gráficos da função $\rho^i(T)/T$ versus T , obtidos para as ligas Ni_2MnX , entre 150 e 300°K.

Através de um ajuste, por mínimos quadrados, ao polinômio

$$\rho^i = AT + BT^2 \quad ,$$

foi possível determinar os valores dos coeficientes A e B, constantes nas Tabelas V.10 e V.11.

Tabela V.10 - Valores dos coeficientes A e B para o ajuste do polinômio $\rho^i = AT + BT^2$ aos pontos experimentais, para $150^\circ\text{K} < T < 300^\circ\text{K}$, quando as amostras foram tratadas termicamente de acordo com a Tabela IV.2.

Liga	A ($10^{-2} \mu\Omega \text{ cm.K}^{-1}$)	B ($10^{-4} \mu\Omega \text{ cm.K}^{-2}$)	r^2
Ni ₂ MnIn	2,71 ± 0,31	4,23 ± 0,14	0,99
Ni ₂ MnSn	4,06 ± 0,08	3,81 ± 0,03	1,00
Ni ₂ MnSb	10,40 ± 0,02	2,73 ± 0,09	0,99

Tabela V.11 - Valores dos coeficientes A e B, para $150^\circ\text{K} < T < 300^\circ\text{K}$, para recozimento das amostras a 800°C .

Liga	A ($10^{-2} \mu\Omega \text{ cm.K}^{-1}$)	B ($10^{-4} \mu\Omega \text{ cm.K}^{-2}$)	r^2
Ni ₂ MnIn	2,84 ± 0,12	5,32 ± 0,05	0,99
Ni ₂ MnSn	5,32 ± 0,21	3,49 ± 0,04	1,00
Ni ₂ MnSb	9,31 ± 0,24	2,78 ± 0,11	0,99

Os resultados dos ajustes relativos à Tabela V.10 podem ser melhor visualizados nas Figuras V.22, V.23 e V.24.

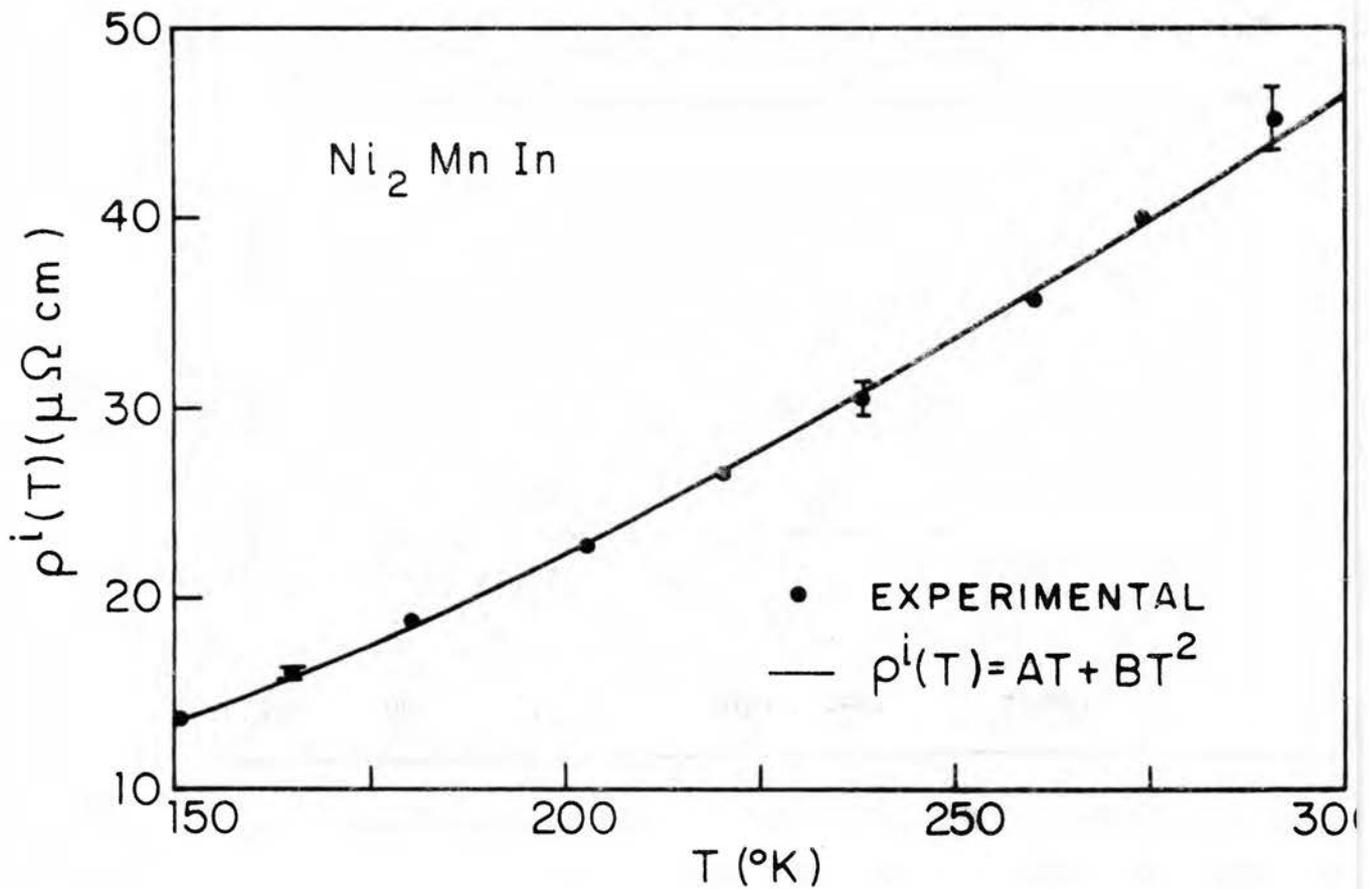


Figura V.22 - Ni_2MnIn -Ajuste do polinômio $\rho^i(T) = 2,71 \cdot 10^{-2} T + 4,23 \cdot 10^{-4} T^2$ aos resultados experimentais, para $150^\circ\text{K} < T < 300^\circ\text{K}$.

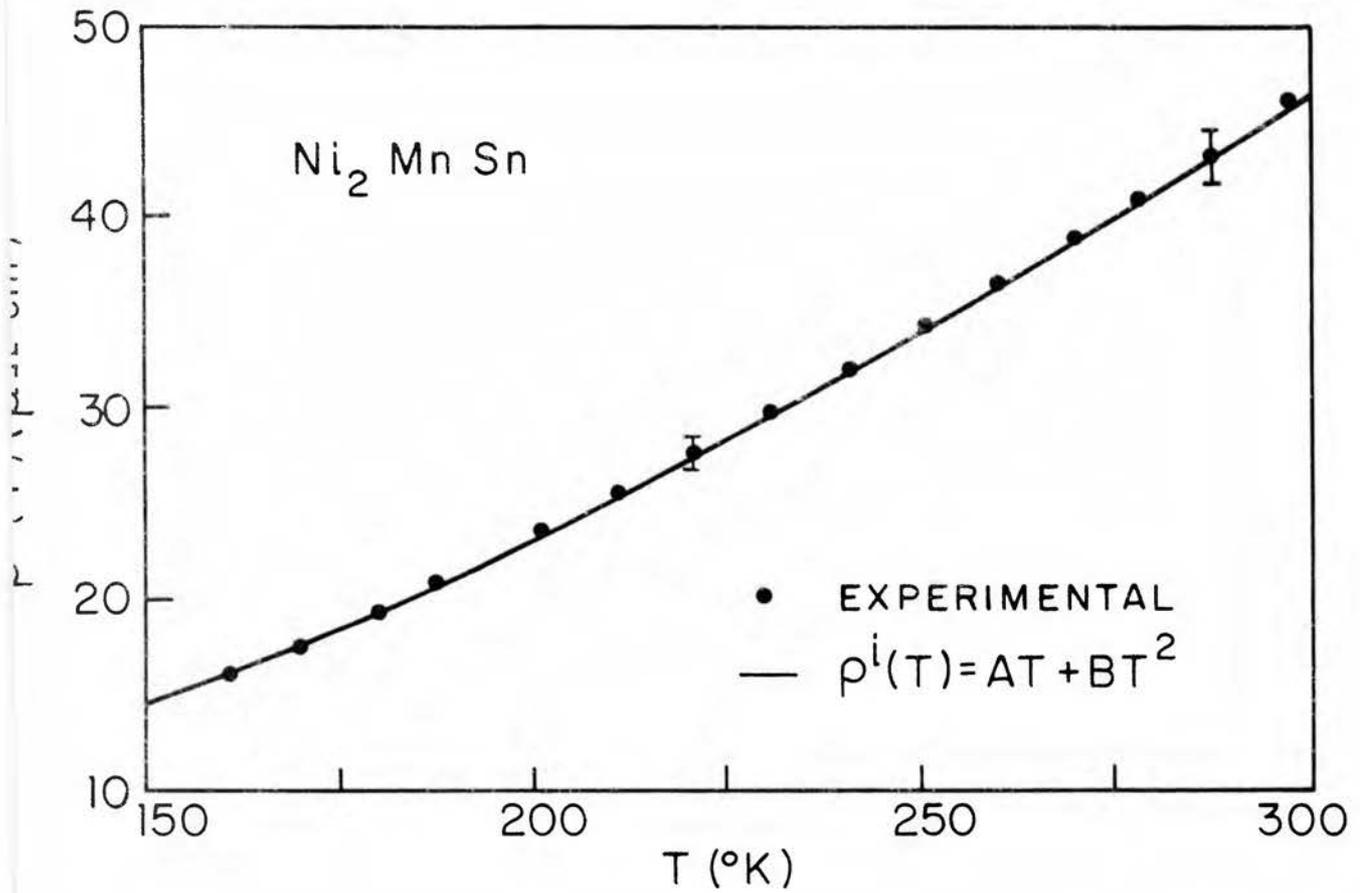


Figura V.23 - Ni₂MnSn-Ajuste do polinômio $\rho^i(T) = 4,06 \cdot 10^{-2} T + 3,81 \cdot 10^{-4} T^2$ aos resultados experimentais, para $150^\circ\text{K} < T < 300^\circ\text{K}$.

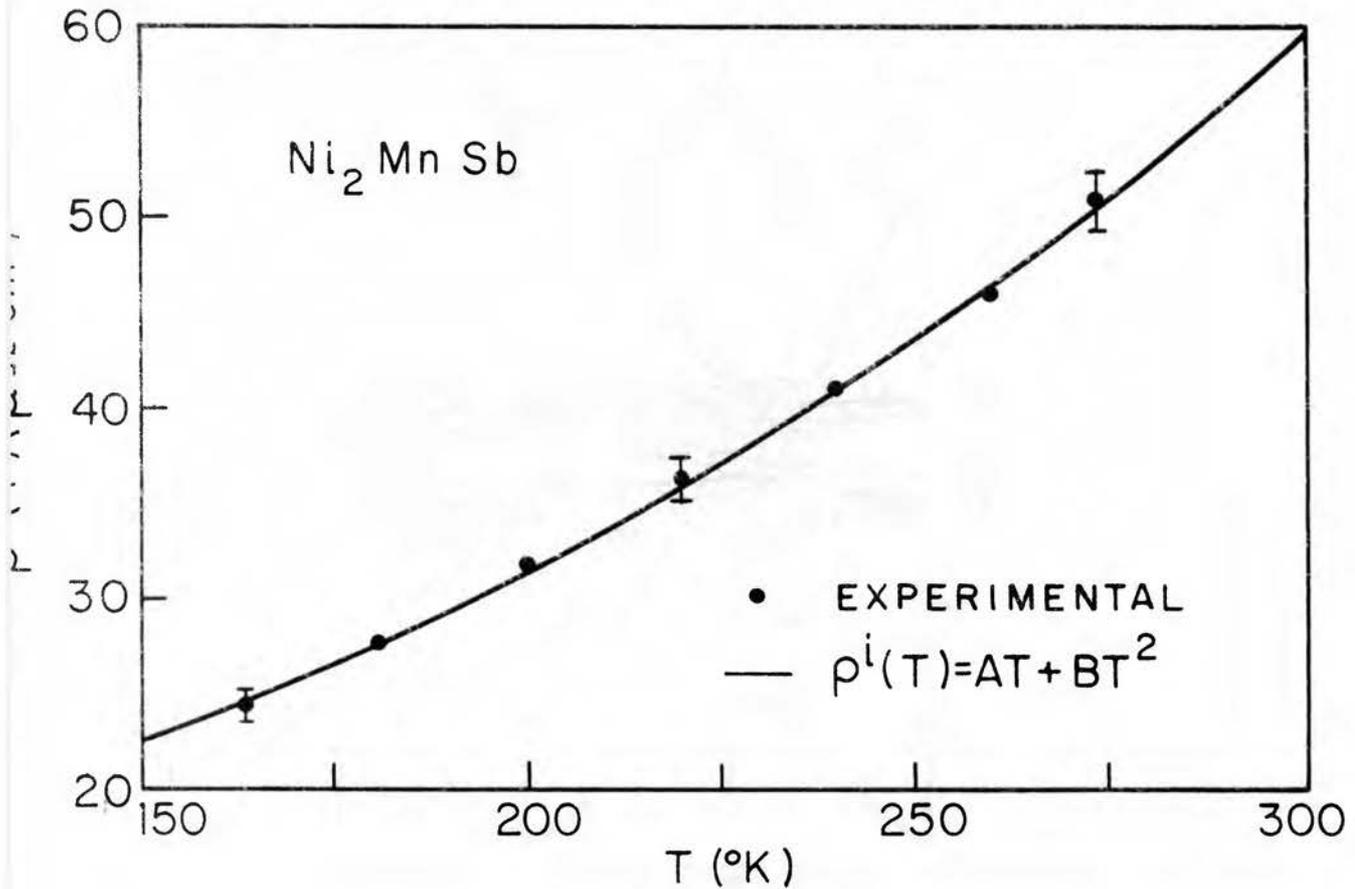


Figura V.24 - Ni_2MnSb -Ajuste do polinômio $\rho^i(T) = 1,04 \cdot 10^{-1} T + 2,73 \cdot 10^{-4} T^2$ aos resultados experimentais, para $150^\circ\text{K} < T < 300^\circ\text{K}$.

A partir dos resultados contidos nas Tabelas V.8, V.9 e V.10, e em vista dos resultados já obtidos para Cu_2MnAl [78] e Cu_2NiSn [88], podemos sugerir que a natureza do processo de espalhamento, para $T < 15^\circ\text{K}$, presente na liga Ni_2MnSn é do tipo elétron-fonon (Bloch-Grüneisen) intrabanda (s-s).

Ishida et alii [101], realizando, recentemente, cálculos da estrutura de bandas de energia para Ni_2MnSn , concluíram que a densidade de estados eletrônicos, ao nível de Fermi, é predominantemente de caráter-s, o que reforça nossa sugestão (Figura V.25).

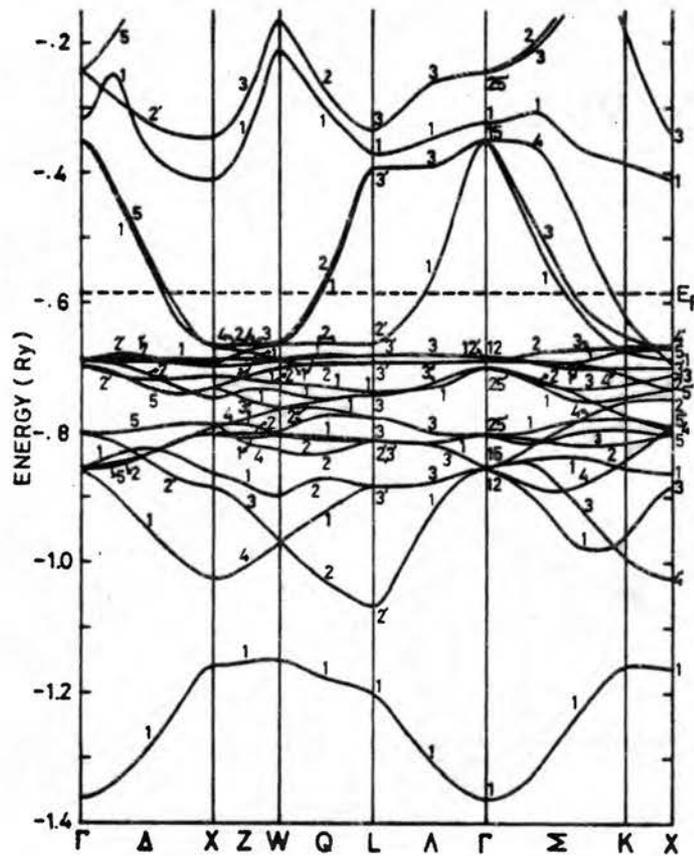


Figura V.25 - Bandas de energia para os spins majoritários na liga Ni_2MnSn . O nível de Fermi é indicado por uma linha horizontal [101].

A não-ocorrência de termo resistivo com T^2 , para $T < 15^\circ\text{K}$, que caracteriza o espalhamento elétron(s)-elétron(d) descrito por Baber [75], onde seria predominante, também favorece a hipótese da existência de banda única(s) nesta liga.

Relativamente aos resultados, obtidos para a liga Ni_2MnSn , na região de $T > 150^\circ\text{K}$, podemos interpretar o termo linear como sendo devido ao espalhamento elétron-fonon, e o qua-

drático como sendo de origem magnética e resultante do espalhamento eletrônico pela desordem dos spins localizados. Ishida et alii, a partir de seus cálculos, também concluíram que as bandas-d nesta liga estão bastante afastadas do nível de Fermi, dando um caráter localizado a seus elétrons. Este fato, vem, mais uma vez, a favor de nossa hipótese.

A validade do modelo de espalhamento eletrônico por desordem de spin, como já vimos, pode ser testada através da comparação dos resultados previstos pelo modelo de Kasuya (III.41) com os resultados experimentais correspondentes à contribuição magnética. Esta verificação foi efetivada utilizando-se os dados de magnetização (σ) para Ni_2MnSn , disponíveis na literatura [102]. Na Figura V.26 apresentamos os valores para a resistividade ideal, a contribuição fônica (AT) e a contribuição magnética (BT^2) nesta liga.

A previsão de Kasuya para a resistividade de origem magnética é vista na Figura V.27. O maior desvio entre o termo quadrático e a previsão de Kasuya é da ordem de 10% em 300°K . De um modo geral, a concordância é bastante boa, o que reforça ainda mais a hipótese de ocorrência de espalhamento eletrônico por desordem de spin, nesta liga.

As ligas Ni_2MnIn e Ni_2MnSb , na região de $T < 15^\circ\text{K}$, apresentam resistividade ideal com funcionalidade T^n , sendo $n \approx 3$. Esta funcionalidade já havia sido prevista, através de cálculos realizados por Wilson (equação III.5), quando da ocorrência de mecanismo de espalhamento elétron-fonon interbandas (s-d), em baixas temperaturas.

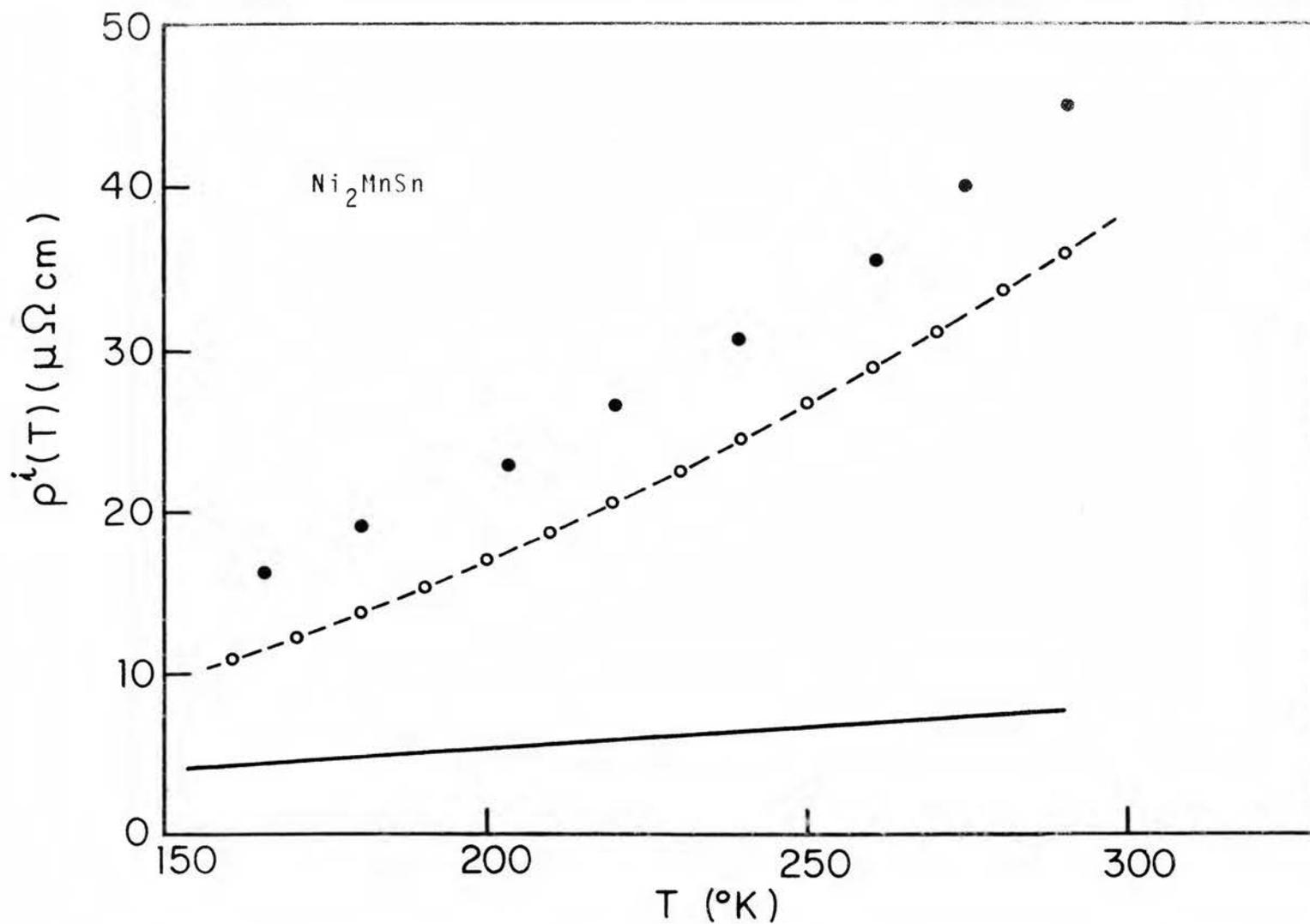


Figura V.26 - Resistividade magnética (-o-) em Ni_2MnSn , obtida por subtração do termo linear elétron-fonon (-) dos valores experimentais da resistividade ideal (●).

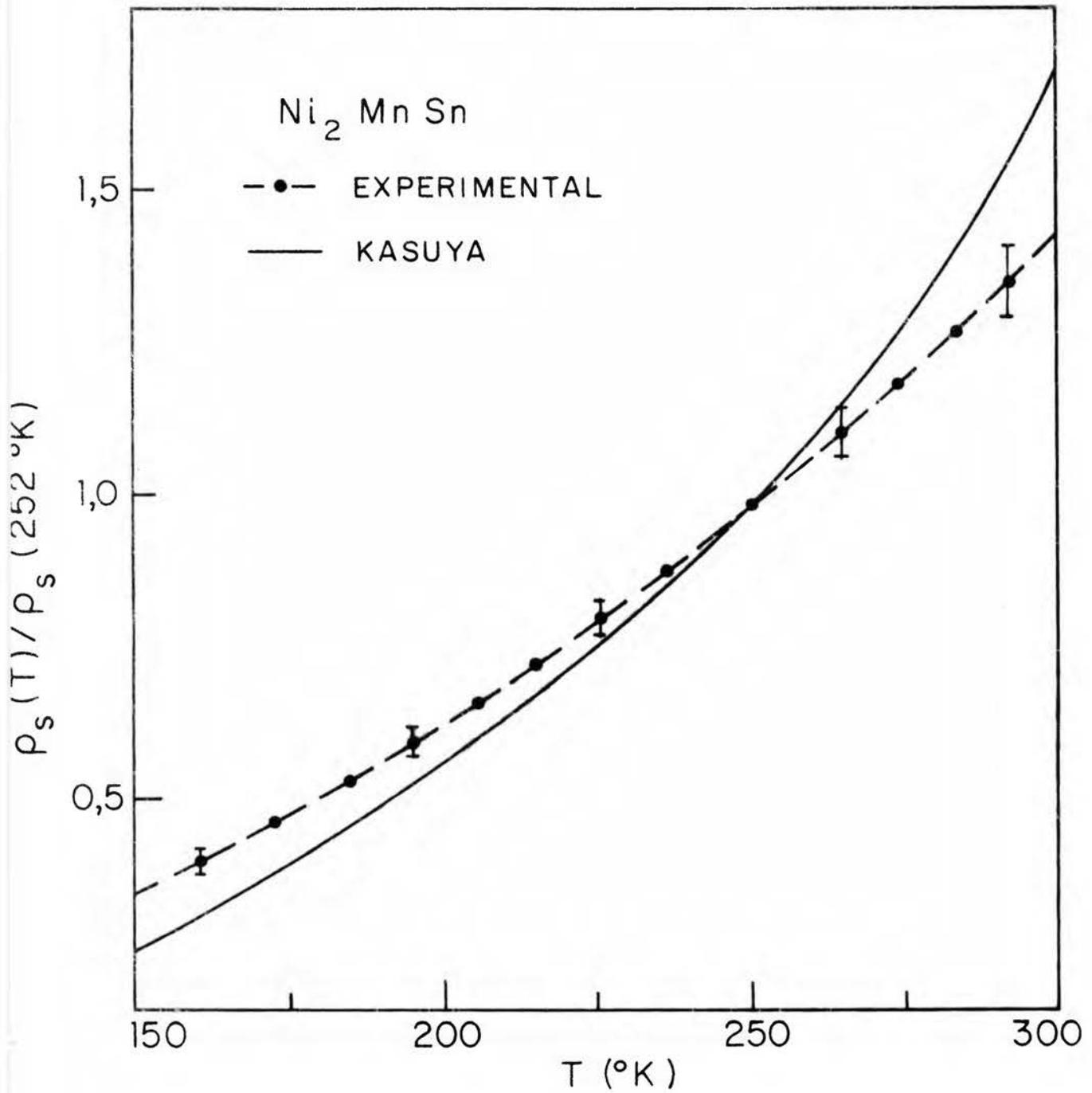


Figura V.27 - Comparação da resistividade magnética normalizada (---) com a curva de Kasuya (-).

Verifica-se, também, que estas duas ligas apresentam um comportamento resistivo bastante distinto daquele de Ni_2MnSn e semelhante ao que ocorre em Pd_2MnSn , conforme foi relatado recentemente por Schreiner et alii [100].

Sugere-se, portanto, em vista desses fatos, que o espalhamento eletrônico, nesta região de temperaturas, nas ligas Ni_2MnIn e Ni_2MnSb seja do tipo elétron-fonon interbandas (s-d).

Como já relatamos no Capítulo III, na região de baixas temperaturas pode, ainda, haver a ocorrência de mecanismo de espalhamento elétron-magnon, conforme previsão de Kasuya [66] e Mannari [67], que resulta em funcionalidade T^2 , porém de baixa intensidade quando comparado com aquele da interação interbanda (s-d), via fonon.

Relativamente aos resultados obtidos para estas duas ligas, para $T > 150^\circ\text{K}$, podemos apenas sugerir que o termo linear seja devido a processo de espalhamento elétron-fonon. Por outro lado, o termo quadrático em T não seria, necessariamente, devido a espalhamento por desordem de spin, uma vez que os resultados em baixas temperaturas já ensejaram a presença de interações elétron-fonon interbandas (s-d), e que poderiam estar presentes na região de $T > 150^\circ\text{K}$. A não-disponibilidade de dados de magnetização dessas ligas impossibilita decidir a respeito da aplicabilidade do modelo de Kasuya às mesmas, não permitindo opinar mais decisivamente sobre os mecanismos de espalhamento presentes nesta faixa de temperaturas.

Por outro lado, a inexistência de cálculos de estrutura de bandas eletrônicas para estas duas ligas não nos permite decidir mais objetivamente a respeito da correção de nossas hi-

põteses anteriores.

Hã, em vista do que jã foi exposto, necessidade de obtenção de dados por aplicação de outras tãcnicas de medida, tais como calor especõfico e foto-emissividade eletrõnica, que poderiam revelar a contribuiçãõ de elãtrons-d nestas ligas.

CONCLUSÕES

A liga Cu_2MnAl apresenta, na região de baixas temperaturas, uma resistividade ideal do tipo Bloch-Grüneisen, que varia com T^5 , o que não é usual nos ferromagnetos. Entre 270 e 500°K a dependência da resistividade ideal com a temperatura é bastante forte e um ajuste fenomenológico, $AT + BT^2$, pode ser identificado. O termo quadrático, dominante, é atribuído ao espalhamento por desordem de spin, enquanto o linear é interpretado como sendo devido ao espalhamento elétron-fonon. A forte dependência da resistividade com a temperatura mostra a importância do espalhamento magnético nas propriedades de transporte desta liga.

As ligas $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x)$, com Sn diluído, se comportam resistivamente obedecendo à regra de Matthiessen. Este resultado é interessante uma vez que a matriz Cu_2MnAl é uma liga ternária com ordem superestrutural. A nulidade de Δ em um grande intervalo de temperaturas favorece o modelo de desordem de spin para a resistividade elétrica nestas ligas de Heusler. O comportamento comparável da previsão teórica de Kasuya, com a curva experimental para a resistividade magnética da matriz Cu_2MnAl , e a correta ordem de grandeza de J_{sd} , também favorecem esta interpretação.

Assim se pode sugerir que a liga Cu_2MnAl resistivamente se comporta como se os elétrons de condução fossem espalhados apenas intrabanda, por exemplo espalhamento s-s, pela interação dos mesmos com os spins localizados nos átomos de Mn, atra

vês da interação de troca J_{sd} , somada ao espalhamento por fonons. É interessante lembrar, mais uma vez, que os cálculos de estrutura de bandas de Ishida et alii [91], em que a densidade de estados eletrônicos à energia de Fermi não é dominada pelos elétrons-d, estão plenamente de acordo com nossas conclusões.

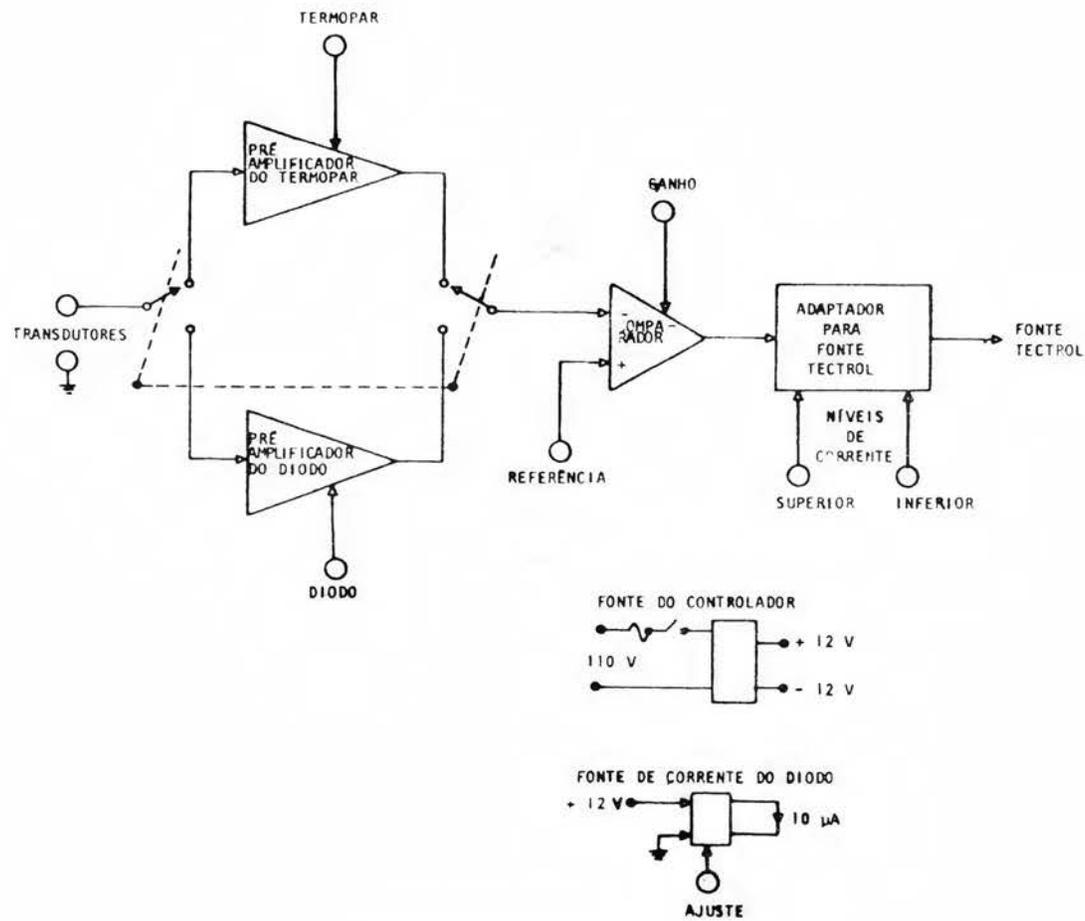
A liga Ni_2MnSn apresenta um comportamento, em tudo, análogo àquele da liga Cu_2MnAl , podendo então se supor a ocorrência de mecanismos de espalhamento análogos aos já identificados nesta.

As ligas Ni_2MnIn e Ni_2MnSb apresentam, na região de baixas temperaturas, uma resistividade ideal que varia aproximadamente com T^3 , que é interpretada como sendo resultante de mecanismo de espalhamento elétron-fonon interbanda (s-d), tipo Wilson. Entre 150° e $300^\circ K$ um ajuste fenomenológico, $AT + BT^2$, identifica a existência de um termo linear e de um termo quadrático. O termo linear é atribuído à interação elétron-fonon, enquanto o termo quadrático pode ser identificado como magnético.

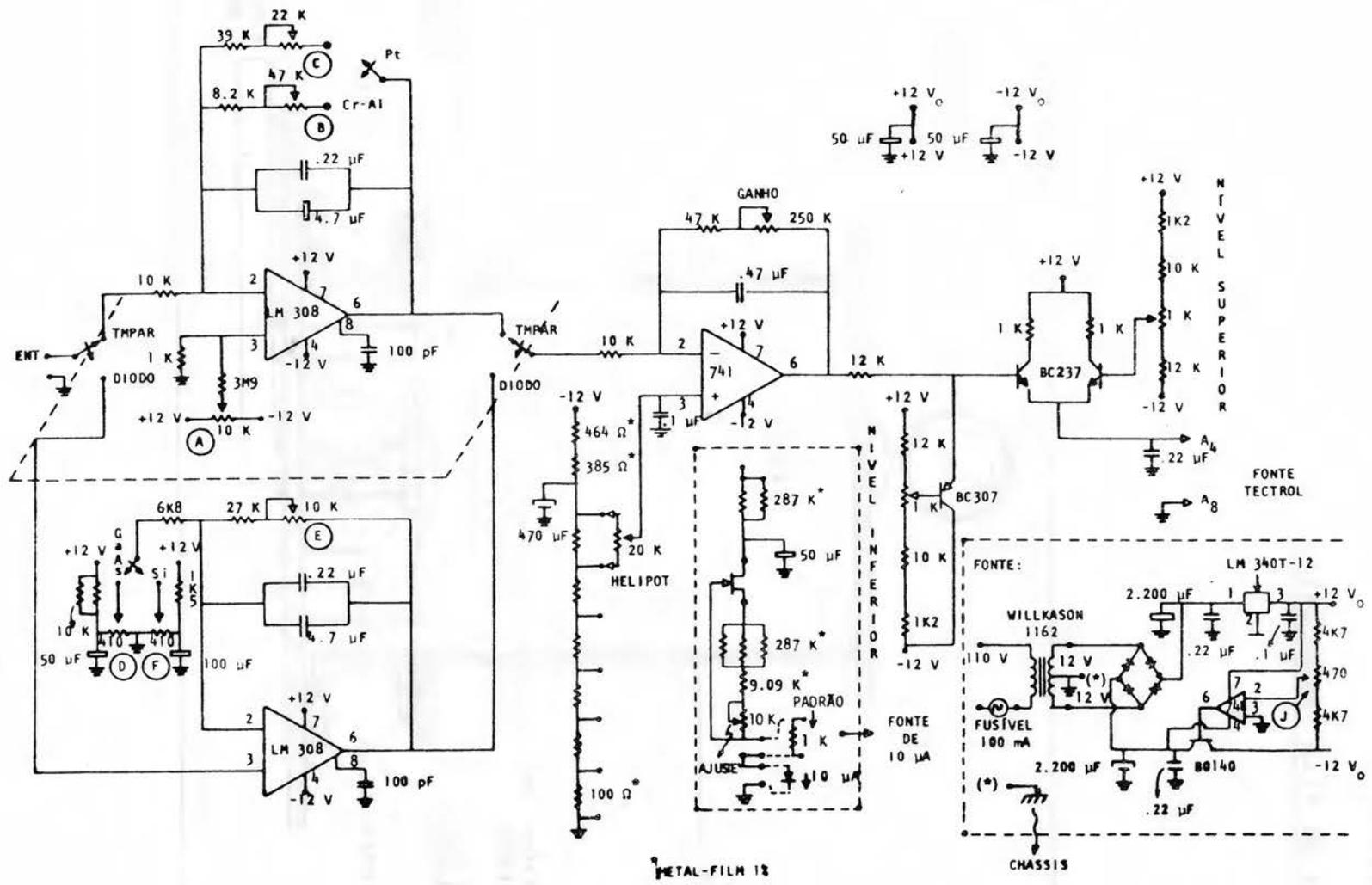
Sugere-se a execução de medidas de calor específico e de foto-emissividade eletrônica, a fim de decidir a respeito da existência de banda-d nestas ligas.

A P E N D I C E S

APÊNDICE A
Controlador de Temperatura

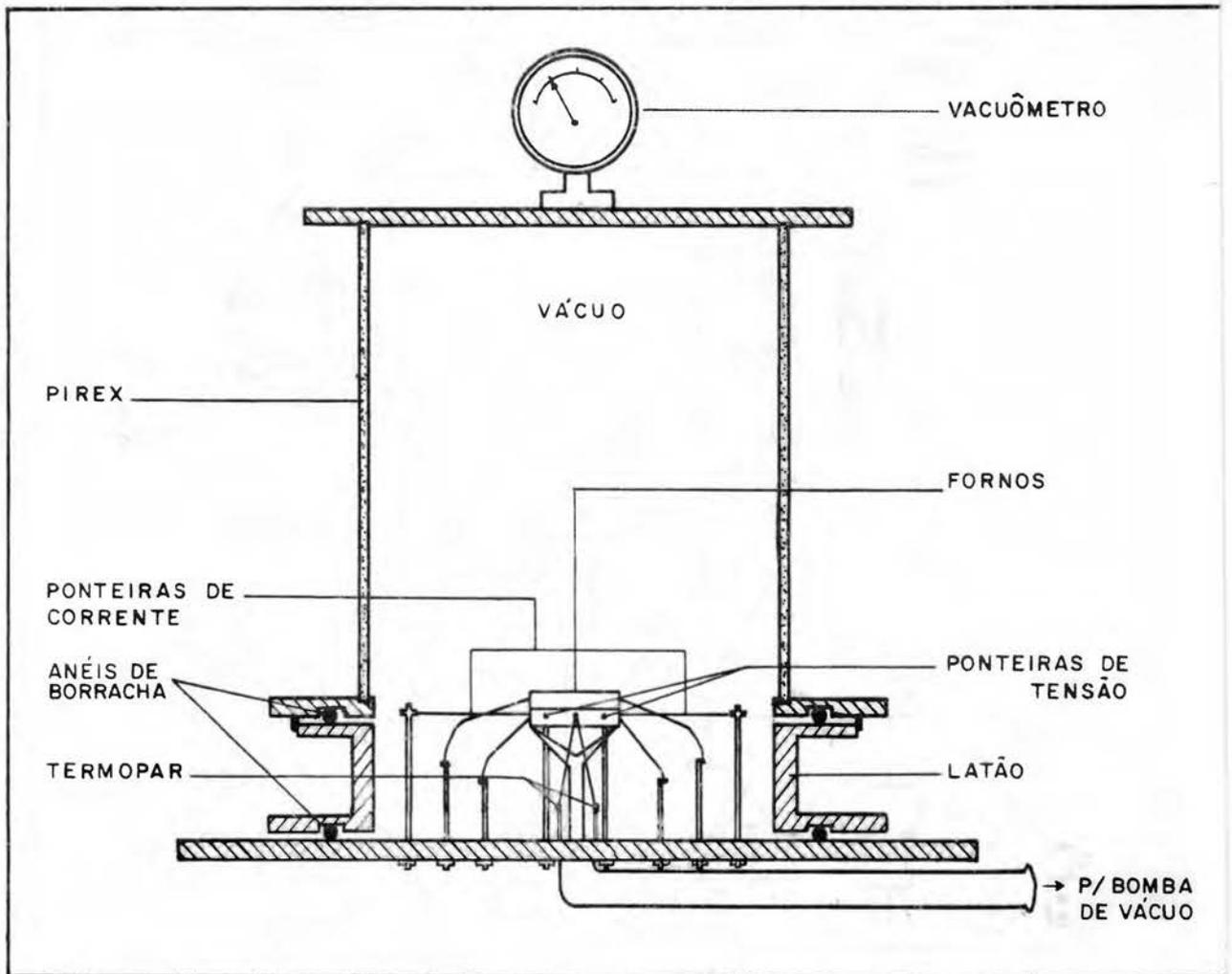


(a) Diagrama em blocos.



(b) Esquema do circuito.

APÊNDICE B

Câmara de Alta Temperatura

APÊNDICE C

Resultados da Difração de Raios-Xa) Cu_2MnAl :

2θ ($^\circ$)	h k l	a_0 (Å)
26,0	111	5,938
30,1	200	5,941
43,0	220	5,952
50,9	311	5,951
53,3	222	5,956
62,3	400	5,963
78,5	422	5,964
78,8	422	5,959
94,0	440	5,958
94,3	440	5,958
109,7	620	5,958
110,0	620	5,962
127,2	444	5,958
127,3	444	5,969
150,5	642	5,960
151,5	642	5,962
$a_0 = (5,962 \pm 0,004) \text{ Å}$		

b) $\text{Cu}_2\text{Mn} (\text{Al}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$

2θ ($^\circ$)	h k l	a_0 (\AA)
26,0	111	5,938
30,0	200	5,959
42,8	220	5,978
50,8	222	5,955
53,2	222	5,974
62,2	400	5,972
70,6	420	5,968
78,4	422	5,978
93,8	440	5,975
109,2	620	5,977
109,5	620	5,980
126,6	444	5,973
127,2	444	5,972
149,4	642	5,976
150,4	642	5,977
$a_0 = (5,976 \pm 0,003) \text{\AA}$		

c) $\text{Cu}_2\text{Mn} (\text{Al}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$

2θ ($^\circ$)	h k l	a_0 (\AA)
25,8	111	5,986
29,9	200	5,977
42,7	220	5,992
50,6	311	5,999
62,0	400	6,002
78,2	422	6,003
93,5	440	5,982
93,7	440	5,987
109,0	620	5,984
109,3	620	5,987
126,1	444	5,989
126,7	444	5,998
148,6	642	5,987
149,4	642	5,990

$a_0 = (5,986 \pm 0,006) \text{\AA}$

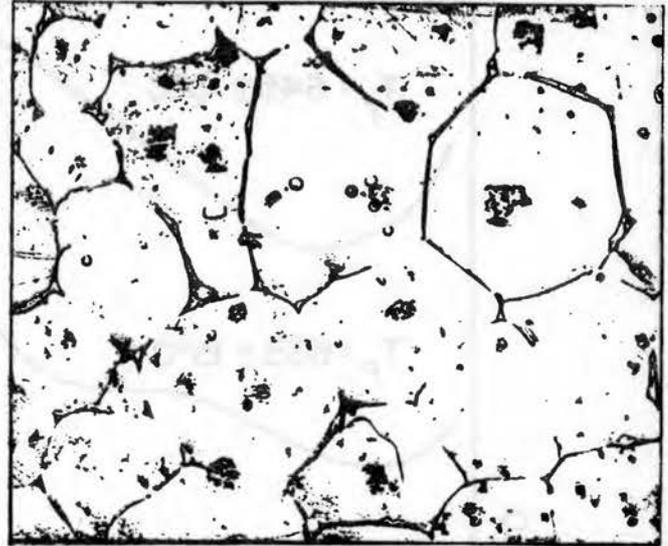
d) $\text{Cu}_2\text{Mn} (\text{Al}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$

2θ ($^\circ$)	h k l	a_0 (\AA)
25,8	111	5,983
29,9	200	5,979
42,6	220	6,004
61,9	400	5,998
78,0	422	6,003
93,2	440	5,997
93,5	440	5,997
108,5	620	6,002
109,0	620	5,998
125,4	444	6,005
125,9	444	6,006
147,3	642	6,006
148,1	642	6,009
$a_0 = (6,003 \pm 0,005) \text{\AA}$		

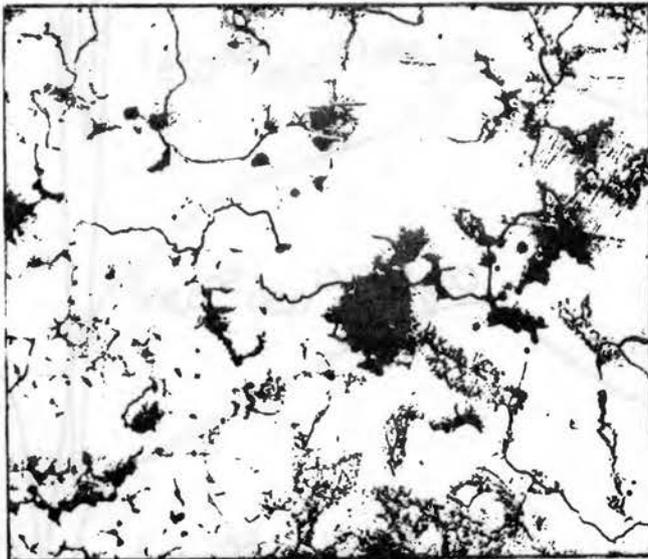
APÊNDICE D

Análise Metalográfica

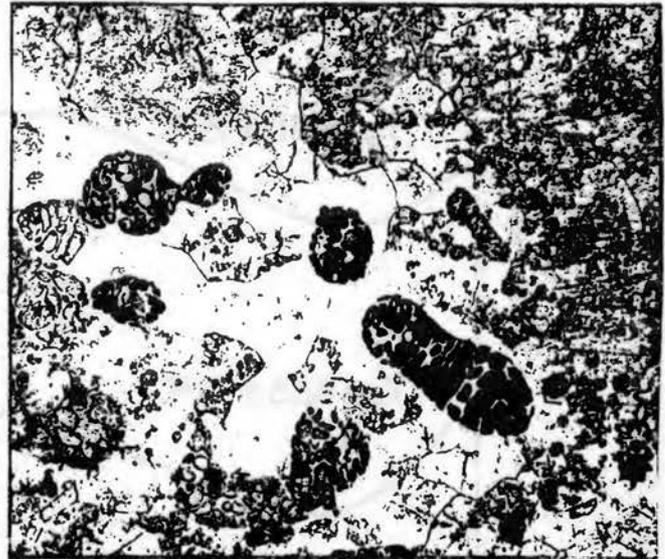
(a)



(b)



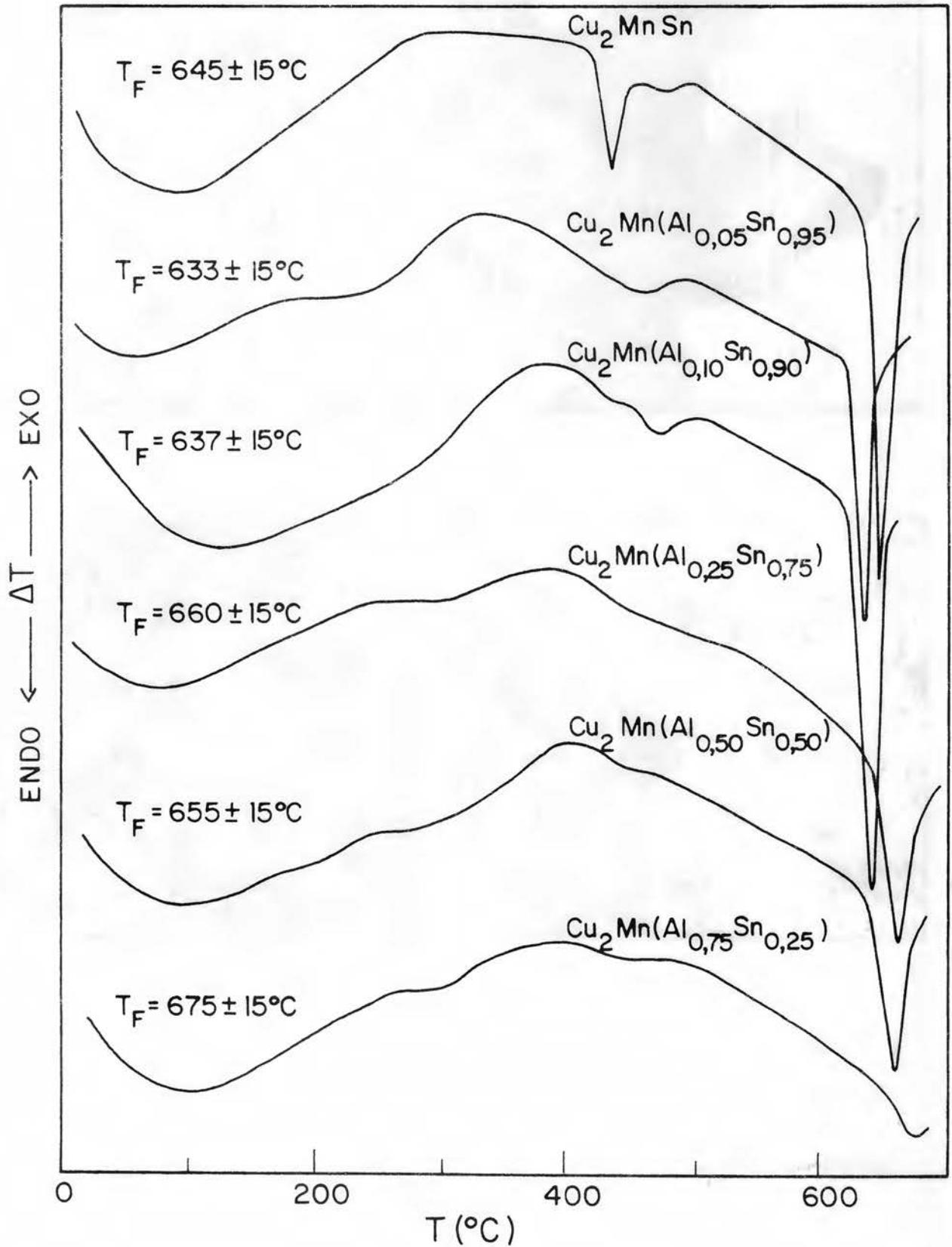
(c)



(d)

Microestruturas das ligas: (a) $\text{Cu}_2\text{Mn} (\text{Al}_{0,95}\text{Sn}_{0,05})$, (b) $\text{Cu}_2\text{Mn} (\text{Al}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})$, (c) $\text{Cu}_2\text{Mn} (\text{Al}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})$, com aumento de 63 X, e (d) $\text{Cu}_2\text{Mn} (\text{Al}_{0,75}\text{Sn}_{0,25})$, com aumento de 100 X.

APÊNDICE E

Curvas ATD

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Heusler, F., Starck, W. e Haupt, E. Verh der Deut. Phys. Gesell. 5, 219 (1903).
2. Ross, A.D. e Gray, R.C. Proc.Roy.Soc.Edin. 31, 85 (1910).
3. Young, J. Phil.Mag. 46, 291 (1923).
4. Persson, E. Naturwiss. 16, 613 (1928).
5. Potter, H.H. Proc.Phys.Soc. 41, 135 (1929).
6. Persson, E. Z.Physik, 57, 115 (1929).
7. Bradley, A.J. e Rodgers, J.W. Proc. R.Soc.London A 144, 340 (1934).
8. Cullity, B.D. Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley, 1967.
9. Webster, P.J. Contemp.Phys. 10, 559 (1969).
10. Bacon, G. Neutron diffraction, Oxford University Press, 1962.
11. Felcher, G.P., Cable, J.W. e Wilkinson, M.K. J.Phys.Chem. Solids, 24, 1663 (1963).
12. Webster, P.J. Notas de Curso, Instituto de Física, UFRGS, 1976.
13. Webster, P.J. J.Phys.Chem.Solids 32, 1221 (1971).
14. White, R.M. Quantum theory of magnetism, McGraw-Hill, 1970.
15. Foner, S. Magnetism - Selected Topics, Gordon and Breach Science Publishers, N.Y. (1976).
16. Webster, P.J. e Tebble, R.S. Phil.Mag. 16, 347 (1967).
17. Oxley, D.F. Tebble, R.S. e Williams, K.C. J. Appl.Phys. 34 1362 (1963).
18. Endo, K., Tabushi, K. e Kimura, R. J.Phys.Soc.Japan 32, 285 (1972).

19. Campbell, C.C.M. J.Phys.F.: Metal Phys. 5, 1931 (1975).
20. Hames, F.A. Crangle, J. J.Appl.Phys. 42, 1336 (1971).
21. Morris, D.P. e Price, C.D. Proc.Phys.Soc. 81, 1074 (1963).
22. Masumoto, H. e Watanabe, K. J.Phys.Soc. Japan 32, 281 (1972).
23. Suits, J.C. Solid St.Comm. 18, 423 (1976).
24. Masumoto, H., Watanabe, K. e Ohnuma, S. J.Phys.Soc.Japan 32, 570 (1972).
25. Górllich, E.A., Kmiec, R., Latka, K., Matlak, T., Ruebenbauer, K., Szytula, A. e Tomala, K. Phys.Stat.Sol.(a) 30, 765 (1975).
26. Le Dang, K. e Veillet, P. Physica, 86-88 B, 413 (1977).
27. Ziebeck, K.R.A. e Webster, P.J. J.Phys.Chem.Solids, 35, 1 (1974).
28. Endo, K., Shinogi, A., Vincze, I. J.Phys.Soc.Japan 40, 674 (1976).
29. Webster, P.J. e Ziebeck, K.R.A. J.Phys.Chem.Solids 34, 1647 (1973).
30. Johnston, G.B. e Hall, E.O. J.Phys.Chem.Solids 29, 193 (1968).
31. Schreiner, W.H., Pureur, P., Grandi, T.A., Kunzler, J.V. e Brandão, D.E. J.Therm.Anal. 17, 145 (1980).
32. Katsuraki, H., Takada, H. e Suzuki, K. J.Phys.Soc.Japan 18, 93 (1963).
33. Kimura, R., Ohoyama, T. e Endo, K. J.Phys.Soc.Japan 16, 1266 (1961).
34. Ohoyama, T., Webster, P.J. e Tebble, R.S. Brit.J.Appl.Phys.; J.Phys.D 1, 951 (1968).

35. Gras, J.M., Chevereau, D. e Dubois, B. C.R.Hebd.Seances Acad.Sci. C 276, 483 (1973).
36. Chevereau, D., Gras, J.M. e Dubois, B. C.R.Hebd.Seances Acad. Sci. C. 276, 643 (1973).
37. Green, M.L. e Chin, G.Y. Metall.Trans. A 6, 1118 (1975).
38. Green, M.L., Chin, G.Y. e Vander, J.B. Metall.Trans. A 8, 353 (1977).
39. Chin, G.Y., Green, M.L., Sherwood, R.C. e Gyorgy, E.M. Scr. Metall. 9, 1201 (1975).
40. Kimura, R., Endo, K. e Ohoyama, T. J.Phys.Soc.Japan 17, 723 (1962).
41. Hames, F.A. J.Appl.Phys. 31, 370s (1960).
42. Jeitschko, W. Metall.Trans. 1, 3159 (1970).
43. Soltys, J. e Tomkowicz, Z. Report INP, Cracow, 831/PS (1973).
44. Terada, M. e Fujita, Y. J.Phys.Soc.Japan 36, 620 (1974).
45. Geldart, D.J.W., Campbell, C.C.M., Pothier, P.J. e Leiper, W. Can.J.Phys. 50, 206 (1972).
46. Soltys, J., Van Laar, B. e Maniawski, F. Phys.Stat.Solidi 25, K 43 (1973).
47. Soltys, J. Phys.Stat.Solidi (a) 41, K 51 (1977).
48. Soltys, J. e Turek, K. Acta Phys.Pol. A 47, 335 (1975).
49. Stager, C.V. e Campbell, C.C.M. Can.J.Phys. 56, 674 (1978).
50. Austin, I.G. e Mishra, P.K. Phil.Mag. 15, 529 (1967).
51. Schaf, J., Zelis, L.M., Fraga, E.R., Livi, R.P., Webster, P.J. e Mankikar, R.M. Hyp.Inter. 4, 397 (1978).
52. Kuzmin, R.N., Ibraimov, N.S. e Zhdanov, G.S. Sov.Phys. 23, 219 (1966).
53. Shinohara, T. J.Phys.Soc.Japan 28, 313 (1970).

54. Leiper, W., Geldart, J.W. e Pothier, P.J. Phys.Rev. B 3, 1637 (1971).
55. Kohler, M. e Neckar, H. Z.Phys. 126, 495 (1949).
56. Meaden, G.T. Electrical resistance of metals, Heywood Books, London (1966).
57. Krivoglaz, M.A. e Smirnov, A.A. The theory of order-disorder in alloys, American Elsevier, 1965.
58. Friedel, J. Can.J.Phys. 34, 1190 (1956).
59. Ziman, J.M. Electrons and Phonons, Oxford, 1960.
60. Blatt, F.J. Physics of electronic conduction in Solids, McGraw-Hill, 1968.
61. Mott, N.F. Adv.Phys. 13, 325 (1964).
62. Wilson, A.H. Proc.R.Soc. (London) A 167, 580 (1938).
63. Foner, S. Magnetism: Selected Topics, Gordon and Breach, N.Y., 1976.
64. De Gennes, P.G. e Friedel, J. J.Phys.Chem. Solids 4, 71 (1958).
65. Weiss, R.J. e Marotta, A.S. J.Phys.Chem.Solids 9, 302 (1959).
66. Kasuya, T. Progr.Theor.Phys. 22, 227 (1959).
67. Mannari, I. Progr.Theor.Phys. 22, 335 (1959).
68. Goodings, D.A. Phys.Rev. 132, 542 (1963).
69. Keffer, F. Handbuch der Physik XVIII/2 (1966).
70. Kasuya, T. Progr.Theor.Phys. 16, 58 (1956).
71. Van Peski-Tinbergen, T. e Dekker, A.J. Physica 29, 917 (1963).
72. Coles, B.R. Adv.Phys. 7, 40 (1958).
73. Yosida, K. Phys.Rev. 107, 396 (1957).

74. Schwerer, F.C. e Cuddy, L.J. Phys.Rev. B 2, 1575 (1970).
75. Baber, W.G. Proc.R.Soc. (London) A 158, 383 (1937).
76. Bass, J. Adv.Phys. 21, 431 (1972).
77. Kunzler, J.V., Schreiner, W.H., Bristoti, A. e Brandão, D.E. J.Therm.Anal. 11, 81 (1977).
78. Kunzler, J.V., Grandi, T.A., Schreiner, W.H., Pureur, P. e Brandão, D.E. J.Phys.Chem.Solids 40, 427 (1979).
79. Grandi, T.A. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, UFRGS (1978).
80. Ogiba, F. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, UFRGS (1980).
81. Pureur, P. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, UFRGS (1978).
82. Taylor, A. e Sinclair, H. Proc.Phys.Soc. 57, 126 (1945).
83. White, G.K. e Woods, S.B. Phil.Trans.R.Soc. A 251, 273 (1959).
84. Kaul, S.N. Solid St.Comm. 15, 1179 (1974).
85. Wycisk, W. e Feller-Kniepmeier, M. J.Appl.Phys. 48, 839 (1977).
86. Fernander, N.G., Wiktorin, L. e Myers, P. J.Phys.Chem.Solids 29, 1973 (1968).
87. Michelutti, B., Bathie, R.P., Lacheisserie, E.T. e Waintal, A. Solid St.Comm. 25, 163 (1978).
88. Schreiner, W.H., Pureur, P. e Brandão, D.E. Phys.Stat.Sol.(a) 58, K 137 (1980).
89. Blandin, A. e Campbell, I.A. Phys.Rev.Lett. 31, 57 (1973).
90. Jena, P. e Geldart, D.J. Solid.St.Comm. 15, 139 (1974).
91. Ishida, S., Ishida, J., Asano, S. e Yamashita, J. J.Phys. Soc.Japan 45, 1239 (1978).

92. Schreiner, W.H. Comunicação privada (1978).
93. Caroli, B. e Blandin, A. J.Phys.Chem.Solids 27, 503 (1966).
94. Walsted, R.E. e Walker, L.R. Phys.Rev.B 11, 3280 (1975).
95. Shinohara, T. J.Phys.Soc.Japan 28, 313 (1970).
96. Owen, J., Browne, M., Knight, W.D. e Kittel, C. Phys.Rev. 102, 1501 (1956).
97. Caroli, B. J.Phys.Chem.Solids 28, 1427 (1967).
98. Ziman, J.M. Principles of the theory of solids, Cambridge Univ. Press., 1972.
99. Schwerer, F.C. e Cuddy, L.J. Phys.Rev.B 2, 1575 (1970).
100. Schreiner, W.H., Pureur, P. e Brandão, D.E. Phys.Stat. Solidi (a) 60, K 123 (1980).
101. Ishida, S., Kubo, V., Ishida, J. e Asano, S. J.Phys.Soc. Japan 48, 814 (1980).
102. Campbell, C.C.M. e Stager, C.V. Can.J.Phys. 54, 2197 (1976).