

Implantação de ^{111}In em Ligas de Heusler Pd_2MnZ ($Z=\text{Sn,Sb,Ge,In}$) usando Reações Nucleares com Ions Pesados: Medida de Campo Hiperfino Magnético pela Espectroscopia de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada

Gabriel Adolfo Cabrera Pasca

RESUMO

O presente trabalho apresenta uma metodologia nova de introduzir o núcleo de prova ^{111}In em amostras para medidas de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada (CAP). Para esta finalidade utilizou-se reação nuclear do tipo $^{108}\text{Pd}(^6\text{Li},3\text{n})^{111}\text{In}$. Para testar o método de implantação iônica foram utilizadas amostras de compostos intermetálicas tipo liga de Heusler Pd_2MnZ onde $Z=\text{Sn,Sb,Ge,In}$. O trabalho demonstra que, para as amostras nas quais o paládio é um dos componentes do alvo da reação, o processo de implantação de ^{111}In usando esta reação nuclear é muito eficiente comparada com os métodos convencionais usados para introduzir este núcleo de prova.

Após a implantação do núcleo de prova ^{111}In foram realizadas medidas de Correlação Angular gama-gama Perturbada $\gamma - \gamma$ Diferencial em Tempo (CAPDT), utilizando um espectrometro gama com quatro detectores de BaF_2 que gera 12 espectros de coincidências gama-gama atrasada. Utilizou-se nestas medidas a bem conhecida cascata gama de 172-245 keV do ^{111}Cd populado no decaimento do ^{111}In pela captura eletrônica. O nível intermediário do ^{111}Cd a 245 keV com spin $I=5/2$ e $T_{1/2} = 85$ ns foi usado para medir o campo hiperfino magnético B_{hf} do ^{111}Cd nas ligas de Heusler. As medidas foram realizados na faixa de temperatura entre 10 a 295 K.

A presente metodologia de implantação do ^{111}In é comparada com outros métodos convencionais de introduzir o núcleo de prova nas amostras para medidas de CAP. Os resultados de B_{hf} são comparados e discutidos com resultados de medidas anteriores.

Implantation of ^{111}In in Heusler Alloys Pd_2MnZ ($Z=\text{Sn},\text{Sb},\text{Ge},\text{In}$) using Nuclear Reaction with Heavy Ions: Measurements of Hiperfine Field Magnetic for Spectroscopy of Perturbed Angular Correlation Gamma-Gamma

Gabriel Adolfo Cabrera Pasca

ABSTRACT

The present work describes a new and efficient method to introduce the ^{111}In nuclear probe in the samples for Perturbed Gama-Gama Angular Correlation (PAC) measurements. For this purpose a heavy ion nuclear reaction $^{108}\text{Pd}(^6\text{Li},3\text{n})^{111}\text{In}$ was used. To test the ion implantation process we have used the samples of intermetallic compounds Pd_2MnZ ($Z=\text{In}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Sb}$) known as Heusler Alloys. It is shown that for samples, which contain Pd as one of the components of the reaction target the process of implantation of ^{111}In using this reaction is much more efficient as compared to the other conventional methods of introducing the this probe nuclei.

After the ^{111}In nuclear probe implantation in the Heusler alloys these were measured by the Time Differential Perturbed Gamma-Gamma Angular Correlation (TDPAC) method using a gamma spectrometer consisting of four BaF2 detectors, which generates 12 simultaneous delayed gamma-gamma coincidence spectra. The well-known gamma cascade of 172-245 keV in ^{111}Cd populated through electron capture decay of ^{111}In has been used for the TDPAC measurements. The intermediate level of ^{111}Cd at 245 keV with spin, $I = 5/2$ and half-life, $T_{1/2} = 85\text{ns}$ was used to measure the hyperfine magnetic field (Bhf) in the Heusler alloys. The measurements were carried out in the temperature range of 10-295 K.

The present ion implantation methodology is compared with other conventional methods of introducing the probe nuclei in samples for PAC measurements. The present results of magnetic hyperfine fields are discussed and compared with the results of earlier measurements.

Agradecimentos

O cabeçalho acima acho muito complicado, já que são muitas as pessoas que de uma outra forma colaboraram no percorrer e culminação do presente trabalho direta ou indiretamente, assim que vou começar sendo algo formal e logo vou ser do jeito que eu sou com meus amigos.

- Agradeço de todo coração a Deus nosso pai pela saúde e fortaleza durante tudo o tempo.
- Agradeço em especial a duas pessoas que sem me conhecer me brindaram o apoio e confiança para o desenvolvimento deste trabalho: a Prof. Dr. Rao e ao professor Dr. Saxena que após os acontecimentos me brindou a oportunidade de continuar no projeto como meu orientador, e artífice de meu aprendizado.
- Ao prof. Dr. Arthur Carbonari pela amizade, pela co-orientação, discussões e conselhos no desenvolvimento deste trabalho
- Dr. Astrogildo pela amizade e discussões e quem me ajudou muito no desenvolvimento da dissertação
- Grupo Gama do DFN pela confiança e conselhos para minha formação, agradeço gratamente aos professores ZERO, Marcia e Nemitala.
- Meus amigos do grupo é “galera” Fabio, Roberto, Luciano ”lulu”, Moacir, Marcio e a Danilea ”firmeza” que fizeram minha estadia muito agradável

- a Meus amigos de sempre : Walter, Nilo "drup", Henry "tesito", Felix "lobo", Alberto "gordito", Rolando "bolas", jessy (mãe).
- a meus amigos compatriotas: Wilmer, Lavallo, moises, niko, ruben, rené, liliana e bertha.

Índice

1	Implantação de núcleos de prova para o estudo de Campo Hiperfino	3
1.1	Introdução	3
1.2	Implantação iônica	4
1.3	Implantação iônica de núcleos em recuo após reação nuclear com íons pesados	4
2	Correlação Angular Perturbada	9
2.1	Introdução	9
2.2	Correlação Angular $\gamma - \gamma$ não Perturbada	10
2.3	Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada	13
2.4	Interação Magnética	14
2.5	Interação Elétrica	16
3	Ligas de Heusler	19
3.1	Introdução	19
3.2	Estrutura das ligas de Heusler	20
3.3	Campos Hiperfinos Magnéticos	22
3.3.1	Contribuição Orbital	22
3.3.2	Contribuição dipolo nuclear-dipolo eletrônico	23
3.3.3	Contribuição de contato de Fermi	23
4	Metodologia Experimental	27
4.1	Preparação das amostras	27

4.2	Caracterização da Estrutura Cristalina das ligas	28
4.3	Núcleo de Prova	29
4.3.1	$^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$	30
4.4	Implantação do núcleo de prova ^{111}In por Reação Nuclear	31
4.4.1	Acelerador 8 UD do laboratório Pelletron do IFUSP	33
4.4.2	Câmara de Reação	35
4.4.3	Identificação dos núcleos radioativos contaminantes	36
4.5	Espectrômetro de Correlação Angular $\gamma - \gamma$	37
4.5.1	Sistema criogénico	39
4.6	Análise de Dados	40
5	Resultados Experimentais	43
5.1	Análise por difração de raios-X	43
5.2	Produção do ^{111}In e verificação dos contaminantes	45
5.3	Resultados experimentais das medidas CAP e determinação dos campos hiperfinos magnéticos	49
5.3.1	Liga Pd_2MnSn	49
5.3.2	Liga Pd_2MnSb	54
5.3.3	Liga Pd_2MnGe	59
5.3.4	Liga Pd_2MnIn	62
6	Discussão dos Resultados	67
6.1	Pd_2MnSn	68
6.2	Pd_2MnSb	69
6.3	Pd_2MnGe	71
6.4	Pd_2MnIn	73
6.5	Campos hiperfinos magnéticos nas ligas $\text{Pd}_2\text{MnIn}(\text{Sn,Ge,Sb})$	75
6.6	Efeitos de desordem em ligas Heusler	80

Lista de Figuras

1.1	Padrão anisotropico observado após a reação nuclear com o feixe pulsado	5
1.2	Câmara de reação para a produção de ^{111}In por recuo	7
2.1	cascata do decaimento	11
2.2	rotação do padrão da emissão de radiação	11
2.3	Precessão do padrão de distribuição anisotropica, produto da interação dos momentos nucleares com os campos locais: esquema simplificado do arranjo experimental	14
2.4	Desdobramento dos níveis com spin 5/2 para o caso de interação magnética	16
2.5	Desdobramento do nível nuclear do estado intermediário de Spin 5/2 devido a um GCE. (a) $\eta = 0$; (b) $\eta > 0$	18
3.1	Estrutura do tipo corpo centrado BCC. para liga Heusler $X_2\text{MnZ}$	20
3.2	Supercélula cúbica da liga Heusler do tipo $L2_1$. $X=\text{Pd}$, $Y=\text{Mn}$ e $Z=\text{Sn,Sb,Ge,In}$ 21	
4.1	forno de Arco voltaico do IPEN	28
4.2	Esquema do decaimento em cascata do núcleo de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ e propriedades do nível intermediário	30
4.3	Seção de choque integrada para reação nuclear de ^6Li e ^7Li com alvo de ^{108}Pd em função da energia para a formação do núcleo de prova ^{111}In . . .	32
4.4	Esquema da fonte de ions MC-SNICS	33
4.5	esquema do sistema de aceleração	34

4.6	Esquema da câmara de reação com porta amostras construída no laboratório Pelletron	35
4.7	câmara de reação e Canalização 30 A	36
4.8	Espectrômetro de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ formado por 4 detectores de BaF_2	38
4.9	Sistema eletrônico do Espectrômetro PAC associado aos detectores de BaF_2	40
5.1	Espectro de difração de raios-X das ligas Heusler Pd_2MnZ (Sn,Sb,Ge,In) .	44
5.2	Espectro de raios- γ da amostra de Pd_2MnSn medida com detectores de HPGe após 12 horas da irradiação. Energias (keV) de raios- γ são indicados entre parênteses	47
5.3	Espectro de raios- γ da amostra de Pd_2MnSb medida com detectores de HPGe após 12 horas da irradiação. Energias (keV) de raios- γ são indicados entre parênteses	47
5.4	Espectro de raios- γ da amostra de Pd_2MnGe medida com detectores de HPGe após 12 horas da irradiação. Energias (keV) de raios- γ são indicados entre parênteses	48
5.5	Espectro de raios- γ da amostra de Pd_2MnIn medida com detectores de HPGe após 12 horas da irradiação. Energias (keV) de raios- γ são indicados entre parênteses	48
5.6	Espectros da função de perturbação após implantação e depois de um tratamento térmico de 400 °C durante 12 horas para a amostra Pd_2MnSn . . .	49
5.7	Dependência de ω_L em função da temperatura para a liga Pd_2MnSn	51
5.8	Funções de perturbação e correspondente transformada de Fourier nas diversas temperatura para a liga Pd_2MnSn após um tratamento térmico de 400 °C	52
5.9	Transformada de Fourier para liga Pd_2MnSn antes (a) e depois (b)de um tratamento térmico a 800 °C por quatro horas	53

5.10	Espectro da função de perturbação após implantação e depois de um tratamento térmico de 400 °C durante 14 horas para a amostra Pd ₂ MnSb . . .	54
5.11	Funções de perturbação correspondente para Pd ₂ MnSb após de um tratamento térmico de 400 °C e transformada de Fourier	55
5.12	Dependência de ω_L em função da temperatura para a liga Pd ₂ MnSb . . .	57
5.13	Espectros de perturbação para a liga a liga Pd ₂ MnSb obtidos após um tratamento térmico de 800 °C	58
5.14	função - R(t) para diferentes tratamentos térmicos da liga Pd ₂ MnGe . . .	59
5.15	Funções de perturbação e transformada de Fourier para Pd ₂ MnGe em várias temperaturas após de um tratamento térmico de 24 horas a temperatura de 400 °C com resfriamento rápido em água	60
5.16	Dependência da ω_L com a temperatura para a liga Pd ₂ MnGe	62
5.17	Função de perturbação após implantação e depois de um tratamento térmico de 400 °C durante 12 horas para a amostra Pd ₂ MnIn	63
5.18	Espectros de perturbação e transformada de Fourier obtidos para a liga Pd ₂ MnIn após um tratamento térmico de 800°C durante 4 horas	64
5.19	Dependência da ω_L em função da temperatura para a liga Pd ₂ MnIn . . .	65
6.1	(a) B_{hf} em função da temperatura para a liga Pd ₂ MnSn . (b) B_{hf} reduzido como uma função da temperatura reduzida, a linha continua é a função de Brillouin para $J = 5/2$	69
6.2	(a) B_{hf} em função da temperatura para a liga Pd ₂ MnSb. (b) B_{hf} reduzido em função da temperatura reduzida, a linha continua é a função de Brillouin para $J = 5/2$	71
6.3	(a) B_{hf} dependente da temperatura para a liga Pd ₂ MnGe. (b) B_{hf} reduzido como uma função da temperatura reduzida, a linha continua é a função de Brillouin para $J = 5/2$	72
6.4	Ordenamento dos momentos magnéticos em relação ao átomo de índio na liga Pd ₂ MnIn na estrutura L2 ₁ . Foram omitidas os átomos de Páladio . .	74

6.5	B_{hf} reduzido como uma função da temperatura para a liga Pd ₂ MnIn, função de Brillouin para $J = 5/2$. (a) função de Brillouin para $T_N=50$ K e (b) para $T_N=142$ K	76
6.6	Posição dos átomos na estrutura Hausler L2 ₁ tendo como referência ao átomo de manganês: Observa-se que o manganês tem como 1 NN 4 átomos de Paládio 2NN 6 átomos do elemento Z e os 3NN 12 átomos de Manganês	78
6.7	Comportamento do B_{hf} em função o elemento s-p	79

Lista de Tabelas

3.1	Posição dos elementos atômicos na rede cristalina da estrutura $L2_1$	21
3.2	Propriedades magnéticas e estruturais da ligas Heusler estudadas: μ_B é o magneton de Bohr [49],[30] e [50]	26
4.1	Algumas propriedades do cintilador BaF_2 comparado com o cintilador de NaI(Tl). (1) Componente rápida, (2) componente lenta	37
5.1	Parâmetros de rede das ligas Heusler estudadas, †[30], *[49]	45
5.2	Canais de reação para a formação dos radionuclídeos observados nos espectros de raios- γ na região de interesse.	46
5.3	Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes das medidas de CAP da liga Pd_2MnSn . ω_L é a frequência de Larmor, δ (%) é a distribuição de frequência e fração(%) é a fração de ocupação do sítio pelo núcleo de prova	50
5.4	Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes das medidas de CAP da liga Pd_2MnSb . ω_L é a frequência de Larmor, δ (%) é a distribuição de frequência e fração(%) é a fração de ocupação do sítio pelo núcleo de prova	56
5.5	Parâmetros obtidos dos ajustes das medidas da liga Pd_2MnSb com núcleo de prova ^{111}Cd após 800 °C. ω_L é a frequência de Larmor, δ (%) é a distribuição de frequência e fração(%) é a fração de ocupação do núcleo de prova	58
5.6	Parâmetros hiperfinos obtidos nos ajustes dos espectros CAP da liga Pd_2MnGe . ω_L é a frequência de Larmor, δ (%) é a distribuição de frequência e fração(%) é a fração de ocupação dos sítios atômicos pelo núcleo de prova	61

5.7	Parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste dos espectros PAC da liga Pd ₂ MnIn . ω_L é a frequência de Larmor, δ (%) é a distribuição de frequência	65
6.1	Valores dos B_{hf} a diferentes temperaturas abaixo da temperatura de transição $T_C = 189$ K da liga Pd ₂ MnSn utilizando núcleo de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$. .	68
6.2	Valores dos B_{hf} para diferentes temperaturas abaixo da temperatura de transição $T_C = 247$ K da liga Pd ₂ MnSb utilizando núcleo de prova ^{111}Cd .	70
6.3	Valores obtidos dos B_{hf} para diferentes temperaturas abaixo da temper- atura de transição $T_C = 170$ K da liga Pd ₂ MnGe utilizando núcleo de prova ^{111}Cd	72
6.4	Valores dos B_{hf} para diferentes temperaturas abaixo da temperatura de transição $T_N = 100$ K da liga Pd ₂ MnIn	75
6.5	Valores de B_{hf} no núcleo de Prova ^{111}Cd no sítio Mn e Z (Z=In,Ge,Sn,Sb) do sistema Pd ₂ MnZ extrapolados no zero absoluto. [+] Valor deste trabalho	77

Introdução

Nos últimos anos houve um grande aumento no estudo das interações hiperfinas, baseadas na interação entre os momentos nucleares com os campos extranucleares, para estudo das propriedades eletrônicas dos materiais. Uma das técnicas que vem tendo grande aplicação nesta área nos últimos anos é a de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada (CAP), no qual são utilizados núcleos de prova radioativos, cujo decaimento ocorre em cascata $\gamma - \gamma$, e que são incorporados como impurezas nos materiais a serem estudados. Neste sentido, uma série de metodologias foram desenvolvidas com a finalidade de produzir e introduzir núcleos de prova radioativos em amostras, cada uma possuindo suas próprias vantagens e desvantagens. Deste modo, por exemplo, núcleos de prova são introduzidos utilizando processos químicos e metalúrgicos ou pela implantação iônica. Em particular, a implantação iônica é geralmente realizada utilizando-se ions radioativos ou núcleos em recuo resultantes de reações nucleares com íons pesados. Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia similar, porém bem mais eficiente, de introduzir o núcleo de prova ^{111}In em amostras objetivando medidas de CAP para a obtenção de parâmetros hiperfinos. Com o intuito de testar este método de produção e implantação usamos um conjunto de ligas, chamadas de ligas de Heusler.

As ligas de Heusler $\text{Pd}_2\text{MnSn}(\text{In},\text{Sb},\text{Ge})$ têm estrutura cúbica $L2_1$, sendo o momento magnético, de valor aproximado de $\sim 4.2 \mu_B$, localizado no sítio do manganês. Em quanto as ligas $\text{Pd}_2\text{MnSn}(\text{Sb},\text{Ge})$ são ordenadas ferromagneticamente, a liga Pd_2MnIn é ordenada antiferromagneticamente. Estas ligas foram investigadas no passado pela técnica CAP nos quais o núcleo de prova radioativo ^{111}In foi introduzido via difusão térmica. As medidas dos campos hiperfinos (B_{hf}) mostram que os núcleos de prova geralmente são

localizados substitucionalmente em um único sítio da rede que é o sítio do átomo Z. Medidas de B_{hf} nos sítios magnéticos e especialmente em sítios não magnéticos fornecem importantes informações que contribuem na compreensão dos mecanismos que resultam da ordem magnética dos metais e ligas.

No presente trabalho foi utilizada a reação nuclear $^{108}\text{Pd}(^6\text{Li}, 3n)^{111}\text{In}$ para implantação do núcleo de prova ^{111}In nas ligas de Heusler. Pelo fato das ligas Heusler conterem o elemento paládio, a reação para a produção e a implantação do núcleo de prova ^{111}In ocorrem na mesma amostra. As medidas de CAP realizadas nestas ligas após implantação iônica mostram que o núcleo de prova é implantado simultaneamente nos sítios atômicos de Mn e do átomo Z.

A presente dissertação é composta de sete capítulos. No primeiro capítulo são descritos os métodos convencionais para a implantação de núcleos de prova visando o estudo de campos hiperfinos. No segundo capítulo são apresentados os princípios básicos da técnica de Correlação Angular Perturbada. Um resumo das propriedades e características das ligas Heusler é feito no terceiro capítulo. No quarto capítulo é descrita a metodologia de produção e implantação do núcleo de prova ^{111}In . Os resultados das medidas de CAP são apresentados no quinto capítulo. O sexto capítulo apresenta as discussões dos resultados obtidos referente às ligas em estudo. E finalmente no sétimo capítulo são apresentados as conclusões deste trabalho e perspectivas para os futuros trabalhos nesta área.

Capítulo 1

Implantação de núcleos de prova para o estudo de Campo Hiperfino

1.1 Introdução

Os radioisótopos utilizados como núcleo de prova para o estudo de interações hiperfinas são em geral produzidos por reações nucleares em aceleradores de partículas ou em reatores nucleares. Após a produção de núcleos radioativos de interesse, estes podem ser introduzidos nas amostras a serem estudadas por diferentes técnicas. Por exemplo, o radioisótopo ^{111}In ($T_{1/2} = 2.81\text{d}$), produzido pela reação $^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n)^{111}\text{In}$ e disponível comercialmente na forma de solução de cloreto de índio com alta atividade específica, é introduzido nas amostras por meio de difusão térmica. Um outro processo, no caso de amostras metálicas ou ligas metálicas, utiliza o processo de fusão, no qual o material radiativo é fundido junto com as componentes metálicas num forno de arco voltaico. Em ambos os casos a quantidade do material radiativo incorporado na amostra é muito pequena e pode ser considerado como impureza.

Outros métodos para a introdução de isótopos radioativos, são: a implantação iônica usando feixe de íons radioativos, implantação de íons em recuo após reações com íons pesados e reações nucleares induzidos na amostra. Obviamente cada um dos métodos

tem suas vantagens e inconvenientes. Após a incorporação dos núcleos de prova na amostra, são utilizados os métodos de Correlação Angular Perturbada (CAP) ou Distribuição Angular Perturbada (DAP) de raios gamas para estudos dos campos hiperfinos. Neste capítulo descreveremos brevemente as principais técnicas de implantação de íons radioativos para o estudo destes campos.

1.2 Implantação iônica

O método de implantação iônica em amostras é realizado com o uso de acelerador de íons geralmente chamado de implantador de íons. Nesta máquina o feixe do íons radioativos é acelerado com energias da ordem de 400-800 keV. A amostra em estudo é bombardeada com este feixe até atingir uma determinada dose ou radioatividade necessária para medidas. As medidas em amostras após implantação iônica utilizando esta metodologia são realizadas com a técnica CAP. Um inconveniente deste método é que eficiência do processo de implantação é extremamente baixa da ordem de 1 % necessitando uso de altíssima atividade alguns mCi no fonte de íons do acelerador.

1.3 Implantação iônica de núcleos em recuo após reação nuclear com íons pesados

Diferentemente da utilização de um feixe de íons radioativos descrito acima, este método utiliza reações nucleares com íons pesados para produzir o núcleo de interesse que devido à sua alta energia de recuo sai do alvo e pode ser implantada num substrato colocado atrás do alvo. Esta metodologia é chamada: *implantação iônica de núcleos em recuo após reação nuclear com íons pesados*. Uma das variantes desta técnica utiliza um acelerador de íons pesados com feixe pulsado. A técnica consiste em realizar num alvo relativamente fino reações nucleares do tipo (HI, xn) com íons pesados, produzindo núcleos de interesse com estados isoméricos de meias vidas entre ns e μs [1]. O feixe de íons pesados transfere um momento angular de valor elevado e perpendicular à direção do feixe incidente ao núcleo

composto. Por conseguinte, pode-se popular estados isoméricos com os spins nucleares altos e bem alinhados. Além disso, a alta energia de recuo disponível transferida para os núcleos em estado isomérico é utilizada para que estes isômeros sejam expelidos fora do alvo de reação e implantados na amostra colocada atrás do alvo [3]. Os estados isoméricos assim populados com seus spins alinhados se des-excitam através de emissão de raios- γ com distribuição angular anisotrópica observado relativo à direção do feixe (Fig.1.1). A medida da distribuição angular de raios- γ emitidos pelos núcleos isoméricos é realizada “*on-line*” durante intervalos de tempo entre pulsos consecutivos do feixe que populam o estado isomérico. O período da medida depende da vida média do estado isomérico e pode ser escolhido pela taxa de repetição do pulso.

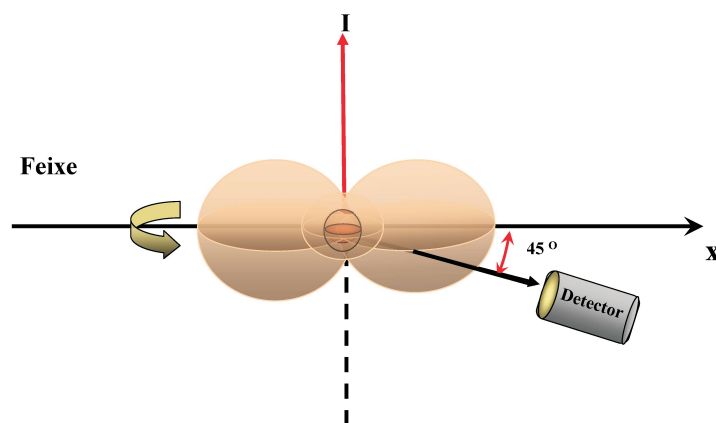


Figura 1.1: Padrão anisotrópico observado após a reação nuclear com o feixe pulsado

Uma outra variante da técnica de reação nuclear com íons pesados descrita acima é utilizada para a produção de núcleos radioativos de interesse com meias vidas relativamente longas (da ordem de horas ou dias). Os núcleos em recuo após reação nuclear, da mesma forma como descrito anteriormente, são implantados na amostra colocada atrás de

um alvo fino. A principal diferença é que após implantação a amostra é medida “*off-line*”. Neste método, como no anterior, é necessário que o produto da reação possua alta energia de recuo para poder sair do alvo e ser implantado na amostra que se encontra na parte posterior do alvo a uma distancia pré-determinada. Após a implantação é possível fazer medidas utilizando a técnica CAP. É importante que o alvo tenha uma alta abundância isotópica para evitar a formação de núcleos contaminantes. O feixe disponível no acelerador deve ter uma corrente elevada da ordem de $500-700nAmp$. no alvo. Idealmente, a reação deve ter uma grande seção de choque para a formação de núcleos de prova em comparação com os produtos contaminantes da reação. A técnica vem sendo utilizada eficientemente na produção e implantação de isótopos radiativos para o estudo de materiais. Um bom exemplo, é a utilização de uma folha de Rh, de espessura $2.5 \mu m$, irradiada com um feixe de íons ^{12}C de energia de 69 MeV. Desta maneira, o isótopo ^{111}In é produzido via seguintes reações de fusão: $^{103}Rh(^{12}C,p3n)^{111}Sn$ na qual ^{111}Sn ($t_{1/2}=35min$) decai para ^{111}In e $^{103}Rh(^{12}C,4n)^{111}Sb$ onde ^{111}Sb ($t_{1/2}=1.3min$) decai para ^{111}Sn ($t_{1/2}=35 min$) que decai para ^{111}In . Vantagens desta reação são: a alta abundância natural de ^{103}Rh de 100 % e alta corrente disponível para feixe de ^{12}C . Além disso, a alta energia de recuo dos núcleos produzidos ($\sim 7 MeV$) é suficiente para uma implantação eficaz nas amostras de interesse colocadas $\sim 2 cm$ atrás do alvo (fig.1.2). Cerca de 60 % de todos os núcleos produzidos no alvo são coletados nas amostras [2] .

A utilização de aceleradores para implantação do núcleo de prova na amostra tem várias vantagens sobre outros métodos: (a) o método evita manipulação direta com o material radiativo, (b) permite um controle da dose dos íons implantados e profundidade que estes alcançam no material e (c) uma melhor reprodutibilidade do processo de implantação. Entretanto, uma das desvantagens do processo de implantação iônico é que a estrutura cristalina da amostra em estudo sofre uma série de danos de radiação resultante da transferência de energia no processo de freamento do íon implantado na rede cristalina. Há basicamente dois tipos de freamento: (a)freamento eletrônico: é a perda de energia devido a colisões inelásticas com os elétrons atômicos, que podem ser exci-

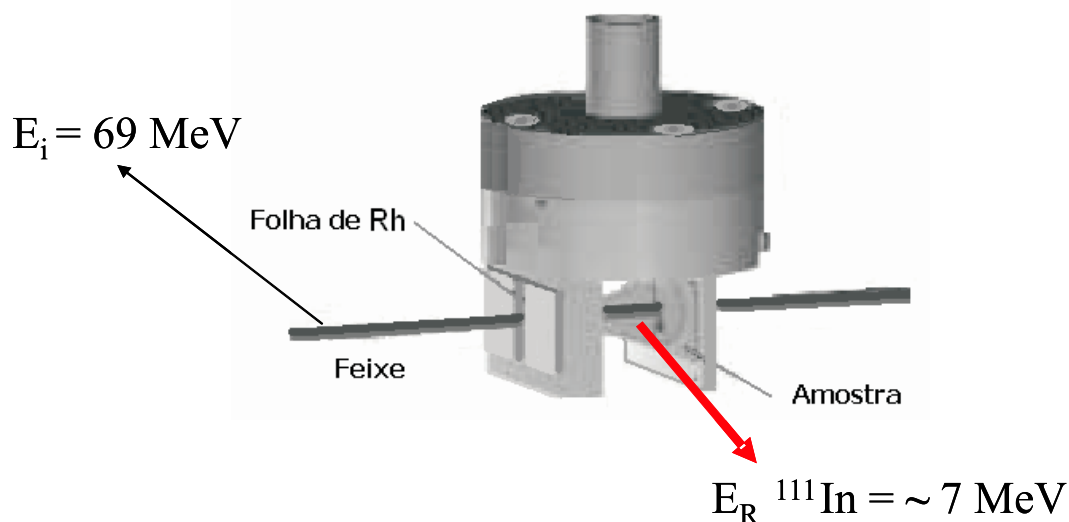


Figura 1.2: Câmara de reação para a produção de ^{111}In por recuo

tados ou expelidos, resultando na excitação ou ionização dos átomos. Este processo é preponderante para energias acima de 0.1 MeV/u.m.a. (b) freamento nuclear: é a perda de energia no espalhamento elástico dos íons pelos campos coulombianos dos átomos da estrutura cristalina que são deslocados de suas posições na rede cristalina, criando desta forma defeitos como: vacâncias, interstícios e defeitos estendidos.

A extensão dos danos e natureza dos defeitos criados dependem de muitos fatores, tais como a massa e energia do íon implantado; a massa dos átomos do alvo; a temperatura do alvo e intensidade do feixe incidente. No entanto, um grande número de estudos mostram que os danos de radiação não são totalmente irreversíveis e podem ser eliminados ou substancialmente reduzidos através de tratamentos térmicos adequados [4]. Em relação as medidas de CAP ou DAP os estudos têm mostrado que interações de íons com a rede não são muito importantes, pois efeitos mais perturbadores são devidos aos danos na primeira vizinhança da posição final do núcleo de prova. Em geral temperaturas 60% acima da temperatura de fusão do hospedeiro produz perda mínima do alinhamento dos estados nucleares e boa definição nos padrões de modulação no espectro. Até temperaturas baixas numa fração mínima, tipicamente 20%, os núcleos ocupam sítios únicos fornecendo frequências idênticas de interação eletromagnética [5] [6]. Algumas teorias

têm sido propostas para explicar estes fatos . Uma delas postula aquecimento local e instantâneo chamado “*thermal Spike*” da rede cristalina durante o processo de perda de energia cinética do íon através de cascatas de colisões até parar no sítio final.

Capítulo 2

Correlação Angular Perturbada

2.1 Introdução

A existência de uma correlação angular entre duas radiações gama emitidas em cascata por um núcleo excitado foi apontada por Dunworth em 1940. A primeira descrição teórica sobre este fenômeno foi publicada por Hamilton em 1940 [7]. A possibilidade de perturbações extranucleares na correlação angular gama-gama foi sugerida inicialmente por Goertzel em 1946 [8], e foi estendida por Alder que investigou o efeito do campo magnético externo aplicado. A teoria da Correlação Angular gama-gama Perturbada (CAP) foi aperfeiçoada por muitos autores como, Abragan e Pound [9] e Franuenfelder e Steffen [10] e hoje é bem conhecida. O Trabalho experimental pioneiro de correlação angular perturbada foi realizado em 1951 por Frauenfelder. Nas últimas décadas houve grandes avanços nos estudos utilizando a técnica CAP tendo aplicações na química, física nuclear, física do estado sólido e outras áreas. O arranjo experimental e o equipamento para as medidas de CAP é bem desenvolvido. Neste capítulo descreveremos os princípios básicos da correlação angular gama-gama não-perturbada e perturbada.

2.2 Correlação Angular $\gamma - \gamma$ não Perturbada

É bem conhecido que a probabilidade de emissão de um fóton depende, em geral, do ângulo entre o eixo do spin do núcleo emissor e da direção de emissão da radiação gama. Esta probabilidade, portanto, depende diretamente da orientação do spin do estado excitado do núcleo emissor. Assim, o padrão da radiação emitida dos núcleos de uma amostra radioativa, onde os spins desses núcleos estão dispostos aleatoriamente no espaço, é isotrópica. Uma emissão anisotrópica pode ser observada somente se os spins dos núcleos forem orientados na mesma direção. Esta situação pode ser conseguida, por exemplo, se colocarmos a amostra radiativa a temperaturas próximas do zero absoluto e submetermos esta a um intenso campo magnético ou um gradiente de campo elétrico onde a direção do campo define o eixo de quantização. Uma outra maneira de obter um padrão de distribuição anisotrópica é obtida quando se utiliza estados excitados de núcleos que decaem por meio da emissão de duas radiações gama sucessivas γ_1 e γ_2 (cascata gama) passando por um nível intermediário como é mostrado na figura 2.1. Se o primeiro raio- γ for observado numa determinada direção, então um conjunto de núcleos com spins orientados na mesma direção é obtido no estado intermediário. A distribuição angular da segunda radiação γ_2 emitida por este conjunto chamada de correlação angular $\gamma - \gamma$ pode ser anisotrópica [14]. A condição necessária para esta observação requer que a orientação dos spins no estado intermediário fique inalterada até a emissão da segunda radiação. Esta condição pode ser satisfeita se a vida média do estado intermediário for muito pequena (ps) ou se a amostra radioativa for não magnética e com estrutura cristalina cúbica evitando, assim, ocorrência de interações hiperfinas. A correlação angular $\gamma - \gamma$ nestas condições é chamada não perturbada. Deve ser mencionado que a correlação angular não se restringe unicamente a transições gamas em cascata, mas também entre partículas que pode ser betas ou alfas e gamas.

No decaimento em cascata as duas radiações são emitidas em direções k_1 e k_2 no sistema de coordenadas com origem no núcleo mas com uma orientação arbitrária do eixo de quantização, z . No sistema escolhido, os raios- γ são caracterizados por ângulos

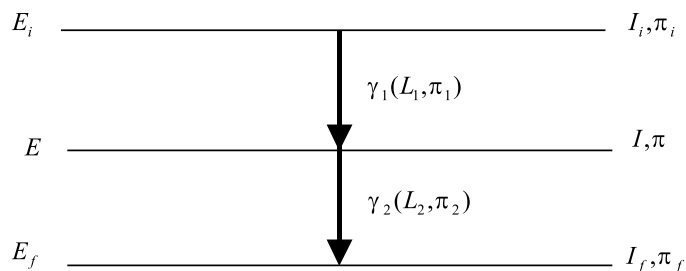


Figura 2.1: cascata do decaimento

correspondentes θ e ϕ_i para $i = 1, 2$ (fig.2.2), que são coordenadas polares da emissão de radiação de ambos raios- γ .

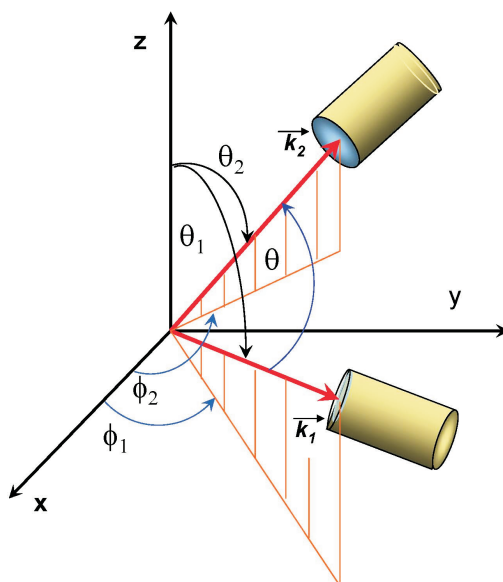


Figura 2.2: rotação do padrão da emissão de radiação

O ângulo entre os dois raios- γ é, por razões históricas, chamado θ (e não $\Delta\phi$ o qual deveria ser esperado). Além disso cada fóton é caracterizado por seu momento angular L , a componente z do momento angular M e a sua paridade π . A probabilidade de que o núcleo decaia em cascata através de $I_i \rightarrow I \rightarrow I_f$ emitindo duas radiações γ_1 e γ_2 dentro de um ângulo sólido $d\Omega_1$ e $d\Omega_2$ é dado pelo fator $W(k_1, k_2) d\Omega_1 d\Omega_2$ onde $W(k_1, k_2)$ é

a função de correlação angular [12]. Considerando um caso simples de uma só transição eletromagnética de um nível A para um nível B , a probabilidade de se encontrar um sistema num estado B depois de uma transição é dada por :

$$P_B(b) = \langle b|H|a\rangle\langle b|H|a\rangle^* \quad (2.1)$$

No qual $|a\rangle$ e $|b\rangle$ são auto-estados dos níveis A e B e H é o operador hamiltoneano da interação. Por conseguinte, a correlação para a transição em cascata de um estado inicial m_i de nível I_i para um estado m_f de nível I_f é dada pela expressão:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \sum_{m_i, m_f} \left| \sum_m \langle m_f|H_2|m\rangle\langle m|H_1|m_i\rangle \right|^2 \quad (2.2)$$

onde:

$$\langle m|H_1|m_i\rangle = \langle I, m, \vec{k}_1|H_1|I_i m_i\rangle \quad (2.3)$$

$$\langle m_f|H_2|m\rangle = \langle I_f, m_f, \vec{k}_2|H_2|I, m\rangle \quad (2.4)$$

No qual I_i, I, I_f representam os spins dos níveis inicial, intermediário e final respectivamente, m_i, m, m_f representam os correspondentes subníveis- m envolvidos nas transições, \vec{k}_1, \vec{k}_2 representam os vetores de onda dos raios- γ e H_1 e H_2 são os operadores hamiltoneanos da interação. Utilizando o formalismo da matriz densidade o qual é o mais apropriado para descrever a correlação angular e calculando todos os elementos de matriz os quais podem ser encontrados na referência Steffen e frauenfelder [13], a função de correlação angular direcional pode ser escrita como:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = W(\theta) = \sum_k A_k(1)A_k(2)P_k(\cos\theta) \quad (2.5)$$

Onde θ é o ângulo entre as duas radiações e P_k são os polinômios de Legendre, o índice k é um número par e tem valores : $0 < k < \min(2I, 2L_1, 2L_2)$ onde I é o spin do estado intermediário e L_1, L_2 são as multipolaridades das transições. Os coeficientes $A_k(1)$ dependem unicamente da primeira transição caracterizada por I_i, I e L_1 e $A_k(2)$ depende unicamente da segunda transição caracterizada por I, I_f e L_2 . A_{kk} sendo produto dos coeficientes $A_k(1)$ e $A_k(2)$ é chamado coeficientes de correlação angular gama-gama. Usualmente dois coeficientes A_{22} e A_{44} normalizados em relação ao $A_{00}=1$ são suficientes para descrever a correlação angular.

$$W(\theta) = 1 + A_{22}P_2(\cos \theta) + A_{44}P_4(\cos \theta) \quad (2.6)$$

2.3 Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada

Caso o núcleo emissor da cascata gama faça parte de um sólido cristalino, a correlação angular gama-gama pode se alterar em virtude da interação entre momentos nucleares do estado intermediário da cascata gama e os campos eletromagnéticos externos, por causa da distribuição de cargas e spins eletrônicos do sólido. A interação eletromagnética provoca uma separação do estado intermediário em sub-níveis pela remoção parcial ou completa da degenerescência e ao mesmo tempo induz transições entre esses níveis. Como consequência, a população dos sub-níveis fica diferente alterando a distribuição angular da radiação gama emitida. Em outras palavras, as interações eletromagnéticas provocam precessão do spin nuclear mudando a sua direção durante o período em que o núcleo permanece no estado intermediário e conseqüente alteração da correlação angular. A influência dos campos extranucleares sobre a correlação angular depende da magnitude e duração da interação. A evolução temporal da mudança da correlação angular pode ser estudada através de sua medida diferencial em tempo. A função correlação angular perturbada que depende do tempo de permanência do núcleo no estado intermediário da cascata, pode ser escrita como:

$$W(\theta, t) = \sum_k A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos \theta) \tag{2.7}$$

O coeficiente $G_{kk}(t)$ chamado coeficiente de perturbação contem informação detalhada sobre a interação eletromagnética

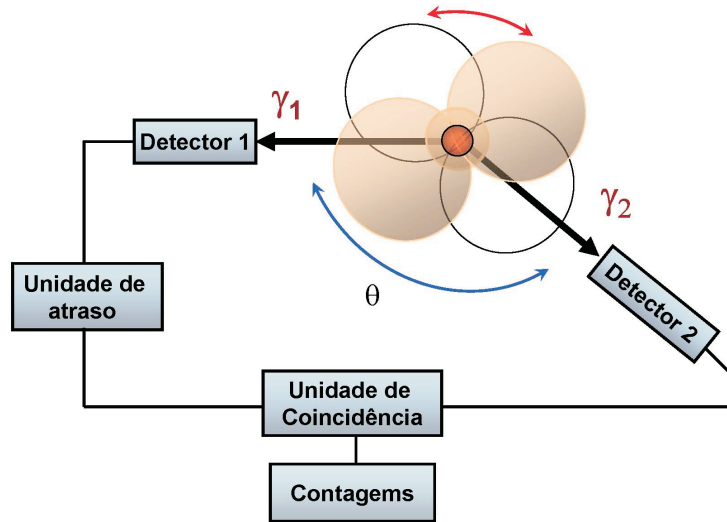


Figura 2.3: Precessão do padrão de distribuição anisotrópica, produto da interação dos momentos nucleares com os campos locais: esquema simplificado do arranjo experimental

2.4 Interação Magnética

Na interação magnética, o momento de dipolo magnético interage com o campo magnético \vec{B} no sítio do núcleo. Este fenômeno ocorre, por exemplo, quando um campo magnético externo é aplicado ou quando o núcleo está inserido em materiais com estruturas ferromagnéticas. O correspondente hamiltoniano de interação \hat{H} pode ser expresso como:

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \vec{B} = -g\mu_N \vec{I} \vec{B} \tag{2.8}$$

Onde g é o fator g do estado intermediário, μ_N é o magneton nuclear e \vec{I} é o spin do nível intermediário. Se o campo magnético está na direção do eixo z temos:

$$\hat{H} = -g\mu_N \vec{I}_z \vec{B}_z \quad (2.9)$$

E \vec{I}_z é a componente z do spin. Os autovalores de E_m são dados por:

$$E_m = -g\mu_N \vec{B}_z m \quad (2.10)$$

Podemos facilmente observar desta equação, que a interação magnética estática produz um desdobramento Zeeman do nível intermediário na qual a frequência de Larmor é:

$$\omega_L = \frac{\Delta E}{\hbar} = -g \frac{\mu_N}{\hbar} \vec{B}_z \quad (2.11)$$

Como exemplo, a figura 2.4 mostra o caso de um estado com spin $\frac{5}{2}$, onde a interação magnética separa o nível em seis componentes Zeeman:

Para uma amostra ferromagnética policristalina com domínios magnéticos orientados aleatoriamente, a função de perturbação pode ser escrita como:

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^k \cos(N\omega_L t) \quad (2.12)$$

considerando apenas os termos com $k=2,4$ temos:

$$G_{22}(t) = \frac{1}{5} [1 + 2 \cos(\omega_L t) + 2 \cos(2\omega_L t)] \quad (2.13)$$

e

$$G_{44}(t) = \frac{1}{9} [1 + 2 \cos(\omega_L t) + 2 \cos(2\omega_L t) + 2 \cos(3\omega_L t) + 2 \cos(4\omega_L t)] \quad (2.14)$$

Em casos de coeficiente $A_{44} \ll A_{22}$ a frequência de Larmor ω_L e conseqüentemente o campo magnético pode ser determinado através de medida experimental do coeficiente $G_{22}(t)$ em função do tempo.

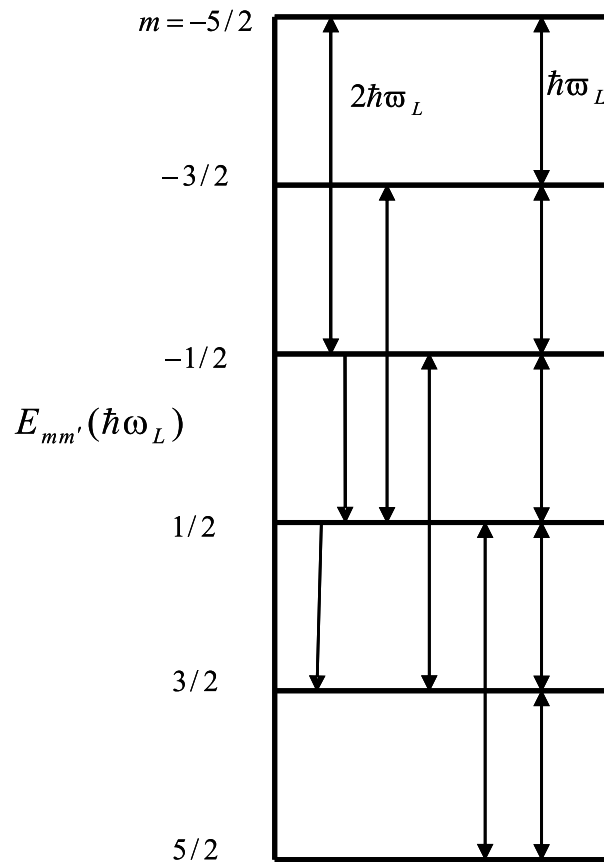


Figura 2.4: Desdobramento dos níveis com spin 5/2 para o caso de interação magnética

2.5 Interação Elétrica

Além da interação magnética a correlação angular gama-gama também pode ser perturbada pela interação entre o momento de quadrupolo elétrico Q , do estado nuclear intermediário da cascata gama e gradiente do campo elétrico (GCE) devido a distribuição da carga eletrônica ao redor deste núcleo. O gradiente de campo elétrico é a segunda derivada espacial do potencial eletrostático do sólido $V(\mathbf{r})$ que é um vetor. Assim, GCE é um tensor 3×3 . No sistema de eixos principais o tensor GCE pode ser diagonalizado e contém 3 componentes V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} . No entanto, estes componentes não são linearmente independentes. Devido a condição $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, o gradiente do campo elétrico pode ser completamente definido pelo dois parâmetros V_{zz} , o maior componente e $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ chamado parâmetro de assimetria com $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$, tal que $0 \leq \eta \leq 1$,

O Hamiltoniano da interação pode ser escrita em função de V_{zz} , η e dos operadores de momento angular I_+ e I_- :

$$H_{el} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3\vec{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2)] \quad (2.15)$$

Para caso do GCE ser axialmente simétrico ($\eta = 0$) os autovalores da interação de quadrupolo elétrico são dados por:

$$E_m = [3m^2 - I(I+1)] \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \quad (2.16)$$

A interação produz um desdobramento dos sub-níveis de energia sendo cada nível ainda duplamente degenerado. A diferença de energia e a frequência de transição entre os níveis são dados por:

$$\Delta E_m = E_m - E_{m'} = \hbar\omega = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)} |m^2 - m'^2| \quad (2.17)$$

A menor frequência de transição entre os subníveis m é:

para $I =$ inteiro

$$\omega_0 = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} = 3\omega_Q \quad (2.18)$$

para $I =$ semi-inteiro

$$\omega_0 = \frac{6eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} = 6\omega_Q \quad (2.19)$$

A frequência de interação quadrupolar é normalmente definida por:

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (2.20)$$

Neste caso o fator de perturbação $G_{kk}(t)$ é dado por:

$$G_{kk}(t) = \sum_{n=0}^{n_{max}} S_{kn} \cos(\omega_{0n}t) \quad (2.21)$$

Os coeficiente S_{kn} dependem diretamente do spin do estado intermediário. Para núcleos com spin $5/2$ do nível intermediário e $k_{max} = 2$, observamos que três frequências ocorrem : $w_{01} = w_0$, $w_{02} = 2w_0$ e $w_{03} = 3w_0$. Assim, $G_{kk}(t)$ torna-se:

$$G_{22}(t) = S_{20} + S_{21} \cos(\omega_0 t) + S_{22} \cos(2\omega_0 t) + S_{23} \cos(3\omega_0 t) \quad (2.22)$$

Onde os coeficientes S_{2n} são as amplitudes das frequências de transição, que dependem principalmente do spin do estado intermediário I . (fig 2.5).

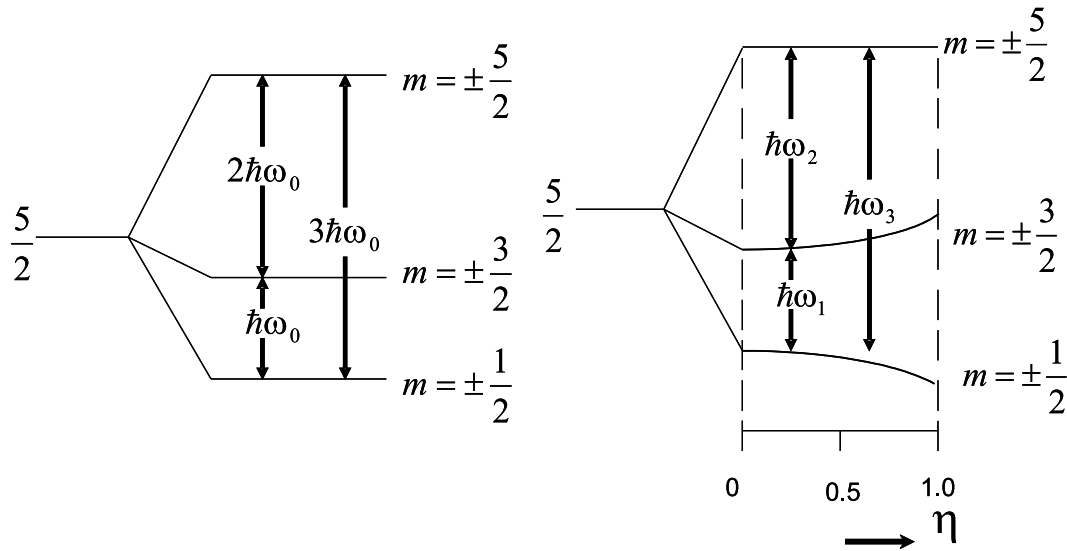


Figura 2.5: Desdobramento do nível nuclear do estado intermediário de Spin $5/2$ devido a um GCE. (a) $\eta = 0$; (b) $\eta > 0$

Para $\eta > 0$ o Hamiltoniano deve ser diagonalizado para cada valor de η pois os operadores de momento angular $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ projetam transições entre sub-estados m diferentes, como também as frequências de transição ω mudam com o valor de η , portanto S_{kn} é função de η .

Capítulo 3

Ligas de Heusler

3.1 Introdução

F. Heusler [17], em 1903, sintetizou pela primeira vez ligas metálicas ternárias que apresentavam características ferromagnéticas mesmo contendo apenas elementos paramagnéticos ou diamagnéticos em sua composição. Os estudos intensivos destas ligas resultaram na descoberta de um grande número de ligas ferromagnéticas compostas de elementos não magnéticos [18]. Estas ligas despertaram grande interesse no estudo de suas propriedades magnéticas, principalmente devido ao fato de que são formadas por três elementos químicos diferentes, sendo possível fazer diversas combinações, mesmo não estequiométricas, dos elementos constituintes. Desta forma, é possível realizar um estudo do efeito local, como o campo hiperfino B_{hf} , nos diferentes átomos vizinhos. As ligas de Heusler do presente trabalho com fórmula química Pd_2MnZ ($Z=Sn,Sb,Ge,In$) são estequiométricas e possuem estrutura bem definida. Este fato possibilita determinar com precisão as posições dos átomos na rede cristalina, pois estas informações são essenciais para a interpretação das medidas CAP.

3.2 Estrutura das ligas de Heusler

Desde a descoberta das primeiras ligas Heusler foram realizadas várias tentativas para a determinação de sua estrutura por difração de raios-X. O trabalho definitivo para a determinação de sua estrutura foi feito por Brandley e Rodgers [19]. Os autores concluíram que a liga apresenta uma estrutura do tipo CsCl, isto é, uma estrutura do tipo de corpo centrado (*bcc*), onde a posição central de cada célula é ocupada alternadamente por diferentes átomos (fig. 3.1).

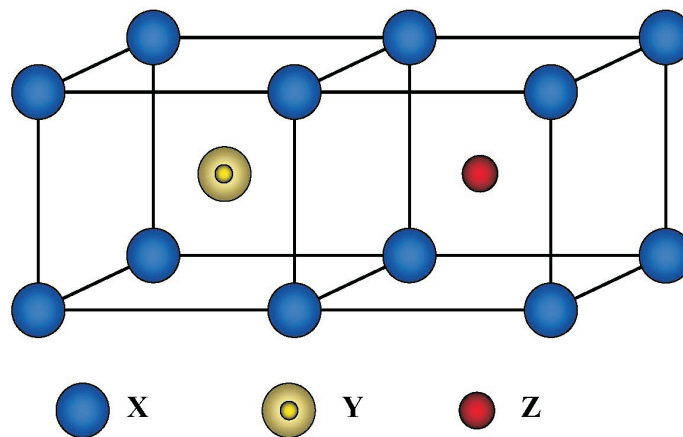


Figura 3.1: Estrutura do tipo corpo centrado BCC. para liga Heusler X_2MnZ

No entanto, a estrutura é melhor descrita pela interpenetração de quatro sub-redes fcc com coordenadas ABCD mostradas na tabela 3.1, com arranjo correspondente à estrutura $L2_1$ (fig. 3.2). Para ligas de Heusler de composição Pd_2MnZ os átomos de Pd ocupam os sítios A e C, o átomo de Mn ocupa o sítio B, e finalmente, o elemento Z ocupa o sítio D, sendo esta estrutura de composição estequiométrica .

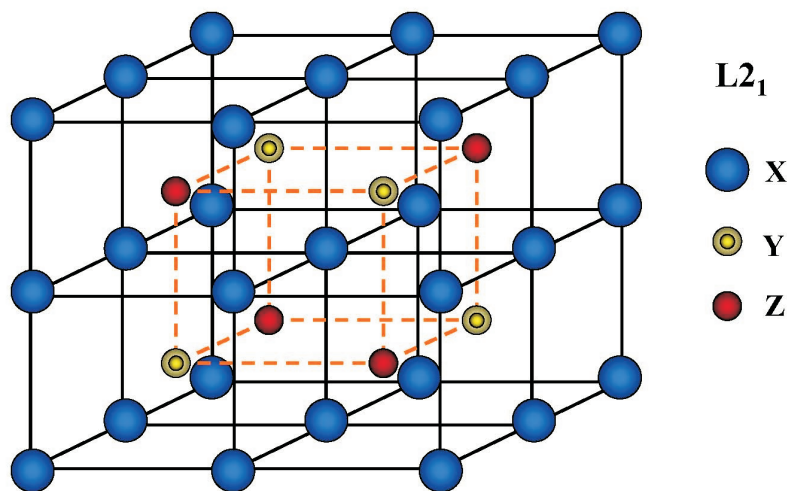


Figura 3.2: Supercélula cúbica da liga Heusler do tipo $L2_1$. $X=Pd$, $Y=Mn$ e $Z=Sn,Sb,Ge,In$

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	1/4	1/4
1/2	1/2	0	3/4	1/4	1/4	0	0	1/2	1/4	1/4	3/4

Tabela 3.1: Posição dos elementos atômicos na rede cristalina da estrutura $L2_1$

Em termos de composição química, as ligas Heusler apresentam as seguintes propriedades[49][21]:

- X : Metal nobre ou de transição $3d$, $4d$ ou $5d$ com camada d quase cheia (Pd, Cu, Co, Ni, etc).
- Y : Metal de transição com camada d externa menos completa que o átomo X (Mn, Ti, Zr, Cr, etc).

- Z : Metal da série $s - p$ do grupo IIIA-VA (Sn, Sb, Ge, Si, etc).

Quanto ao ordenamento magnético, estas ligas podem ser ferromagnéticas (Co_2NbAl), antiferromagnéticas (Pd_2MnIn), ferrimagnéticas (Ni_2MnSn) ou paramagnéticas (Co_2TiSb). As ligas ferromagnéticas foram as mais intensamente estudadas.

3.3 Campos Hiperfinos Magnéticos

No caso de um núcleo atômico implantado num material ferromagnético, este pode interagir com elétrons do hospedeiro com spins polarizados e sentir um campo magnético efetivo chamado de Campo Hiperfino Magnético (B_{hf}). Os campos hiperfinos fornecem informações microscópicas sobre o estado eletrônico do hospedeiro e, foram estudados intensamente para impurezas implantadas em metais ferromagnéticos como Fe, Co, Ni e Gd. O B_{hf} tem contribuições de três fontes principais: o movimento orbital dos elétrons nas camadas abertas, o campo de dipolo produzido no núcleo pelos momentos magnéticos intrínsecos dos elétrons desemparelhados, e o campo associado com a presença efetiva de uma densidade de elétrons s dentro do volume nuclear.

$$\vec{B}_{hf} = \vec{B}_{hf}^{orb} + \vec{B}_{hf}^{dip} + \vec{B}_{hf}^s \quad (3.1)$$

3.3.1 Contribuição Orbital

Esta contribuição é devido ao movimento orbital dos elétrons de camadas parcialmente cheias que produzem uma densidade de corrente eletrônica, a qual gera um campo clássico dado por:

$$\vec{B}_{hf}^{orb} = -\frac{2\mu_B}{r^3} \vec{\ell} \quad (3.2)$$

Onde $\vec{\ell}$ é o momento angular e $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ é a definição do magneton de Bohr. Para elementos de transição do grupo de Fe , esta contribuição é devida à camada $3d$, que é parcialmente preenchida. A contribuição é da ordem de 10 kGauss. Para elementos de transição do grupo de terras raras esta contribuição é da ordem de 10^4 kGauss. Isto é,

devido ao fato de que os elétrons do elemento de transição 3d são mais externos estando mais expostos aos ions vizinhos, o que resulta na atenuação do momento angular orbital pelo campo cristalino. Já para elementos do grupo das terras raras os elétrons 4f são blindados pelas camadas $5s^2 5p^6$.

3.3.2 Contribuição dipolo nuclear-dipolo eletrônico

Esta contribuição é devida à interação do momento de dipolo do spin dos elétrons que estão na vizinhança do núcleo com o momento dipolar nuclear. Tal interação é chamada de interação Dipolo-Dipolo, dada por:

$$\vec{B}_{hf}^{dip} = -\frac{\vec{\mu}_e}{r^3} + 3\frac{(\vec{\mu}_e \vec{r}) \vec{r}}{r^5} \quad (3.3)$$

Onde $\vec{\mu}_e = -\mu_B g_s \vec{s}$ é o momento de dipolo do elétron (associado com o spin intrínseco do elétron), e \vec{r} uma distância em relação ao núcleo. Esta contribuição é da ordem de 10 kGauss. Se a estrutura da rede cristalina é cúbica, a interação dipolo-dipolo é nula.

3.3.3 Contribuição de contato de Fermi

O campo associado com a presença efetiva de uma densidade de elétrons s dentro do volume nuclear, também conhecido como campo de contato de Fermi está relacionado ao fato de que, para elétrons s , a densidade de elétrons não é igual a zero na origem, mas possui um valor finito dado por $|\psi_s(0)|^2$. A origem desta contribuição pode ser entendida pelo fato de que perto do núcleo há uma densidade de magnetização \vec{M} (momento de dipolo magnético por unidade de volume) dada por:

$$\vec{M} = \vec{\mu}_s |\psi_s(0)|^2 \quad (3.4)$$

como a densidade de fluxo dentro de uma esfera com magnetização homogênea \vec{M} é:

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \vec{M} \quad (3.5)$$

A seguinte expressão para expressar o campo de contacto pode ser derivada:

$$\vec{B}_{hf}^s = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} 2\mu_B \vec{s} |\psi_s(0)|^2 \quad (3.6)$$

No caso de um sólido cristalino, uma série de mecanismos de transferência do B_{hf} na rede cristalina causa uma densidade eletrônica não nula no sitio do núcleo prova, contribuindo com o contato de Fermi. Assim, a determinação experimental do B_{hf} indica o valor médio do grau de polarização do spin dos elétrons próximos a um núcleo de prova. Contribuições como:

- **Polarização do Caroço:** A polarização do caroço surge da deformação das camadas fechadas internas devido às camadas incompletas. As camadas incompletas afetam a distribuição radial de elétrons com spin “up” (paralelos com o spin da camada semi-preenchida) diferentemente do que ocorre com os elétrons de spin “down”. Como resultado da interação de troca, elétrons da camada fechada com spin “up” são efetivamente atraídos para as camadas semi-preenchidas. Isto produz uma diferença de densidade de spin dos elétrons onde os elétrons de spin “down” são empurrados em direção ao sítio nuclear. Por exemplo, no núcleo de ferro foi observado um campo magnético intenso e negativo. Isto é atribuído à interação dos elétrons com spin “up” da camada d que polarizam a camada s do caroço fazendo com que os elétrons de spin “down” sejam empurrados para o núcleo e os elétrons com spin “up” atraídos para a camada d criando uma densidade de carga negativa no núcleo.
- **Overlap e Covalência:** É produzido numa transferência de B_{hf} de ions magnéticos para ions não-magnéticos, que é conhecida como interação direta, dado o fato de que surge através de uma interação Coulombiana direta entre os elétrons dos ions, devido à superposição de orbitais nos quais os elétrons polarizados dos átomos magnéticos “passam certo tempo” nos orbitais dos átomos não magnéticos. Estas contribuições são sempre positivas.

- Interação RKKY: Rudeman e Kittel mostraram que o spin local (S) do átomo magnético induz uma polarização sobre os elétrons de condução como função da distancia do spin magnético. A distribuição espacial da polarização de spin é dada por:

$$s(r) = \frac{3NmJ}{\pi\hbar^2} S_z \frac{k_f}{V} f(2k_f r) \quad (3.7)$$

Na qual $f(x) = \frac{\text{sen}x - x\text{cos}x}{x^4}$, N é o numero total de elétrons de condução, V o volume da amostra e k_f é o vetor de Fermi. Assim, por exemplo, se um átomo não magnético é localizado a uma distancia r do ion magnético, o ion magnético induz uma oscilação da densidade de Spin que produz uma densidade finita de elétrons no núcleo dos ions não magnéticos. Portanto, o campo hiperfino para o sitio não-magnético é função da distancia em relação ao ion magnético. Para elementos de transição ferromagneticos 3d a camada d induz uma polarização sobre os elétrons de condução do tipo s dando uma contribuição negativa do campo para os primeiros vizinhos.

Desta forma, torna-se interessante o estudo do B_{hf} em ligas Heusler do tipo X_2MnZ , a fim de compreender os mecanismos de transferência do B_{hf} em diferentes sítios especialmente em sítios não magnéticos. Nas ligas Heusler pode se observar independente e separadamente os efeitos dos elétrons de condução tipo s e elétrons itinerantes $d(i)$ (que não estão ligados a um dado átomo mas permanecem movimentando-se em toda a matriz). Nestes compostos, as propriedades magnéticas são devidas ao momento magnético localizado no átomo de manganês $\approx 4\mu_B$, sendo a distância minima de $Mn - Mn$ de 4.2 Å, aproximadamente 1.62 vezes maior que a distância destes elementos no manganês metálico. Os primeiros vizinhos do Mn são oito átomos X que estão a uma distância de 2.6 Å e os segundos vizinhos são seis átomos Z a uma distância de 3 Å. Existe uma quantidade apreciável de dados experimentais sobre B_{hf} para impurezas substitucionais nas ligas Heusler do tipo X_2MnZ , medidos por núcleos de prova diferentes na mesma liga hospedeira e também com o mesmo núcleo de prova em ligas diferentes [45][23].

O sumário de algumas das características das ligas estudadas neste trabalho é mostrado na tabela 3.2. Neste conjunto de ligas pode se observar que Pd_2MnIn é antiferromagnética (AF) com temperatura de Neel $T_N(K)=145$ K para um tratamento térmico com resfriamento lento(A) e $T_N(K)= \sim 50$ K para um tratamento térmico com resfriamento rápido (Q). Todas as ligas de Pd_2MnZ para $Z = Ge, Sn$ e Sb têm um comportamento paramagnético a temperatura ambiente, e comportamento ferromagnético abaixo da temperatura de T_C .

Liga Heusler	T_C (K)	T_N (K)	Momento Magnético $\mu_{Mn}(\mu_B)$	Parâmetro de rede $a(\text{Å})$
Pd_2MnIn (A)		145(AF)		6.373
Pd_2MnIn (Q)		~ 50 (AF)		
Pd_2MnGe	170		4.0	6.174
Pd_2MnSn	189		4.23	6.380
Pd_2MnSb	247		4.4	6.424

Tabela 3.2: Propriedades magnéticas e estruturais da ligas Heusler estudadas: μ_B é o magneton de Bohr [49],[30] e [50]

O interesse no estudo sistemático das propriedades magnéticas incluindo B_{hf} em diferentes sítios atômicos das ligas Heusler que levaram ao desenvolvimento de uma série de modelos teóricos que tentam explicar os resultados experimentais sobre o B_{hf} . Um dos primeiros modelos para estudo de B_{hf} foi feito por Friedel nas matrizes de Fe, Co e Ni [24]. Após uma série de modificações do modelo de Friedel introduzidos por Caroli e Blandin foram realizados os primeiros cálculos em ligas Heusler Cu_2MnZ ($Z=Al,In,Sn$) [25]. A partir destes cálculos iniciais, foram desenvolvidos outros modelos para as ligas Heusler do tipo X_2MnZ , os quais procuram explicar a sistemática do B_{hf} observado experimentalmente nas ligas de Heusler, particularmente em sítios de elementos não magnéticos [26][27][28][29].

Capítulo 4

Metodologia Experimental

Descrevemos neste capítulo o procedimento experimental para a confecção e caracterização das amostras de ligas de Heusler e a técnica de implantação do núcleo de prova ^{111}In nestas ligas. Será descrita também o arranjo experimental para realização de medidas de CAP

4.1 Preparação das amostras

Para a confecção das amostras das ligas Heusler estequiométricas na estrutura correta ($L2_1$), foram utilizados elementos metálicos com pureza de 99.99 % ou mais. É importante salientar que qualquer imperfeição na estrutura cúbica (tais como defeitos, impurezas e fases cristalinas secundárias) pode gerar GCE que dificulta a análise das medidas do B_{hf} , pois o número de parâmetros a serem ajustados aumenta devido às frequências extras do GCE. Desta forma, o processo de confecção das amostras é uma etapa importante para o estudo posterior destas ligas. As amostras foram preparados de acordo com o procedimento descrito a seguir:

- Pesagem em proporções estequiométricas dos metais componentes da liga ,realizada em balança de precisão. A massa total das amostras variaram entre 400 e 500 mg;
- Fusão dos componentes metálicos numa câmara de arco voltaico. Os metais foram colocados num cadinho de cobre refrigerado a água dentro da câmara em que é

feito vácuo com bomba mecânica seguida de uma purgação com gás de argônio; esta operação foi realizada três a quatro vezes para garantir a limpeza e um bom vácuo no interior da câmara. Finalmente foi injetado gás de argônio a pressão de aproximadamente 1 atmosfera (fig. 4.1). Antes da fusão da liga propriamente dita, é fundido um lingote de titânio colocado dentro da câmara. A finalidade deste procedimento é eliminar vestígio de oxigênio na atmosfera de fusão da amostra. O titânio fundido serve como uma armadilha “(*getter*)” para eventual contaminação do argônio com oxigênio.

- Tratamento térmico das amostras com o objetivo de diminuir eventuais tensões na rede cristalina. As amostras foram seladas em tubos de sílica em vácuo e colocadas num forno para tratamentos térmicos a temperaturas predeterminadas.



Figura 4.1: forno de Arco voltaico do IPEN

4.2 Caracterização da Estrutura Cristalina das ligas

As estruturas cristalinas das amostras foram determinadas pela técnica de difração com raios-X. As amostras foram cortadas em forma de uma lamina com espessura $\sim 1mm$

e uma área de $\sim 5 \times 5 \text{mm}^2$ utilizando uma serra de diamante. As amostras foram colocadas num porta-amostra apropriado e enviados para o laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP para medidas de difração de raios-X. O aparelho utiliza tubos de raios-X com radiação de $Cu_{K\alpha}$ de comprimentos de onda $\lambda_{\alpha 1}=1,54056 \text{ \AA}$ e $\lambda_{\alpha 2}=1,54439 \text{ \AA}$. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente no intervalo de $2\theta=10^\circ$ a 100° com passo angular de 0.02° e tempos de exposição de 5 s para cada passo. Os dados obtidos foram analisados e refinados pelo programa DBWS9807, que utiliza o método Rietveld [31] para o ajuste dos difractogramas de raios-X

4.3 Núcleo de Prova

O núcleo de prova adequado para as medidas de CAP, além de decair em cascata $\gamma - \gamma$, deve apresentar algumas outras características importantes como, por exemplo:

- A vida média do estado intermediário τ_N da cascata gama determina a janela de tempo pela qual a precessão do spin é observada e deve estar entre alguns nanosegundos e centenas de nanosegundos. O limite inferior é definido pelo tempo de resolução do equipamento experimental, que geralmente está entre 500-600 ps para detectores cintiladores rápidos (BaF_2). O limite superior é dado pela razão entre coincidências verdadeiras e acidentais que diminui com $(A\tau)^{-1}$, onde A é a atividade da fonte. Para uma dada atividade, se a vida média do estado intermediário for muito longa, então é detectada uma contagem alta de fundo de coincidências aleatórias[32].
- Como a intensidade das interações hiperfinas é proporcional à magnitude do momento dipolar magnético e ao momento quadrupolar elétrico, valores altos destas grandezas são desejáveis para a detecção de campos fracos.
- É desejável que o coeficiente de correlação angular da cascata gama A_{22} seja grande. Isto se torna importante pois uma maior amplitude de modulação proporciona a observação mais fácil da frequência de interação.

- O spin do estado intermediário não deve ser muito alto porque sendo a interação quadrupolar dependente do spin, valores elevados deste parâmetro rapidamente aumentariam os termos que contribuem com a função de perturbação, dificultando a análise dos dados. Se o spin, por outro lado, for muito baixo ($I = 1$ ou $3/2$), o parâmetro de assimetria (η) não poderia ser determinado para amostras policristalinas.
- A população da cascata gama deve ser suficientemente grande. Idealmente as energias dos raios- γ devem estar na faixa de varias dezenas de KeV até 1-1.5 MeV para obter ótima resolução em tempo com detectores de pequenas espessuras.
- A meia vida do núcleo pai deve ser razoavelmente grande. Em geral, um valor maior que algumas dezenas de horas é conveniente para possibilitar um tempo razoável para as medidas CAP, que muitas vezes precisam ser realizadas a várias temperaturas diferentes. [33].

4.3.1 $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$

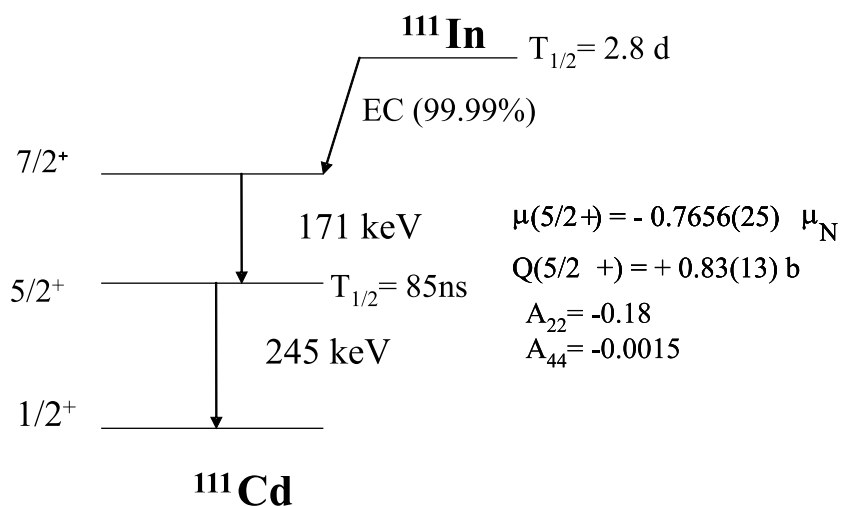


Figura 4.2: Esquema do decaimento em cascata do núcleo de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ e propriedades do nível intermediário

Conhecidos os requerimentos essenciais para os núcleos de prova mencionados acima, é possível afirmar que o núcleo $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ é um dos núcleos de prova mais convenientes para estudos de CAP. De fato, este núcleo tem sido utilizado em medidas de CAP de maneira mais frequente que qualquer outro. As características básicas são mostradas na figura 4.2.

Como se pode observar, praticamente todos os decaimentos por captura eletrônica contribuem para a população da cascata de interesse. Além disso, o momento de dipolo magnético e momento de quadrupolo elétrico do estado intermediário de 245 keV da cascata de ^{111}Cd são razoavelmente grandes e bem conhecidos. Isto permite determinar o B_{hf} e GCE.

4.4 Implantação do núcleo de prova ^{111}In por Reação Nuclear

Devido à energia limitada do acelerador Pelletron do IFUSP, não foi possível utilizar a técnica de implantação de núcleos em recuo pois, conforme explicado no primeiro capítulo, a produção de ^{111}In é feita com feixe de ^{12}C com energia de 69 MeV utilizando Rh como alvo. No entanto, o acelerador Pelletron pode produzir feixe de ^{12}C de 56 MeV no máximo, não sendo esta energia suficiente para uma boa produção e implantação do ^{111}In . Assim, para a realização da implantação do núcleo de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ foi utilizado um método alternativo. Neste método os núcleos de interesse ^{111}In são produzidos na própria amostra em estudo via reações nucleares do tipo (HI,xn). A vantagem desta técnica é que todos os núcleos de prova produzidos são implantados na amostra, tornando o processo de implantação altamente eficiente.

Para desenvolvimento desta nova metodologia de implantação iônica foram escolhidas duas reações para a produção do núcleo de prova ^{111}In : $^{108}\text{Pd}(^7\text{Li},4n)^{111}\text{In}$ e $^{108}\text{Pd}(^6\text{Li},3n)^{111}\text{In}$. As seções de choque para estas reações em função da energia do feixe de $^6,7\text{Li}$ são mostradas na figura.4.3 até 32 MeV, que é a energia máxima disponível para

este feixe no acelerador Pelletron do IFUSP. Como pode ser observado, a seção de choque integrada para a produção de ^{111}In é maior para a reação $^{108}\text{Pd}(^6\text{Li},3\text{n})^{111}\text{In}$ do que para a $^{108}\text{Pd}(^7\text{Li},4\text{n})^{111}\text{In}$ no intervalo de energias de feixe disponíveis.

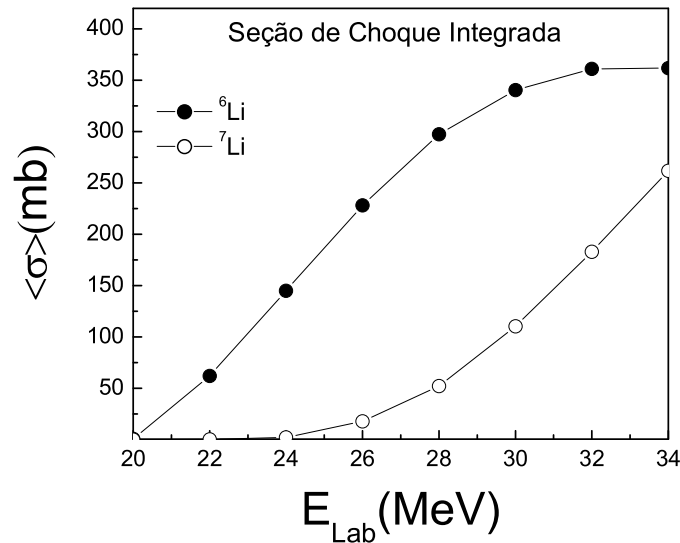


Figura 4.3: Seção de choque integrada para reação nuclear de ^6Li e ^7Li com alvo de ^{108}Pd em função da energia para a formação do núcleo de prova ^{111}In

Para o presente experimento, *Pd* é um dos componentes das amostras que serviram como alvo, assim todos os núcleos de ^{111}In produzidos pela reação $^{108}\text{Pd}(^6\text{Li},3\text{n})^{111}\text{In}$ são diretamente implantados na amostra. Como as amostras têm espessura de 1mm , e a energia de recuo destes núcleos de prova é $\sim 1.7\text{ MeV}$, todos eles acabam sendo freados na própria amostra.

A seguir é feita uma descrição sucinta do equipamento necessário na utilização do processo de produção e implantação do núcleo de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ nas ligas Heusler Pd_2MnZ (Sn,Sb,Ge,In).

4.4.1 Acelerador 8 UD do laboratório Pelletron do IFUSP

O Acelerador Pelletron é uma máquina eletrostática, tipo Tandem, com valor máximo de voltagem do terminal igual 8 MV. No acelerador tandem, o terminal de alta tensão (positivo) se localiza no centro do acelerador. Os íons negativos são produzidos na fonte de íons MC-SNICS (Multicathode Source of Negative Ions by Cesium Sputtering).

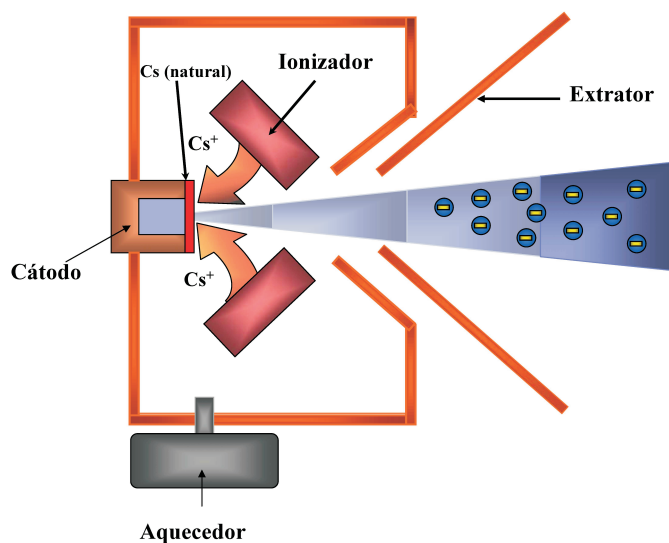


Figura 4.4: Esquema da fonte de íons MC-SNICS

Esta fonte tem a vantagem de produzir feixes de íons negativos de praticamente todos os elementos químicos. A fonte de íons tem um reservatório de césio o qual é aquecido com a finalidade de que o césio no seu interior seja mantido na forma líquida com certa pressão de vapor. Neste processo de evaporação parte do césio é condensada parcialmente na superfície frontal do cátodo e a outra parte é ionizada pela superfície quente do ionizador (fig. 4.4). Este processo produz um feixe primário de césio que atinge a superfície refrigerada do cátodo (pulverização catódica). Os átomos do cátodo por sua vez são expelidos devido ao impacto com o íon positivo, atravessando a camada de césio da superfície da pastilha e formando íons negativos através da captura de elétrons

fracamente ligados ao cézio. O feixe gerado por estas partículas tem energia de 5 KeV e é extraído por um potencial de 20 KV. A energia do feixe depois da extração é de 25 KeV. A fonte de íons está montada numa estrutura isolada eletricamente à qual é aplicada uma tensão de 80 KV para pré-acelerar o feixe de maneira a poder injetá-lo no acelerador com 105 KeV.

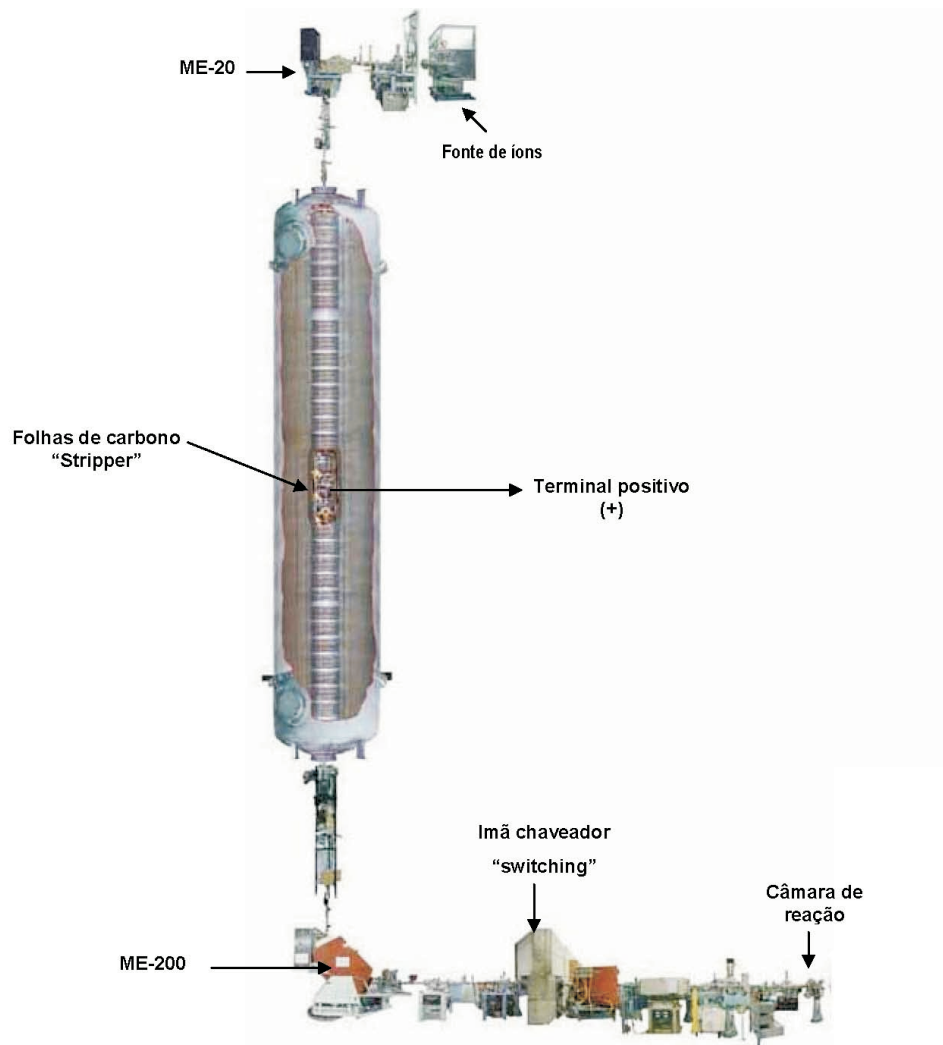


Figura 4.5: esquema do sistema de aceleração

O feixe pré-acelerado na fonte de íons tem sua massa selecionada no ímã analisador ME20 que deflete o feixe de horizontal para vertical e injeta-o no acelerador. Os íons são

atraídos pela tensão positiva do terminal. Ao chegar no terminal de alta tensão, estes íons adquirem uma energia $E(\text{MeV}) = V$, onde V é a tensão no terminal (megavolts). No centro do terminal, o feixe atravessa uma fina folha de carbono, que faz com que vários elétrons do íon sejam arrancados, transformando o íon negativo num íon positivo. O íon positivo (com carga q) sofre então uma força repulsiva devido ao potencial positivo do terminal, sendo novamente acelerado em direção à extremidade inferior do acelerador. A energia adquirida nesta etapa é $E(\text{MeV}) = qV$. Portanto a energia total do íon é $(q+1)V$. Após a aceleração, o feixe de íons é selecionado em carga pelo ímã M200 e defletido da vertical para horizontal. Posteriormente o feixe é transportado ao ímã chaveador ("switching magnet") onde seleciona-se a canalização a ser usada para a experiência. Para nossos experimentos foi usado o canal 30 A.

4.4.2 Câmara de Reação

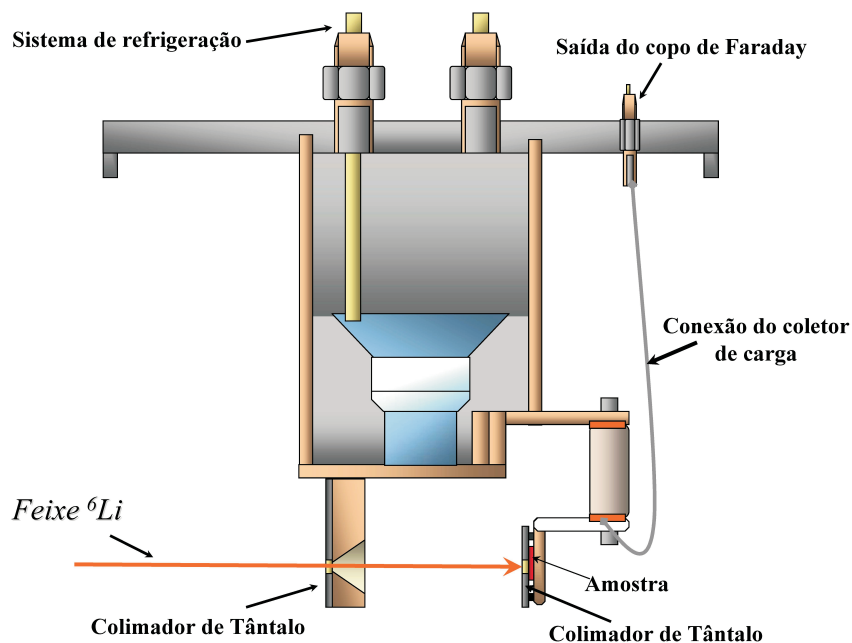


Figura 4.6: Esquema da câmara de reação com porta amostras construída no laboratório Pelletron

O processo de irradiação das amostras foi realizado numa câmara de reação com porta-amostra construído especialmente para a produção e implantação de núcleos radioativos no laboratório Pelletron (fig.4.7). O porta-amostra é refrigerado por um fluxo constante de água durante a irradiação. Na câmara, foi adaptado um coletor de carga que serve para monitorar a quantidade de carga depositada na amostra. O conjunto câmara mais o porta-amostras é colocado na canalização 30 A do acelerador (fig.4.7) sob condições de alto vácuo ($\approx 10^{-6} \text{ torr}$). A irradiação do alvo com feixe de lítio é feita durante um intervalo de tempo suficiente para atingir a atividade necessária para as medidas CAP.

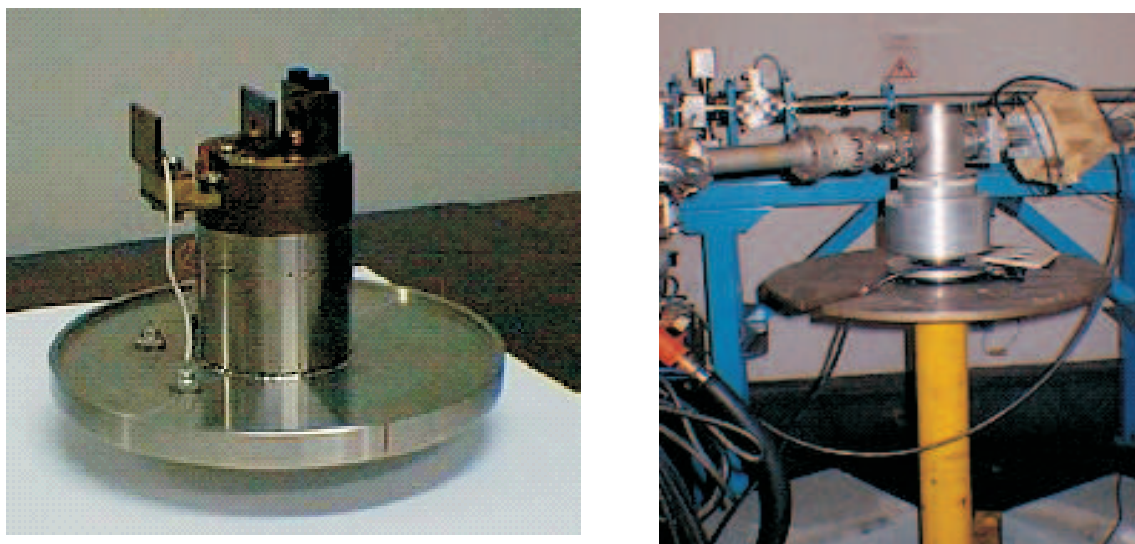


Figura 4.7: câmara de reação e Canalização 30 A

4.4.3 Identificação dos núcleos radioativos contaminantes

Durante a irradiação das amostras com o feixe de ${}^6\text{Li}$, além da produção de ${}^{111}\text{In}$, também são produzidos radioisótopos que resultam da reação de ${}^6\text{Li}$ com os outros componentes das ligas, Mn e Z ($Z = \text{Sn, Sb, Ge, In}$), isótopos estes chamados de contaminantes. Entretanto, estes radioisótopos contaminantes produzidos no processo de implantação apenas interferem com as medidas CAP se a vida média destes forem comparáveis à do ${}^{111}\text{In}$, e se as energias dos raios- γ no seu decaimento estiverem dentro da faixa de energia da cascata

gama do ^{111}Cd . Por este motivo é necessário identificar todos os radioisótopos contaminantes da amostra. Para determinar os produtos da reação foram utilizados cálculos com o programa Fusão-Evaporação PACE [34]. Desta maneira, após o processo de implantação, foram obtidos espectros de raios- γ utilizando detectores HPGe com a finalidade de identificar tanto o núcleo de prova ^{111}In como os produtos contaminantes radiativos.

4.5 Espectrômetro de Correlação Angular $\gamma - \gamma$

O espectrômetro de correlação angular $\gamma - \gamma$ utilizado neste trabalho é constituído de quatro detectores cintiladores de Fluoreto de Bário (BaF_2), associados a um sistema eletrônico para medidas de coincidências gama-gama atrasadas.

O cintilador inorgânico de (BaF_2) tem atraído muita atenção nos últimos anos, devido a seu potencial de aplicação nas medidas rápidas em tempo. Inicialmente os detectores de NaI(Tl) foram usados em estudos de CAP por ter uma boa resolução em energia. No entanto, a resolução em tempo não é muito boa para medidas de interações com alta frequência (acima 300 MHz). Algumas das propriedades do BaF_2 são comparadas com as propriedades dos detectores de NaI(Tl) na tabela 4.1.

Propriedades	BaF2-(1)	BaF2-(2)	NaI(Tl)
Comprimento de onda(nm)	220	310	415
Densidade(g/cm ³)	4,89	4,89	3,67
Constante principal de decaimento (μs)	0,0006	0,62	0,23
Outra propriedade	não é higroscópico		higroscópico

Tabela 4.1: Algumas propriedades do cintilador BaF_2 comparado com o cintilador de NaI(Tl). (1) Componente rápida, (2) componente lenta

O sistema eletrônico associado ao espectrômetro utiliza configuração *lento-rápido*, permitindo a geração de 12 espectros de coincidência gama-gama atrasadas, sendo 4 espectros com detectores em 180° e 8 espectros em 90° (fig.4.8). Dois sinais são obtidos

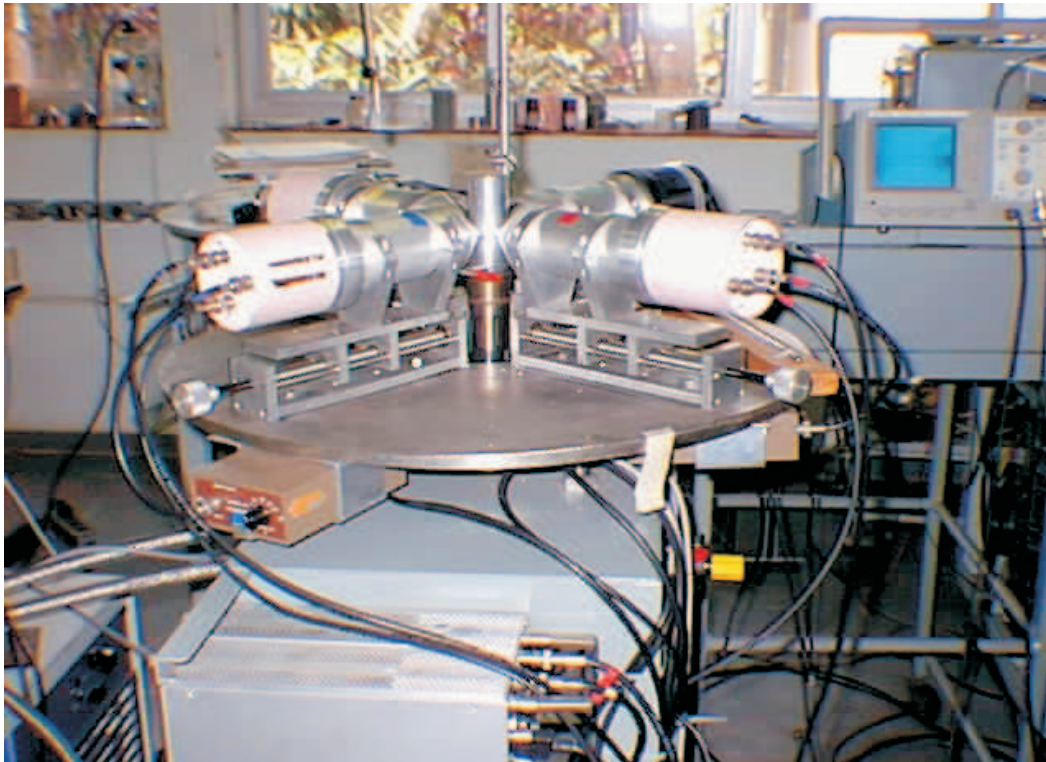


Figura 4.8: Espectrômetro de Correlação Angular $\gamma-\gamma$ formado por 4 detectores de BaF_2

do fotomultiplicador, um para medida de tempo e o outro para a energia. O sinal de tempo vindo do ânodo do fotomultiplicador é processado pelo discriminador de fração constante (CFD), gerando um pulso correlacionado com o instante em que o raio gama é detectado (marca de tempo). O sinal de energia extraído do dínodo é amplificado pelas unidades Pré-Amplificador (PRE)(ORTEC modelo 113) e Amplificador de Espectroscopia (AMP)(ORTEC modelo 571). A saída do amplificador é aplicada a dois analisadores monocanais de tempo (SCA1, SCA2)(ORTEC modelo 551) que selecionam energias de cada um dos gamas da cascata e fornecem um pulso de saída no instante do cruzamento do pulso bipolar do AMP. Deste modo cada detector fornece um sinal de “*Start*” ou de “*Stop*”, conforme detecção do primeiro ou segundo gama da cascata respectiva. O sinal do SCA é utilizado para validar os sinais de marca de tempo (CFDs)(ORTEC modelo 473A). Para tanto são feitas coincidências (AND)((ORTEC modelo CO4020) entre o sinal rápido

(tempo) e o sinal lento (energia) correspondente. Antes de ser efetuada a coincidência, é necessário atrasar o sinal rápido por cerca de $2.5 \mu\text{s}$ para compensar o tempo necessário à análise do sinal em energia. Este atraso (DELAY) é obtido utilizando-se aproximadamente 650 m de cabo coaxial-especial por detector. O sinal de saída de unidade AND carrega simultaneamente a informação do instante de emissão da radiação e o valor da energia do raio gama.

O espectrômetro do laboratório de Interações Hiperfinas (LIH) utiliza somente um conversor de tempo em amplitude (TAC) (Camberra modelo 2145) e um analisador multicanal (MCA) (ADAM 920-16). Assim, os sinais de “start” de todos os detectores são misturados na unidade (OR) e aplicados na entrada “start” do TAC. Procedimento semelhante é realizado para os sinais de “stop”. As saídas das unidades “OR” não produzem nenhuma informação sobre o detector que originou os sinais. Essa informação deve ser obtida através do roteador (ROT) que recebe todos os sinais individuais de “start” e “stop”, e determina o par de detectores que originou os sinais em coincidência. Após essa determinação, o roteador envia um comando “(Strobe)” ao TAC para liberar o sinal de saída

O sinal de saída do TAC é aplicado ao ROT que o envia para uma das 12 entradas multiplexadas do MCA, de acordo com a combinação dos detectores que originaram a coincidência entre os raios gama. A conversão do sinal analógico em digital é efetuada pelo ADC e seu resultado é armazenado em uma região de memória do MCA. Os dados armazenados na memória dão origem aos 12 espectros de coincidência gama-gama atrasada que são processados através de um microcomputador “PC” para obter o espectro $A_{22}G_{22}(t)$.

4.5.1 Sistema criogénico

Como a temperatura de transição T_c e T_N das amostras estudadas está abaixo da temperatura ambiente, e sendo indispensável fazer medidas de interações hiperfinas magnéticas abaixo daquela temperatura, foi utilizado um dispositivo de refrigeração da amostra de

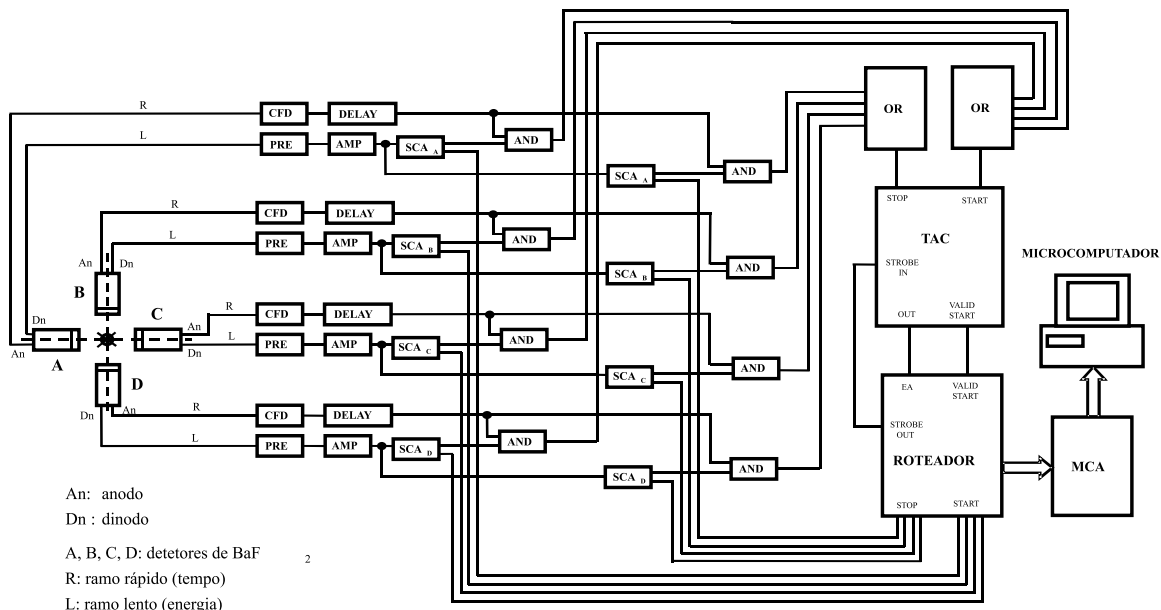


Figura 4.9: Sistema eletrônico do Espectrômetro PAC associado aos detectores de BaF₂

circuito fechado a gás de hélio, o qual serve para obter temperaturas de $\sim 9K$ até $300K$. Este sistema consiste num conjunto formado por um “dedo frio” ligado a um sistema de vácuo, um compressor de hélio que faz operar este gás em ciclos e um sistema de controle de temperatura.

4.6 Análise de Dados

Os 12 espectros de coincidência acumulados no multicanal foram obtidos para cada combinação de detectores nas quais são detectadas tanto coincidências verdadeiras como acidentais. Os espectros têm a forma de:

$$C(\theta, t)_{exp} = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_N}\right) W(\theta, t) + B \quad (4.1)$$

Onde τ_N é a vida média do estado intermediário, $W(\theta, t)$ é a função de Correlação

Angular dependente do tempo e B é a contagem de fundo devido às coincidências acidentais de raios gamas não correlacionados (que não pertencem ao mesmo núcleo). Esta contagem de fundo forma uma reta na base do espectro de coincidência, pois tem a mesma probabilidade de ocorrência em todos os canais [35]. O B é determinado como a média aritmética das contagens armazenadas na região antes do tempo zero e na região posterior a aproximadamente 10 meias-vidas do estado intermediário. O B é subtraído do espectro medido obtendo-se um espectro de coincidências verdadeiras.

$$C(\theta, t) = C(\theta, t)_{exp} - B \quad (4.2)$$

Feita a subtração das coincidências acidentais dos dados adquiridos, foi calculada a função de perturbação experimental utilizando as diversas combinações dos detectores para gerar a curva de $R(t)$, dada por uma combinação dos espectros de coincidência $W(\theta, t)$ [36]

$$R(t) = A_{22}G_{22} = 2 \left[\frac{\overline{C(180^\circ, t)} - \overline{C(90^\circ, t)}}{\overline{C(180^\circ, t)} + 2\overline{C(90^\circ, t)}} \right] \quad (4.3)$$

Onde:

$$\overline{C(180^\circ, t)} = \sqrt[4]{\prod_{i=1}^4 C(180^\circ, t)} \quad (4.4)$$

$$\overline{C(90^\circ, t)} = \sqrt[8]{\prod_{i=1}^8 C(90^\circ, t)} \quad (4.5)$$

As curvas $R(t)$ obtidas para a interação hiperfina magnética foram ajustadas pelos programas FITLAST [37] ou DEPACK [38] baseados em algoritmos de regressão não linear. Estes algoritmos requerem que sejam fornecidos dados de entrada. É utilizada a equação 2.15 mediante a qual a função $R(t)$ é ajustada:

$$A_{22}G_{22}(t) = A_{22} \left[0, 2 + 0, 4 \sum_{n=1}^2 \cos(i\omega_L) \right] \Delta(\omega_L, \tau) \Delta(\omega_L, \delta, \tau) \quad (4.6)$$

Nesta equação são levados em consideração o tempo de resolução do sistema detector-eletrônica (τ) e a distribuição de frequência (δ). Em nosso caso foi levado em conta o termo que contém a distribuição de frequência, enquanto o tempo de resolução não foi considerado pelo fato ser muito pequeno em relação à vida média do estado intermediário da cascata do ^{111}Cd . Como o *fator-g* do nível a 245 keV do ^{111}Cd é bem conhecido, é possível determinar o valor de B_{hf} através da medida da frequência de Larmor $\omega_L = \frac{\mu_N g B_{hf}}{\hbar}$.

Capítulo 5

Resultados Experimentais

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos tanto para caracterização das amostras com difração de raios-X como de medidas de correlação angular gama-gama perturbada.

5.1 Análise por difração de raios-X

Todas as amostras das ligas Heusler preparadas seguindo o procedimento citado no capítulo 4 foram analisadas pela difração de raios-X para verificação da estrutura de Heusler L2₁. Foi utilizada radiação de $Cu_{K\alpha}$ com comprimentos de onda 1.54056 Å e 1.54439 Å para medida nestes experimentos. A análise dos espectros de difração foi realizada com o programa DBWS9807 baseado no método de Rietveld, que utiliza parâmetros cristalográficos como dados de entrada, tais como parâmetro de rede, grupo espacial, etc., obtidos da literatura.

Na tabela 5.1 mostramos os parâmetros obtidos do ajuste dos dados e os encontrados na literatura. Os valores dos parâmetros de rede estão em bom acordo com aqueles da literatura em todos os casos.

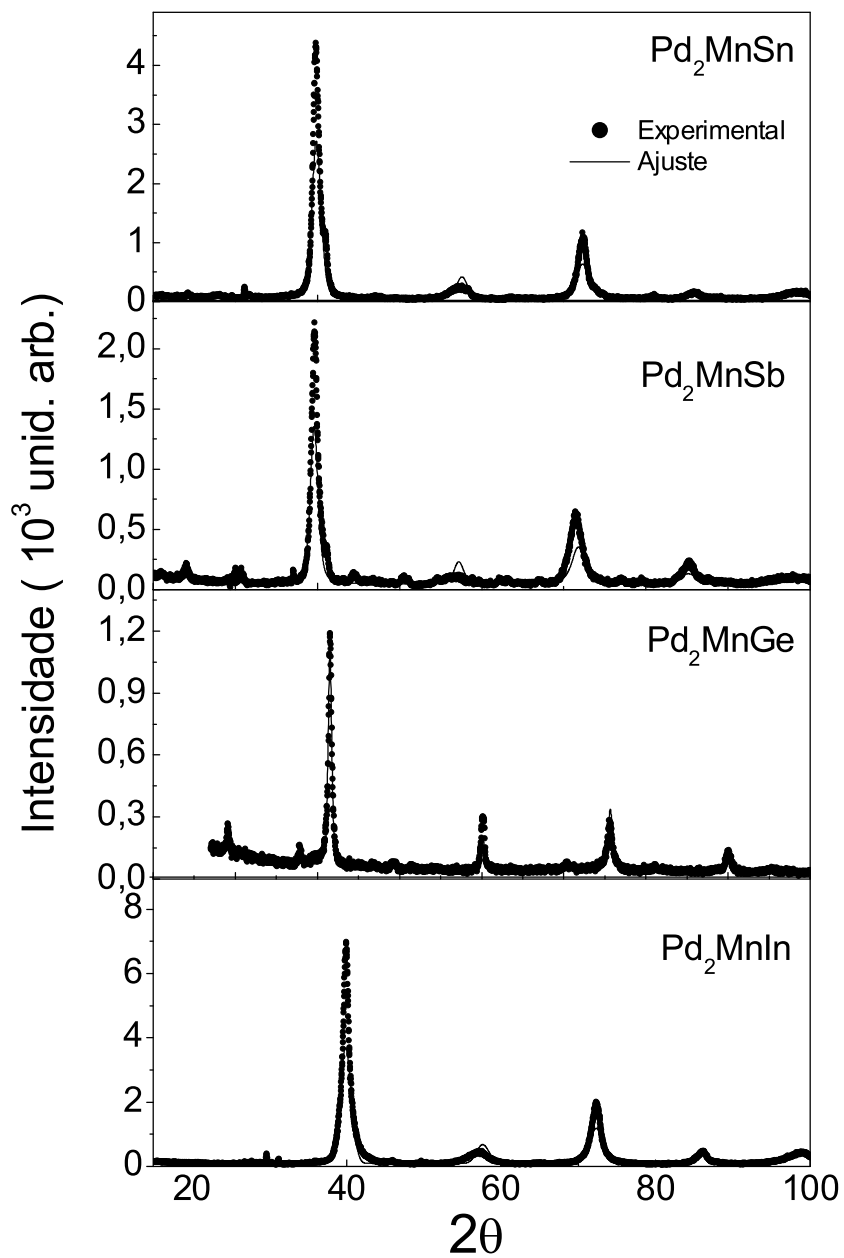


Figura 5.1: Espectro de difração de raios-X das ligas Heusler Pd_2MnZ (Sn,Sb,Ge,In)

Liga Heusler	Grupo espacial	Parâmetro de rede experimental (Å)	Parâmetro de rede Literatura (Å)
Pd_2MnSn	$Fm\bar{3}m$	6.374	6.380*
Pd_2MnSb	$Fm\bar{3}m$	6.442	6.424*
Pd_2MnGe	$Fm\bar{3}m$	6.162	6.182†
Pd_2MnIn	$Fm\bar{3}m$	6.404	6.373*

Tabela 5.1: Parâmetros de rede das ligas Heusler estudadas, †[30], *[49]

5.2 Produção do ^{111}In e verificação dos contaminantes

As amostras de ligas de Heusler foram irradiadas com feixe de ^6Li com energia de ~ 32 MeV. Foram necessárias apenas algumas horas de irradiação (da ordem de 8-10 horas) com corrente de feixe da ordem de $450 \mu\text{Amp}$ para obter uma atividade nas amostras em torno de $\sim 20\text{-}30 \mu\text{Ci}$. Após a implantação do ^{111}In as amostras foram deixadas na própria câmara por um período de 10-12 horas para decaimento dos radionuclídeos com meia-vidas curtas. Após este período as amostras foram retiradas e levadas a um espectrometro com detector de HPGc para medida de espectro dos raios- γ . Estes espectros permitiram identificar o ^{111}In nas amostras através dos raios gamas 171 keV e 245 keV com alta intensidade. Os espectros também permitiram identificar a presença de alguns outros radionuclídeos nas amostras. Os espectros destes radionuclídeos podem ser vistos nas figuras (fig.5.2, fig.5.3, fig.5.4 e fig.5.5). Como não foram observados raios gamas de energias maiores que 500-600 keV com intensidade significativa, estes não são mostrados nas figuras.

Estes outros radionuclídeos, chamados contaminantes que eventualmente poderiam interferir nas medidas de CAP, foram produzidos nas amostras através de reações nucleares induzidas pelo feixe de ^6Li com os núclídeos de elementos que compõem a amostra. Os canais de reação para a formação destes radionuclídeos, assim como suas energias e meia-vidas (da ordem de horas), são mostrados na tabela 5.2. Os radionuclídeos com meia-vidas

curtas (da ordem de minutos) não foram incluídos nesta tabela pois decaíam rapidamente. Uma análise detalhada do espectro gama foi feita e chegou-se à conclusão que nenhum contaminante produz interferência nas medidas de CAP onde coincidências gama-gama são medidas. No máximo em alguns casos estes contaminantes contribuíram com contagens no pico de prompt sem prejudicar a análise de dados.

Radioisotopo	$T_{1/2}$ (horas)	Energia do Raio- γ (keV)	Canal de Reação
^{109}In	4,2	203	$^{106}\text{Pd}(^6\text{Li},3\text{n})^{109}\text{In}$ $^{105}\text{Pd}(^6\text{Li},2\text{n})^{109}\text{In}$
^{123}I	13	158	$^{120}\text{Sn}(^6\text{Li},3\text{n})^{123}\text{I}$ $^{118}\text{Sn}(^6\text{Li},\text{n})^{123}\text{I}$ $^{121}\text{Sb}(^6\text{Li},\text{p}3\text{n})^{123}\text{I}$
^{125}Xe	17	188	$^{121}\text{Sb}(^6\text{Li},2\text{n})^{125}\text{Xe}$
^{77}Br	77	238	$^{74}\text{Ge}(^6\text{Li},3\text{n})^{77}\text{Br}$
^{73}Se	7.1	361	$^{70}\text{Ge}(^6\text{Li},3\text{n})^{73}\text{Br}(T_{1/2}=3.4\text{min}) \rightarrow ^{73}\text{Se}$
$^{118\text{m}}\text{Sb}$	5	254	$^{118}\text{In}(^6\text{Li},\text{p}2\text{n})^{118\text{m}}\text{Sb}$

Tabela 5.2: Canais de reação para a formação dos radionuclídeos observados nos espectros de raios- γ na região de interesse.

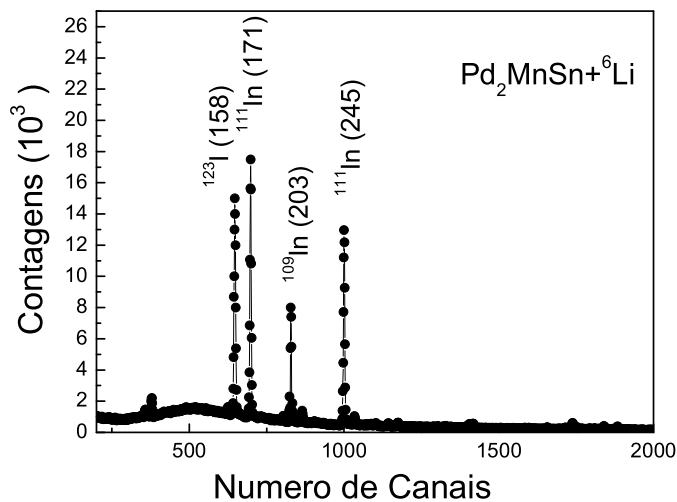


Figura 5.2: Espectro de raios- γ da amostra de Pd_2MnSn medida com detectores de HPGe após 12 horas da irradiação. Energias (keV) de raios- γ são indicados entre parênteses

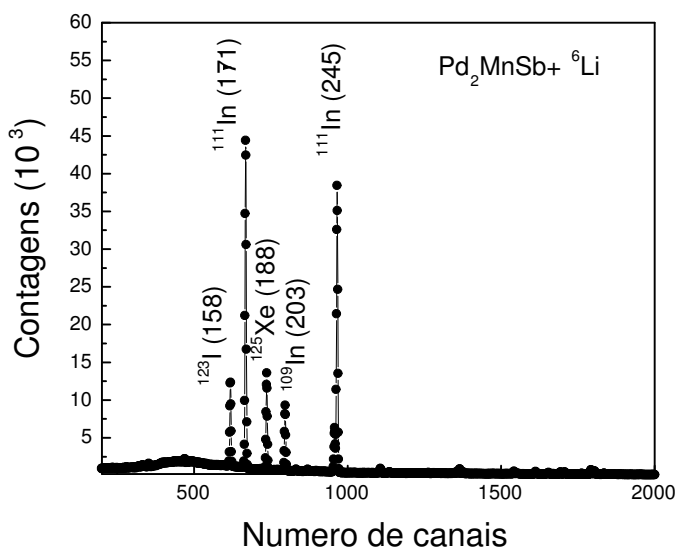


Figura 5.3: Espectro de raios- γ da amostra de Pd_2MnSb medida com detectores de HPGe após 12 horas da irradiação. Energias (keV) de raios- γ são indicados entre parênteses

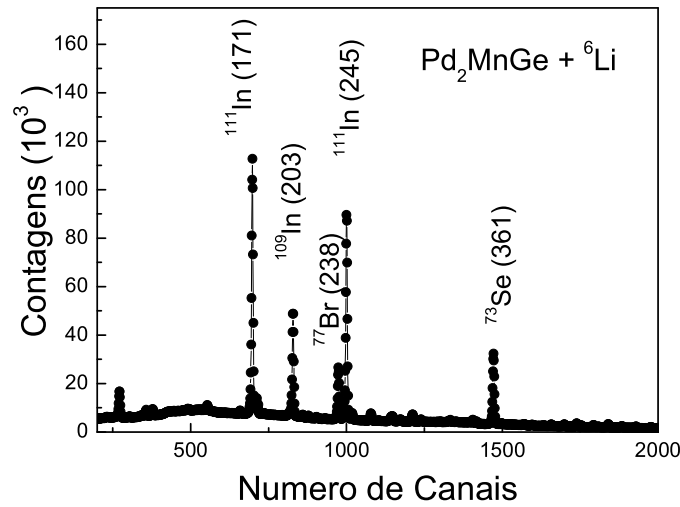


Figura 5.4: Espectro de raios- γ da amostra de Pd_2MnGe medida com detectores de HPGe após 12 horas da irradiação. Energias (keV) de raios- γ são indicados entre parênteses

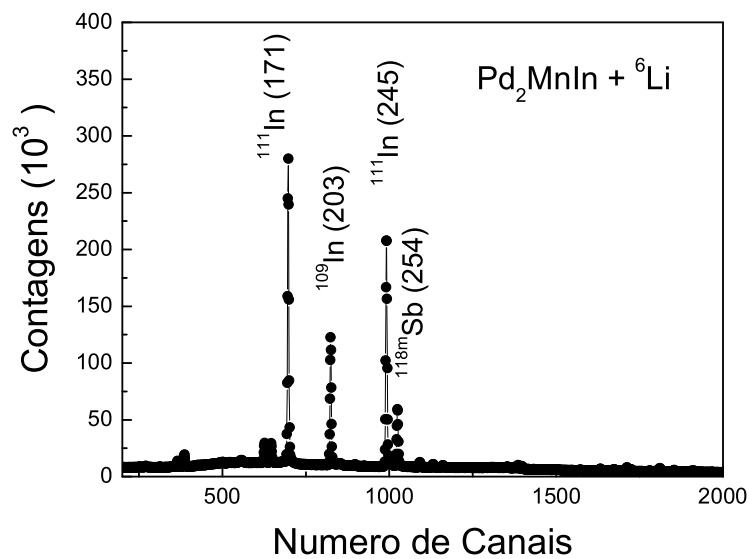


Figura 5.5: Espectro de raios- γ da amostra de Pd_2MnIn medida com detectores de HPGe após 12 horas da irradiação. Energias (keV) de raios- γ são indicados entre parênteses

5.3 Resultados experimentais das medidas CAP e determinação dos campos hiperfinos magnéticos

5.3.1 Liga Pd₂MnSn

Os espectros de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada (CAP γ - γ) medidos na temperatura ambiente sem nenhum tratamento térmico e após um tratamento térmico de 400 °C são mostrados na figura 5.6. Uma atenuação muito forte da função $R(t) \approx A_{22}G_{22}(t)$ pode ser observada após a irradiação da amostra. Esta atenuação é típica de amostras com danos de radiação sofridos durante a irradiação com feixe de ions pesados.

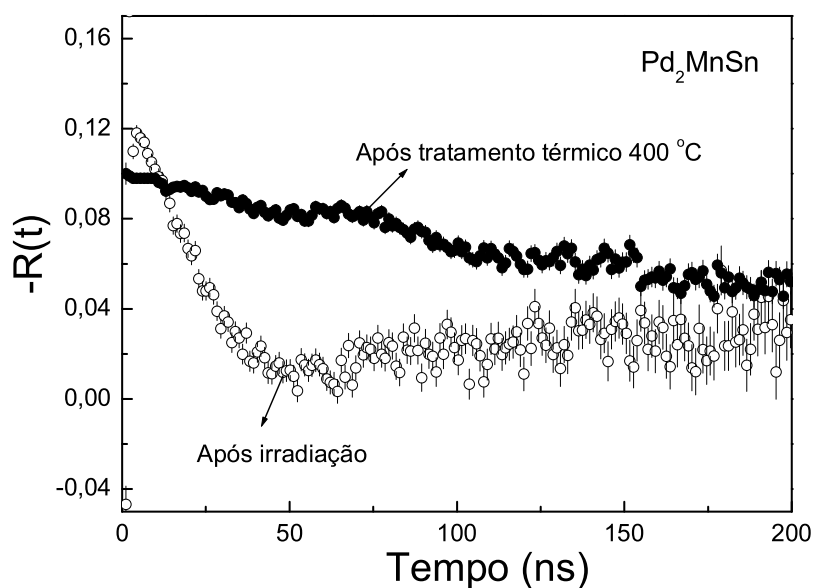


Figura 5.6: Espectros da função de perturbação após implantação e depois de um tratamento térmico de 400 °C durante 12 horas para a amostra Pd₂MnSn

Os danos de radiação porém podem ser reduzidos ou, as vezes, eliminados com tratamentos térmicos adequados. Isto foi observado após tratamento térmico a 400 °C durante 12 horas, que possibilitou recuperar substancialmente a amplitude da função

$R(t)$. No entanto, ainda pode ser observado um amortecimento lento na amplitude, que pode ser devido à presença de uma interação quadrupolar de baixa frequência causada por pequenos defeitos na estrutura ou impurezas nas amostras. Esta baixa frequência, no entanto, não interferiu na determinação dos parâmetros hiperfinos.

Após o tratamento térmico mencionado acima foram realizadas medidas CAP em diferentes temperaturas abaixo da temperatura de Curie $T_C = 189$ K da Liga Pd_2MnSn com a finalidade de observar o comportamento dos parâmetros hiperfinos (frequência de Larmor ω_L , distribuição de frequência δ , e a fração de ocupação do núcleo de prova) em função da temperatura. Os espectros de Perturbação e suas respectivas Transformadas de Fourier (TF) obtidos são mostrados na fig.5.8. Os ajustes e a análise dos dados foram realizados através do programa FITLAST [37] e DEPACK [38]. Para a análise do espectro foi usado um modelo que inclui duas interações magnéticas e uma interação elétrica. A interação elétrica foi ajustada para os dados a temperatura de 295 K. O valor da frequência quadrupolar $\omega_Q = 3.8 \pm 0.2$ Mrad/s foi mantido fixo na análise de todos os espectros medidos abaixo da temperatura de Curie.

Temperatura (K)	ω_L (Mrad/s)		δ (%)		fração (%)	
	Sítio Sn	Sítio Mn	Sítio Sn	Sítio Mn	Sítio Sn	Sítio Mn
180	157.8 (3)	40.8 (4)	10	8	85	15
160	195.5 (3)	67.7 (5)	6	14	75	25
150	213.5 (2)	76.3 (4)	4	8	75	25
120	255.7 (1)	93.1 (3)	2	5	74	26
100	277.5 (2)	101.8 (6)	2	4	79	21
10	319.8 (1)	119.2 (3)	2	1	81	19

Tabela 5.3: Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes das medidas de CAP da liga Pd_2MnSn . ω_L é a frequência de Larmor, δ (%) é a distribuição de frequência e fração(%) é a fração de ocupação do sítio pelo núcleo de prova

Os resultados mostraram duas frequências magnéticas bem definidas e foram associados aos núcleos de provas nos sítios de átomos de Mn e Sn respectivamente, conforme discussão mais detalhada no próximo capítulo. Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros são mostrados na tabela 5.3 e o comportamento da ω_L em função da temperatura é mostrado na fig.6.1.

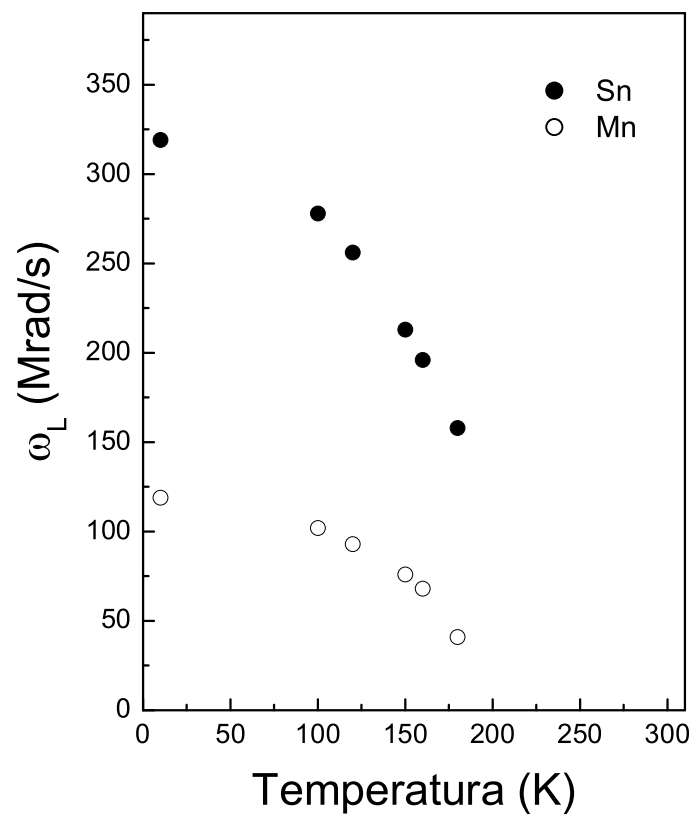


Figura 5.7: Dependência de ω_L em função da temperatura para a liga Pd₂MnSn

Após esta série de medidas foi realizado um novo tratamento térmico na amostra a 800 °C durante um período de 4 horas em atmosfera de argônio. Este processo mostrou

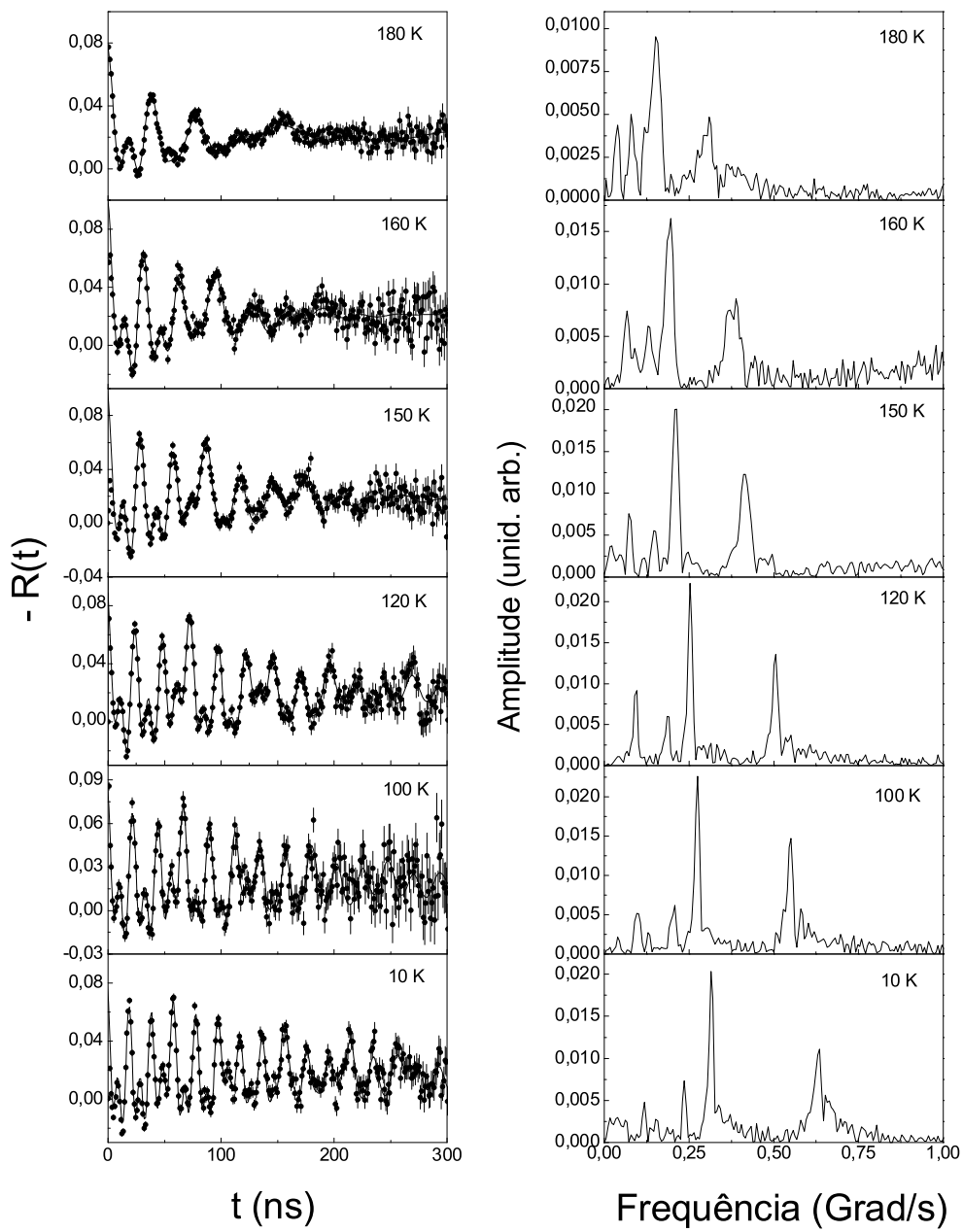


Figura 5.8: Funções de perturbação e correspondente transformada de Fourier nas diversas temperatura para a liga Pd_2MnSn após um tratamento térmico de $400\text{ }^\circ\text{C}$

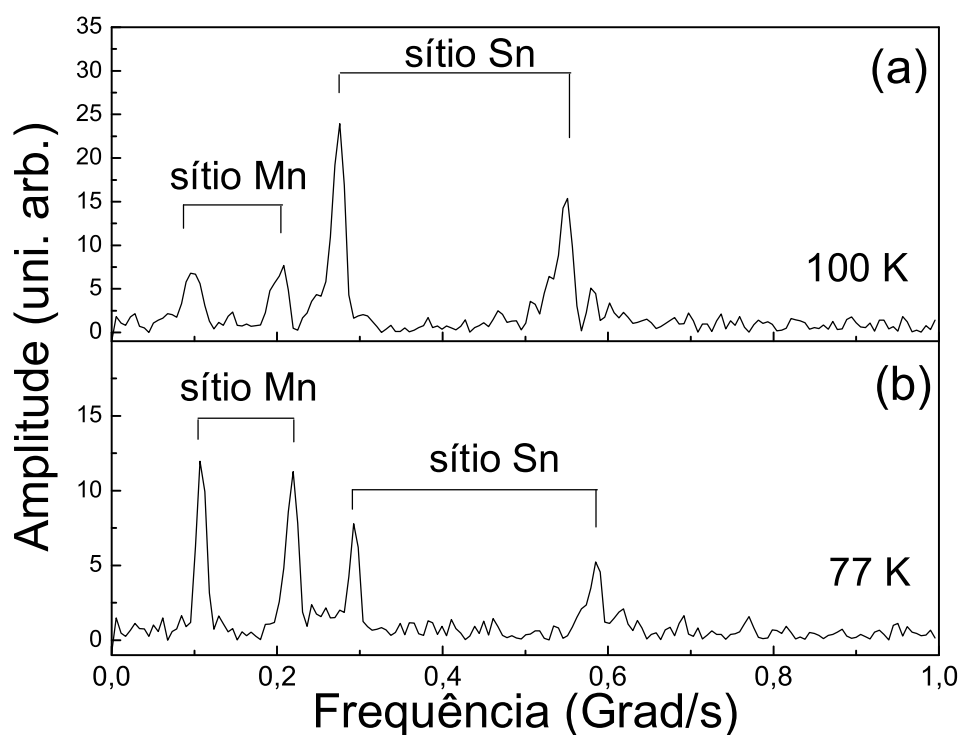


Figura 5.9: Transformada de Fourier para liga Pd₂MnSn antes (a) e depois (b) de um tratamento térmico a 800 °C por quatro horas

ser capaz de induzir mudanças na fração de ocupação do sítio pelo núcleo de prova. Foi observado um aumento da fração de ocupação do sítio do Mn em relação ao sítio de Sn, isto é, para um tratamento térmico de 400 °C se obteve uma fração de ocupação do núcleo de prova no sítio de Sn de 79% e no sítio Mn foi de 21% para uma temperatura de 100 K. Após o tratamento térmico a 800 °C foi observado uma fração de ocupação de 43% no sítio de Sn e no sítio de Mn uma fração de ocupação de 57%. Estes dados foram obtidos do ajuste do espectro de perturbação para uma temperatura de 77 K. Este resultado pode ser melhor observado na TF da figura 5.9.

5.3.2 Liga Pd₂MnSb

Na figura 5.10 são mostrados os espectros de CAP γ - γ medidos na temperatura ambiente sem tratamento térmico e após um tratamento térmico a 400 °C. No espectro após irradiação, é observada uma atenuação da função $R(t) \approx A_{22}G_{22}(t)$ menos acentuada que aquela na liga Pd₂MnSn. Esta pequena atenuação resulta dos danos de radiação sofridos durante a irradiação com feixe de ⁶Li. Observou-se que após um tratamento térmico a 400 °C durante 14 horas a amplitude da função R(t) diminuiu ligeiramente. No entanto, ainda pode ser observado um amortecimento lento na amplitude. Isto indica a presença de uma interação quadrupolar de baixa frequência provavelmente devido aos pequenos defeitos na estrutura cristalinas ou impurezas nas amostras. Esta baixa frequência não interferiu na determinação dos parâmetros hiperfinos.

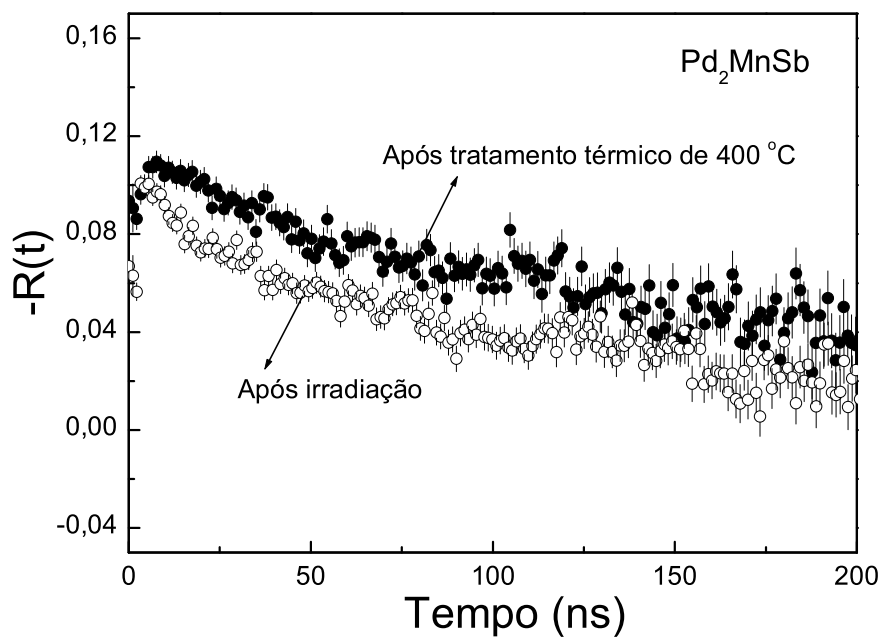


Figura 5.10: Espectro da função de perturbação após implantação e depois de um tratamento térmico de 400 °C durante 14 horas para a amostra Pd₂MnSb

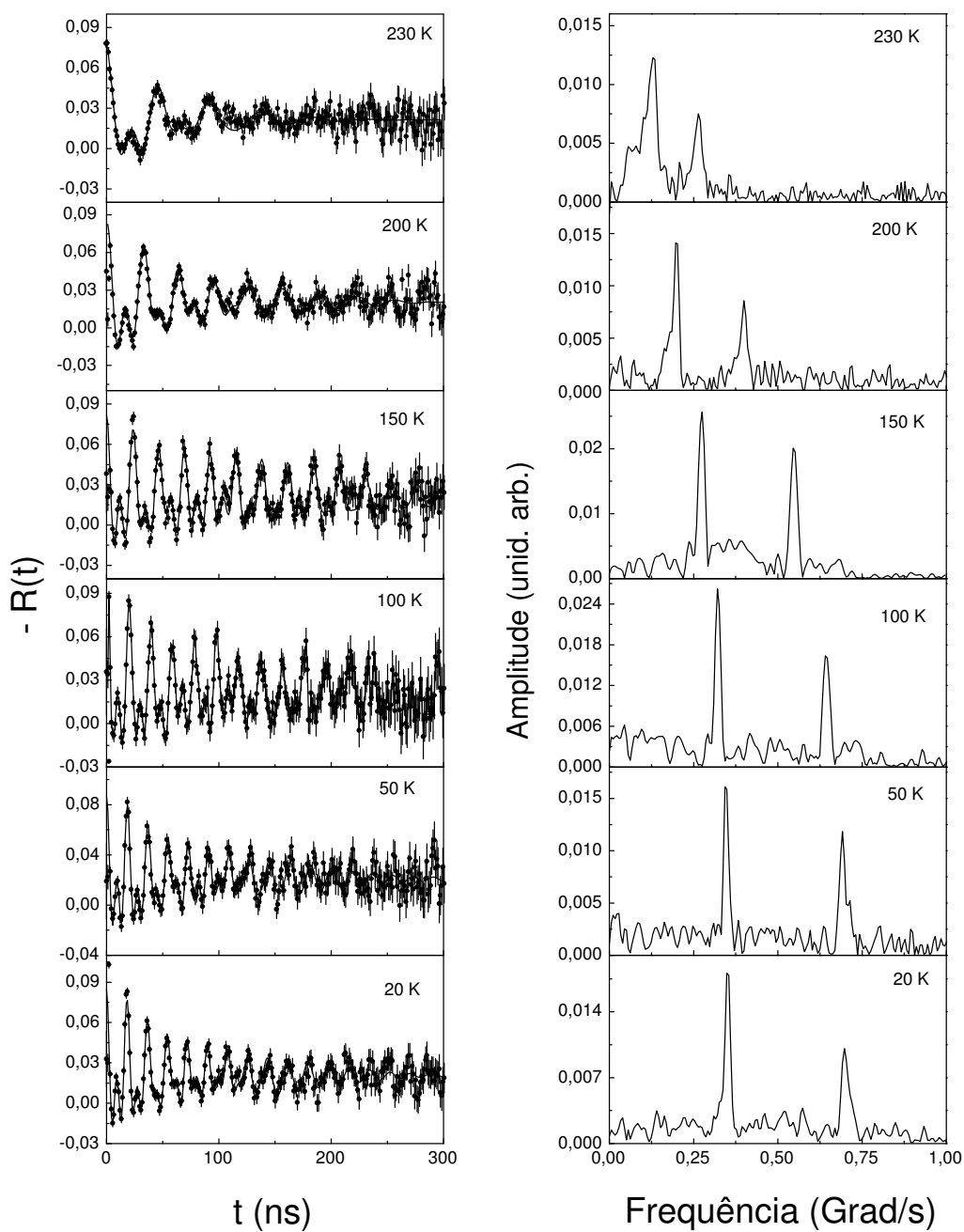


Figura 5.11: Funções de perturbação correspondente para Pd_2MnSb após de um tratamento térmico de $400\text{ }^\circ\text{C}$ e transformada de Fourier

Após o tratamento térmico inicial de 400 °C, foram realizadas medidas de CAP nas diferentes temperaturas abaixo da temperatura de transição $T_C = 247$ K, com a finalidade de observar o comportamento dos parâmetros hiperfinos em função da temperatura. Os espectros de perturbação obtidos são mostrados na figura 5.11 com suas respectivas TF.

Os ajustes e a análise dos dados foram realizadas usando um modelo que inclui duas interações magnéticas e uma interação elétrica. A interação elétrica foi analisada na temperatura de 295 K, obtendo-se o valor de $\omega_Q = 9.4 \pm 0.3$ Mrad/s, que foi mantido fixo no ajuste das medidas de interações magnéticas. Estes ajustes foram realizados através do programa DEPACK. Os resultados mostraram duas frequências magnéticas que foram associadas aos núcleos de provas nos sítios de átomos de Mn e Sb, respectivamente, como será discutido no proximo capítulo. Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros são mostrados na tabela 5.4 e o comportamento da ω_L em função da temperatura é mostrado na fig.6.2.

Temperatura (K)	ω_L (Mrad/s)		δ (%)		fração (%)	
	Sítio Sb	Sítio Mn	Sítio Sb	Sítio Mn	Sítio Sb	Sítio Mn
230	133.4(5)	93.2(3.2)	3	5	73	27
200	197.8(3)	166.6(2.2)	3	5	75	25
150	272.2(3)	237.7(1.2)	2	3	75	25
100	320.4(3)	287.6(1.6)	2	5	77	23
50	345.3(4)	312.3(1.2)	2	4	76	24
20	348.8(4)	316.5(1.2)	2	1	73	27

Tabela 5.4: Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes das medidas de CAP da liga Pd_2MnSb . ω_L é a frequência de Larmor, δ (%) é a distribuição de frequência e fração(%) é a fração de ocupação do sítio pelo núcleo de prova

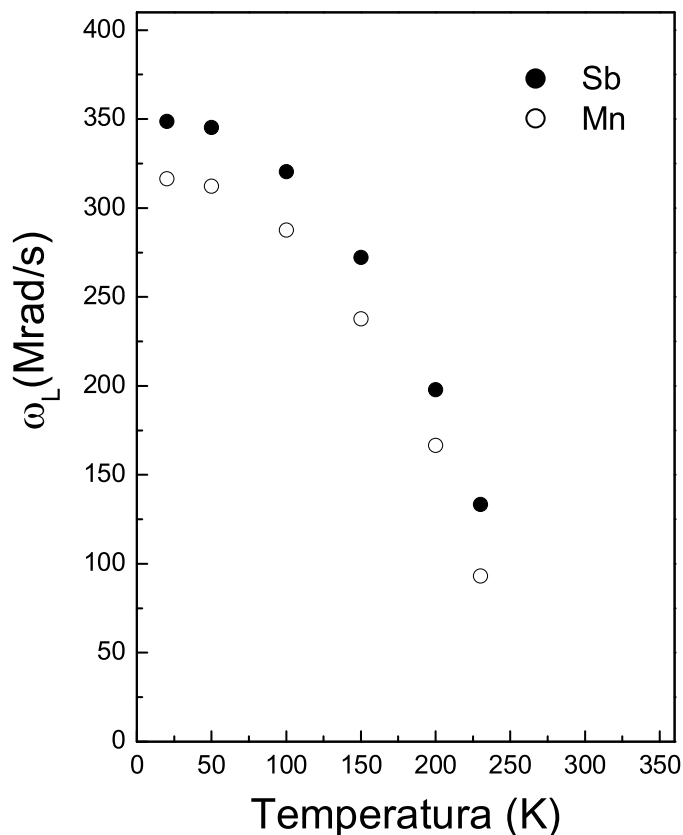


Figura 5.12: Dependência de ω_L em função da temperatura para a liga Pd_2MnSb

Após as medidas CAP foi realizado um tratamento térmico adicional a temperaturas de 800 °C durante um período de 6 horas em vácuo. As medidas após este tratamento térmico mostraram pequenas mudanças na fração de ocupação dos sítios atômicos pelo núcleo de prova (tabela 5.5). Para um tratamento térmico de 400 °C tinha-se, em média, 74% de fração da população do núcleo de prova no sítio de Sb e 25% no sítio Mn . Após o tratamento térmico a 800 °C, foi observada uma ocupação de 65% no sítio de Sb e 34% no sítio de Mn. A seguir são mostrados os espectros de perturbação após tratamento térmico de 800 °C (fig.5.13):

Temperatura (K)	ω_L (Mrad/s)		δ (%)		fração (%)	
	Sítio Sb	Sítio Mn	Sítio Sb	Sítio Mn	Sítio Sb	Sítio Mn
220	151.4(5)	127.2(3.2)	1	4	68	31
100	321.5(3)	288.7(1.6)	1	5	64	35
20	350.3(4)	312.9(1.2)	2	5	66	34

Tabela 5.5: Parâmetros obtidos dos ajustes das medidas da liga Pd₂MnSb com núcleo de prova ¹¹¹Cd após 800 °C. ω_L é a frequência de Larmor, δ (%) é a distribuição de frequência e fração(%) é a fração de ocupação do núcleo de prova

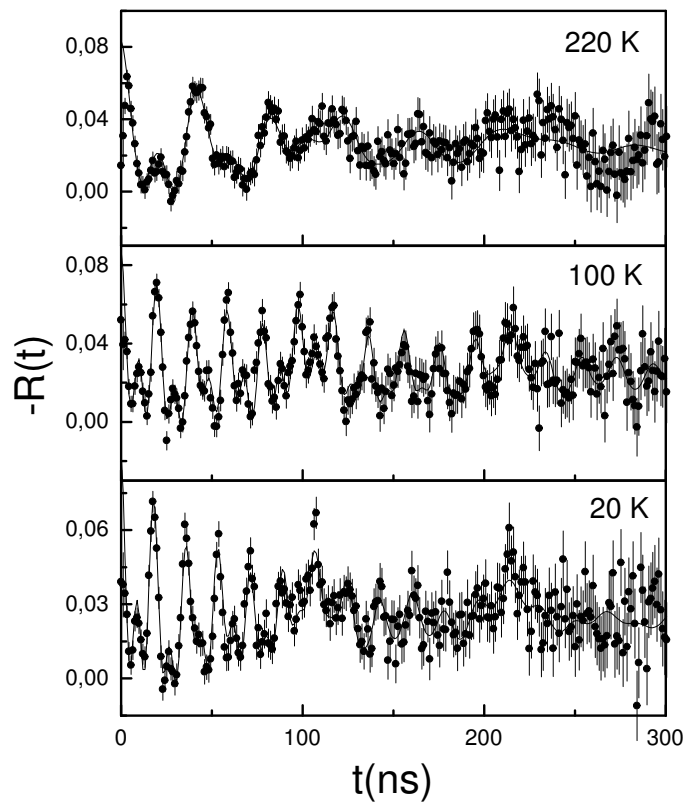


Figura 5.13: Espectros de perturbação para a liga a liga Pd₂MnSb obtidos após um tratamento térmico de 800 °C

5.3.3 Liga Pd_2MnGe

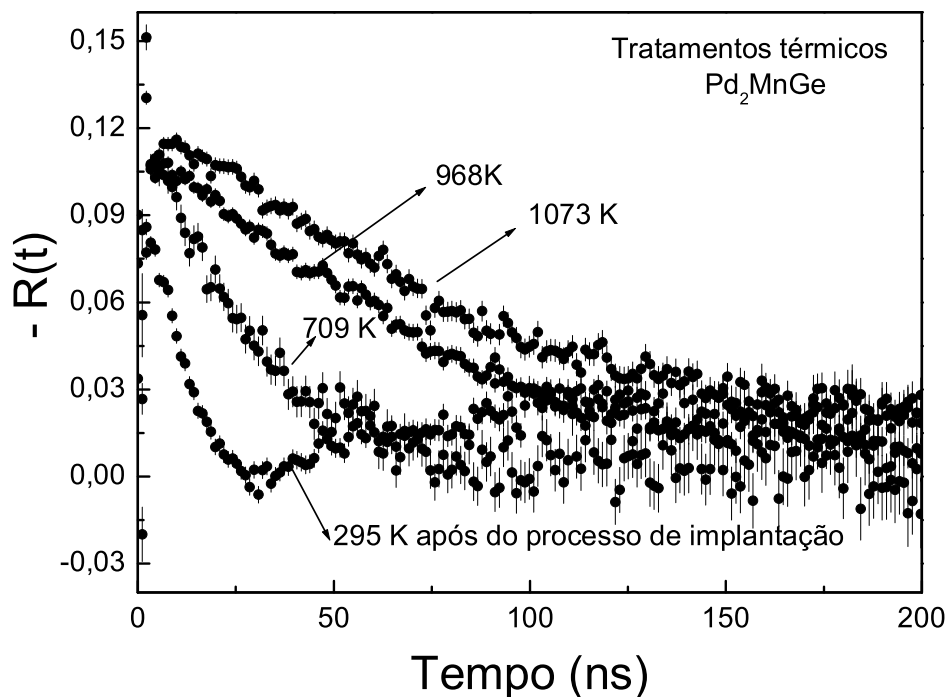


Figura 5.14: função $-R(t)$ para diferentes tratamentos térmicos da liga Pd_2MnGe

Foram confeccionadas três amostras para esta liga devido a dificuldades na obtenção da liga na estrutura correta $L2_1$, apesar de diversos tratamentos térmicos realizados. Desta forma, na terceira amostra, após realizado o processo de irradiação com feixe de ions de 6Li , foram feitos tratamentos térmicos a diferentes temperaturas seguidas de medidas de CAP com a finalidade de observar o comportamento da estrutura desta liga em função do tratamento térmico. Pode-se observar na figura 5.14 que para tratamentos térmicos a temperaturas mais altas ocorre um maior ordenamento da estrutura. No entanto, ainda pode ser observado um amortecimento lento na amplitude. Este comportamento pode ser devido à presença de pequena desordem ou a defeitos na estrutura da liga que causam uma interação quadrupolar baixa.

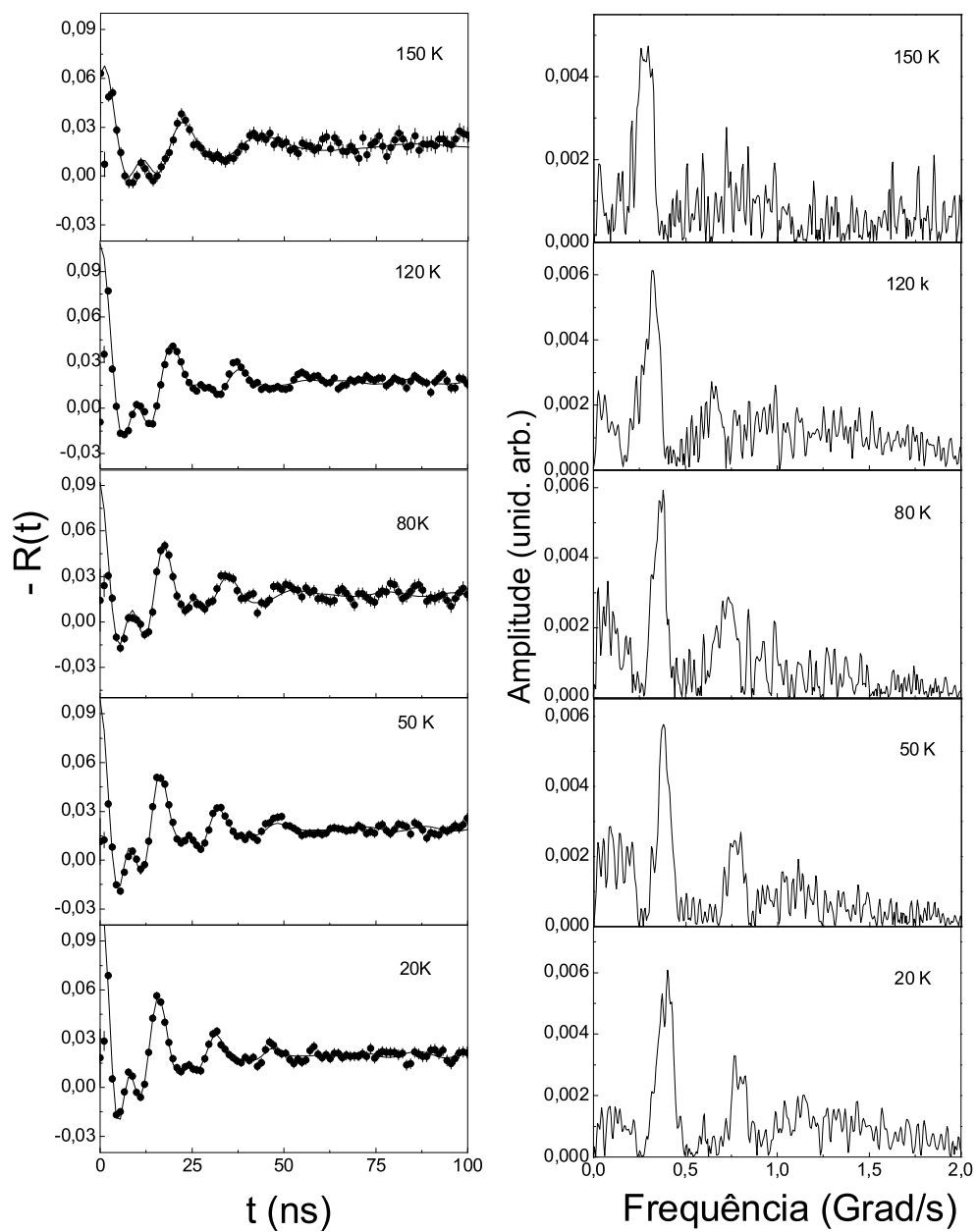


Figura 5.15: Funções de perturbação e transformada de Fourier para Pd_2MnGe em várias temperaturas após de um tratamento térmico de 24 horas a temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ com resfriamento rápido em água

Uma tentativa de tratamento térmico a 400 °C por 24 horas com resfriamento rápido da amostra em água (“*quenching*”) não melhorou o espectro, continuando a apresentar um pequeno amortecimento que não interferiu na determinação dos parâmetros hiperfinos. A amostra foi levada ao espectrômetro para as medidas CAP a diferentes temperaturas abaixo de $T_C = 170$ K, para a observação do comportamento dos parâmetros hiperfinos em função da temperatura. Os espectros de perturbação obtidos são mostrados na figura.5.15.

Temperatura (K)	ω_L (Mrad/s)		δ (%)		fração (%)	
	Sítio 1	Sítio 2	Sítio 1	Sítio 2	Sítio 1	Sítio 2
150	277.8(2)	139(1)	8	14	65	35
120	320.8(2)	220(1)	8	13	70	30
80	360.7(2)	246(1)	8	15	71	29
50	385.3(2)	278(1)	7	17	70	30
20	379.9(2)	291(1)	8	17	74	26

Tabela 5.6: Parâmetros hiperfinos obtidos nos ajustes dos espectros CAP da liga Pd_2MnGe . ω_L é a frequência de Larmor, δ (%) é a distribuição de frequência e fração(%) é a fração de ocupação dos sítios atômicos pelo núcleo de prova

Os Ajustes e análise dos dados foram realizados usando um modelo incluindo duas interações magnéticas e uma interação elétrica. A interação elétrica foi ajustada na temperatura de 295 K, na qual se obteve o valor de $\omega_Q = 34.9 \pm 0.6$ Mrad/s, que foi mantido fixo no ajuste das medidas de interações magnéticas. Os resultados mostraram duas frequências magnéticas que foram associadas aos núcleos de provas nos sítios de átomos de Ge e o segundo sítio provavelmente ao sítio de Mn, de acordo com a discussão a ser realizada no próximo capítulo. Os parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros são mostrados na tabela 5.6. O comportamento da ω_L em função da temperatura é

mostrado na fig.5.16

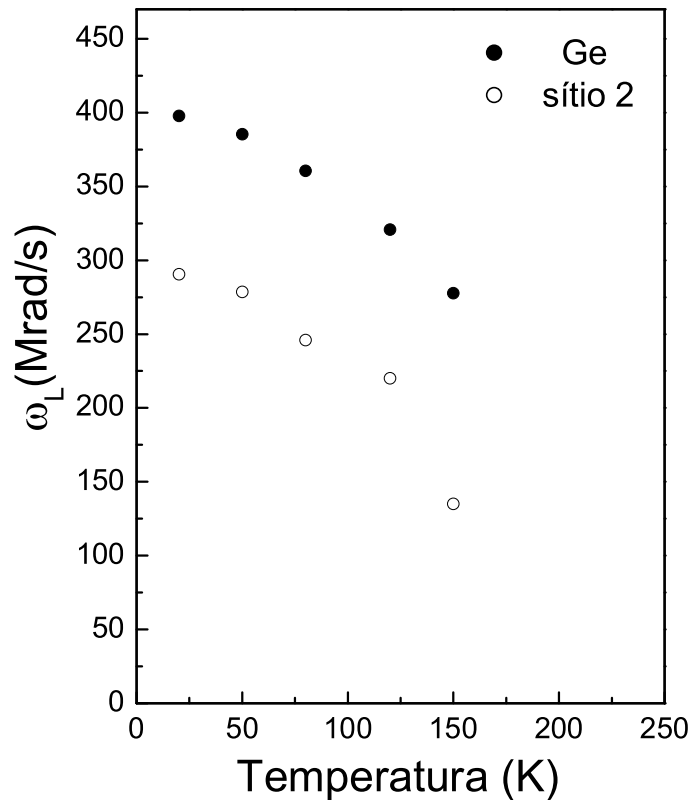


Figura 5.16: Dependência da ω_L com a temperatura para a liga Pd_2MnGe

5.3.4 Liga Pd_2MnIn

Os espectros de CAP obtidos na temperatura ambiente sem tratamento térmico e após um tratamento térmico a 400 °C são apresentados na figura 5.17. Uma atenuação muito forte da função $R(t) \approx A_{22}G_{22}(t)$ pode ser observada após a irradiação da amostra. Tal fato, como foi mencionado para as outras ligas, é típico de amostras que sofrem danos de irradiação com feixe de ions pesados. Porém, foi observado que após tratamento térmico a 400 °C durante 12 horas foi possível recuperar ligeiramente a amplitude da função $R(t)$. No entanto, ainda pode ser observado um amortecimento na amplitude, causado

por uma pequena interação quadrupolar. Esta frequência não interferiu na determinação dos parâmetros hiperfinos.

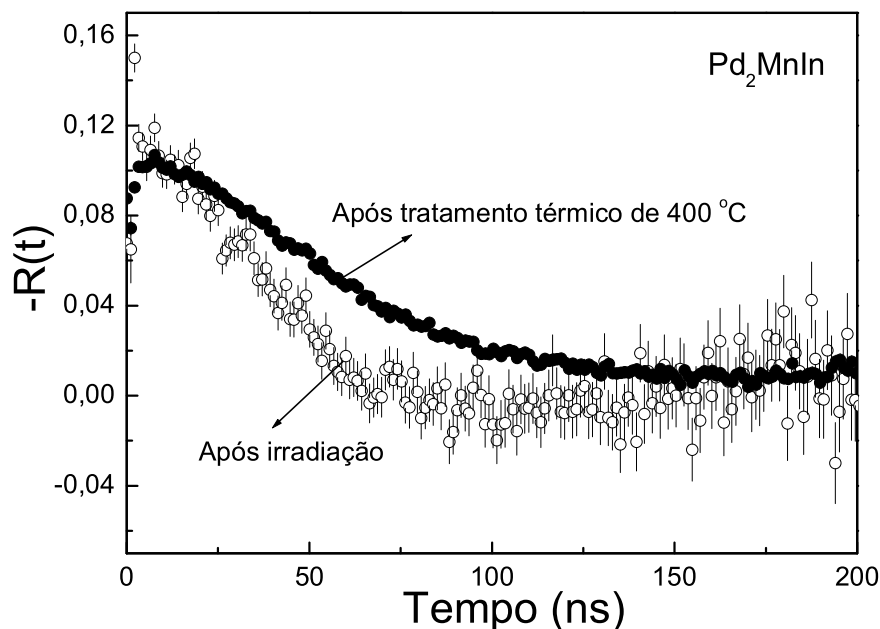


Figura 5.17: Função de perturbação após implantação e depois de um tratamento térmico de 400 °C durante 12 horas para a amostra Pd₂MnIn

Após o tratamento térmico de 400 °C a amostra foi levada ao espectrômetro para as medidas CAP abaixo de $T_N=142$ K, mas não foi observada nenhuma interação magnética. Esta observação é consistente como a estrutura antiferromagnética desta liga, discussão que também será realizada no próximo capítulo. Em seguida, foi feito um novo tratamento térmico de 800 °C durante 4 horas. Os espectros de Perturbação obtidos após este tratamento térmico são mostrados na figura 5.18.

A análise dos dados mostrou apenas uma interação magnética que foi associada ao núcleo de prova no sítio do átomo de Mn, como será discutido no próximo capítulo. O espectro a temperatura ambiente foi analisado com interação quadrupolar sendo obtida $\omega_Q = 11.6 \pm 0.7$ Mrad/s. Esta interação foi levada em conta na análise da interação

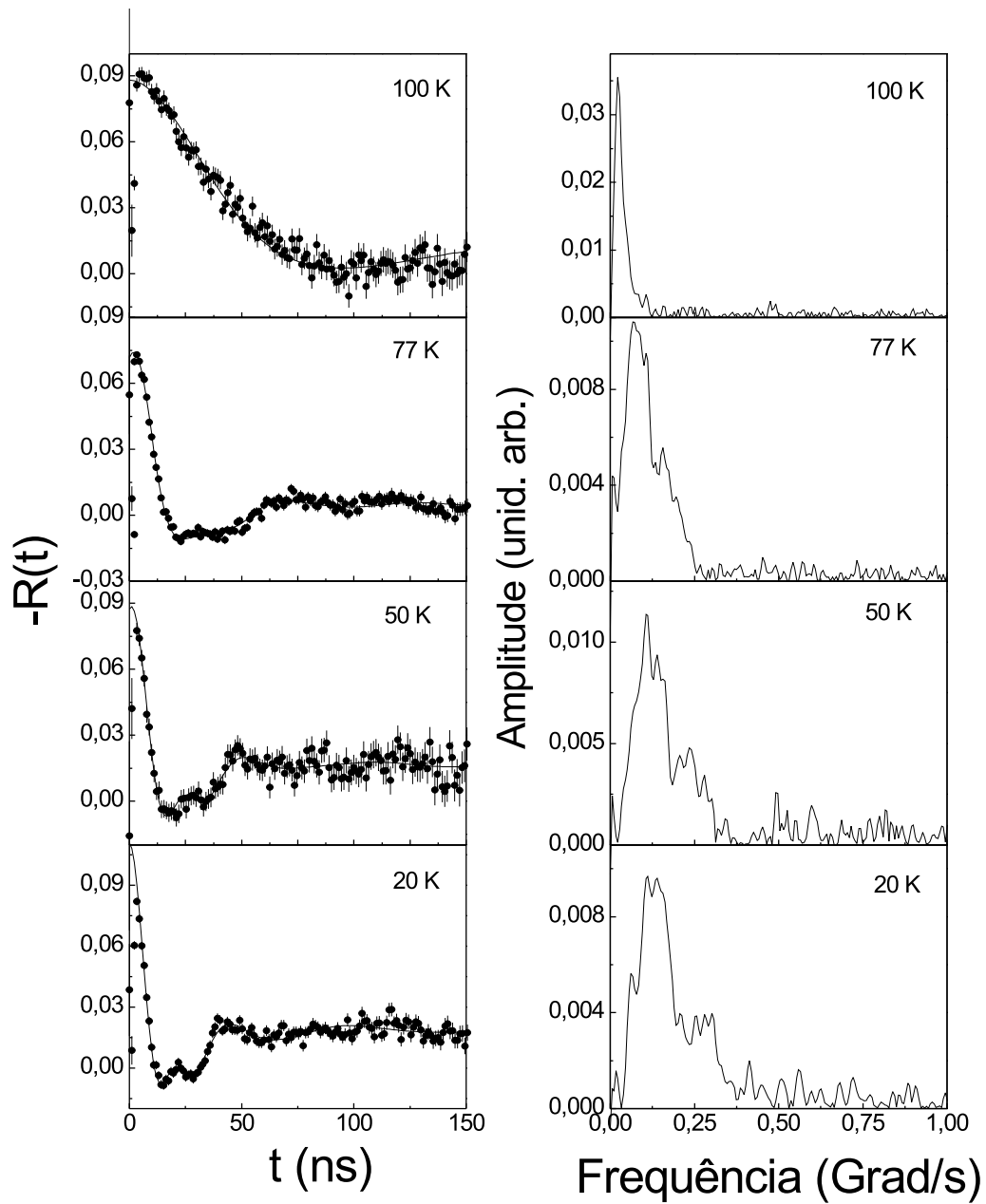


Figura 5.18: Espectros de perturbação e transformada de Fourier obtidos para a liga Pd_2MnIn após um tratamento térmico de 800°C durante 4 horas

magnética. Os resultados obtidos do ajuste dos espectros CAP são mostrados na tabela 5.7.

Temperatura (K)	ω_L (Mrad/s)	δ (%)
100	18 (2)	4
77	81.1 (2)	39
50	123.8(2)	19
20	137 (1)	21

Tabela 5.7: Parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste dos espectros PAC da liga Pd_2MnIn . ω_L é a frequência de Larmor, δ (%) é a distribuição de frequência

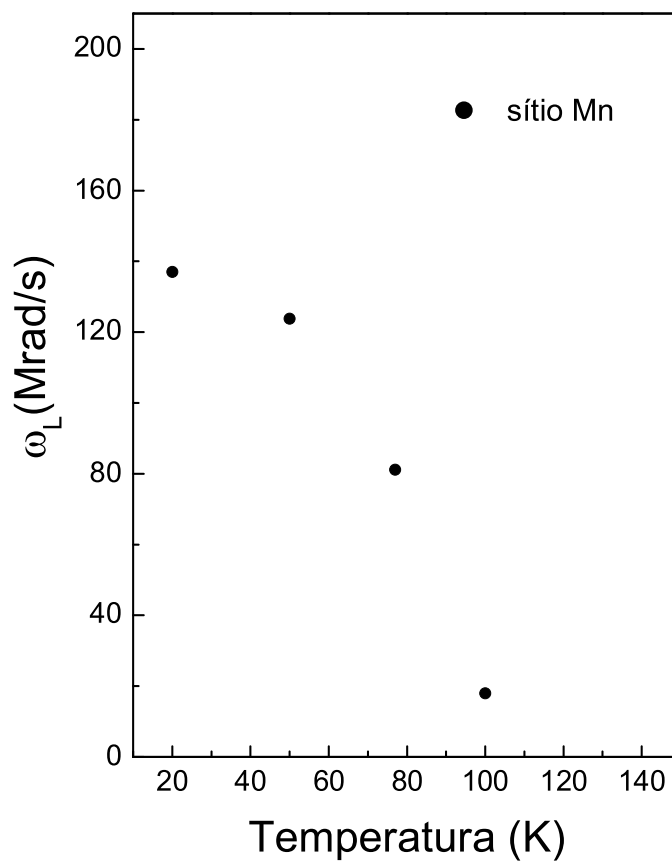


Figura 5.19: Dependência da ω_L em função da temperatura para a liga Pd_2MnIn

Capítulo 6

Discussão dos Resultados

Os compostos intermetálicos com estrutura ordenada do tipo $L2_1$ e de composição química Pd_2MnZ , no qual Z é um elemento da série s-p, podem ter diferentes estruturas magnéticas que dependem do elemento Z . As estruturas podem ser tanto ferromagnéticas como em Pd_2MnSn , Pd_2MnSb e Pd_2MnGe ou antiferromagnética como em Pd_2MnIn . As ligas estequiométricas com $Z = Sn, Ge, Sb$ e In foram estudadas no passado por espectroscopia CAP [40] [45] [48][46]. O momento magnético nestas ligas tem um valor de $\sim 4.2 \mu_B$ por unidade de fórmula e confinado no átomo de manganês. Algumas das propriedades estruturais e magnéticas foram apresentadas na tabela 3.2 do capítulo 3. No capítulo anterior foi apresentado a metodologia utilizada no processo de produção e implantação do núcleo de prova nestas ligas. Também apresentaram-se os dados experimentais e resultados obtidos dos ajustes dos espectros de perturbação $R(t) \approx A_{22}G_{22}(t)$. Como foi explicado no capítulo 2, a função de perturbação $G_{22}(t)$ contém informação sobre a frequência de Larmor $\omega_L = \frac{\mu_N g B_{hf}}{\hbar}$ onde g é o *fator-g* do estado 245 keV do ^{111}Cd . Portanto como o fator *fator* $g=0.306$ é conhecido, uma vez obtida a frequência de Larmor é possível determinar o campo hiperfino magnético (B_{hf}).

No presente capítulo são discutidos os resultados de campos hiperfinos magnéticos obtidos para as ligas Pd_2MnZ ($Z=Sn, Sb, Ge, In$) no presente trabalho. Os resultados são comparados com os valores da literatura.

6.1 Pd₂MnSn

Estudos de B_{hf} na liga Pd₂MnSn foram realizados no passado [40] [45] [46], utilizando núcleo de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ introduzido na amostra durante o processo de confecção da liga pela fusão dos componentes metálicos. Foi observado nestes casos que o núcleo de prova substituiu os átomos de Sn [40]. Por outro lado foi constatado que, quando o núcleo de prova $^{111}\text{Ag} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ é introduzido na mesma liga via difusão térmica, este ocupa o sítio do átomo de Mn [41]. No presente trabalho, no qual o núcleo de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ foi substituído via implantação iônica, observaram-se duas interações magnéticas. A determinação da frequência de Larmor ω_L a partir de espectros de PAC permitiu obter os valores do B_{hf} . Os valores de B_{hf} para as diferentes temperaturas são apresentados na tabela 6.1. Os valores de B_{hf} determinados desta forma para os dois sítios foram 21.8(1)T e 8.1(4)T a temperatura 10 K. O maior valor do B_{hf} foi atribuído aos núcleos de prova substituindo os sítios atômicos do Sn e o menor valor substituindo os sítios atômicos do Mn . Estas atribuições estão em conformidade com os resultados experimentais referenciados na literatura, assim como os obtidos através de cálculos teóricos baseados em primeiros princípios [40][41].

Temperatura (K)	B_{hf} (T)	
	Sítio Sn	Sítio Mn
180	10.7 (1)	2.79 (3)
160	13.3 (1)	4.62 (4)
150	14.6 (1)	5.21 (3)
120	17.5 (1)	6.36 (5)
100	18.9 (1)	6.95 (5)
10	21.8 (1)	8.14 (4)

Tabela 6.1: Valores dos B_{hf} a diferentes temperaturas abaixo da temperatura de transição $T_C = 189$ K da liga Pd₂MnSn utilizando núcleo de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$

Na figura 6.1.a é mostrada a variação do B_{hf} em função da temperatura. Este

resultado permitiu a determinação do valor da temperatura de transição de fase magnética de $T_C = \sim 189$ K. O resultado está em bom acordo com o valor da literatura apresentado na tabela 3.2. É observado também que os valores do campo hiperfino reduzido $\frac{B_{hf}(T)}{B_{hf}(0)}$ em função da temperatura reduzida $\frac{T}{T_C}$ seguem o comportamento da função de Brillouin para $J = \frac{5}{2}$ conforme a teoria do campo molecular (fig. 6.1.b) [42].

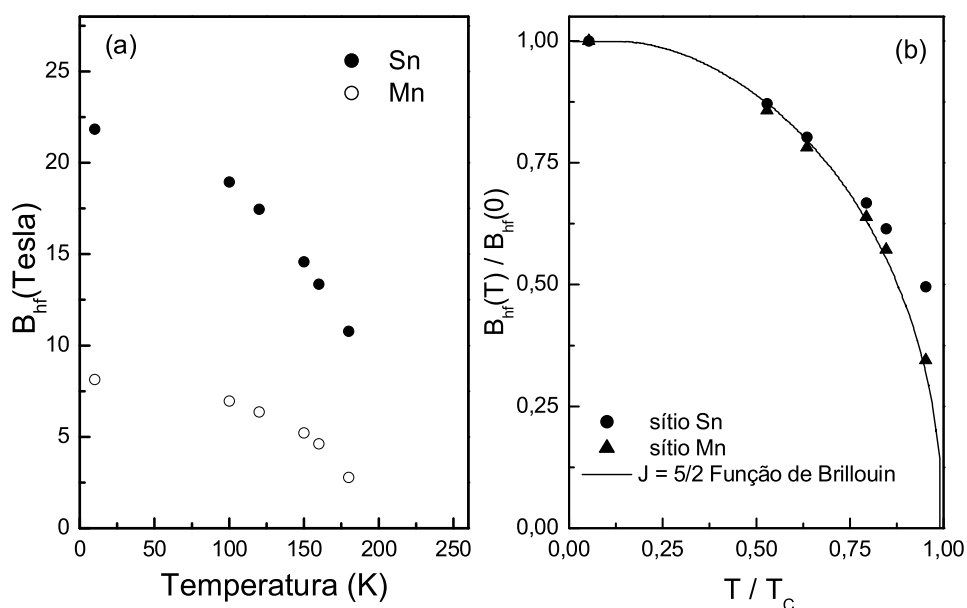


Figura 6.1: (a) B_{hf} em função da temperatura para a liga Pd_2MnSn . (b) B_{hf} reduzido como uma função da temperatura reduzida, a linha contínua é a função de Brillouin para $J = 5/2$

6.2 Pd_2MnSb

Estudos de B_{hf} na liga Pd_2MnSb foram realizados no passado, não só pela técnica de espectroscopia CAP mais também por espectroscopia *Mössbauer* utilizando o núcleo de prova ^{121}Sb [43][44]. No trabalho de CAP realizado por Campbell e Cameron [45] nesta liga, foi utilizado o núcleo de prova ^{111}In introduzido na amostra durante sua confecção

pelo processo de fusão. Os autores afirmaram que o núcleo de prova substituiu o sítio do átomo *Sb*, mostrando-se de acordo com os modelos teóricos de Blandin e Campbell [25] e Jena e Geldart [28]. Além de isso, observaram que o sinal do campo era negativo. No presente trabalho a análise dos espectros CAP mostrou duas interações magnéticas. Os valores de B_{hf} determinados para várias temperaturas são mostrados na tabela 6.2. Por exemplo, para a temperatura de 20 K os valores de B_{hf} foram 23.8(1)T e 21.6(1)T. Atribuiu-se o B_{hf} com maior valor à substituição do núcleo de prova no sítio atômico de *Sb* e o componente com menor valor de B_{hf} ao sítio do *Mn*. O presente resultado para B_{hf} no sítio do Sb está de acordo com o trabalho de Campbell e Cameron, assim como no trabalho de Schaf *et al.*[46]. Entretanto, no sítio atômico do Mn, existe uma pequena diferença em relação ao B_{hf} observado por Zawislak *et al.* [47] que foi ~ 18 T.

Temperatura (K)	B_{hf} (T)	
	Sítio Sb	Sítio Mn
230	9.1 (1)	6.4 (2)
200	13.5 (1)	11.3 (2)
150	18.6 (1)	16.2 (1)
100	21.8 (1)	19.6 (1)
50	23.5 (1)	21.3 (1)
20	23.8 (1)	21.6 (1)

Tabela 6.2: Valores dos B_{hf} para diferentes temperaturas abaixo da temperatura de transição $T_C = 247$ K da liga Pd_2MnSb utilizando núcleo de prova ^{111}Cd

A figura 6.2.a mostra a variação do B_{hf} em função da temperatura, que permitiu a determinação da temperatura de transição de fase magnética $T_C = \sim 247$ K. Este resultado concorda com o valor da literatura apresentado na tabela 3.2. Observou-se também que os valores de campo hiperfino reduzido $\frac{B_{hf}(T)}{B_{hf}(0)}$ em função da temperatura reduzida $\frac{T}{T_c}$ seguem o comportamento da função de Brillouin para $J = \frac{5}{2}$ conforme a teoria do campo molecular(fig. 6.2.b)

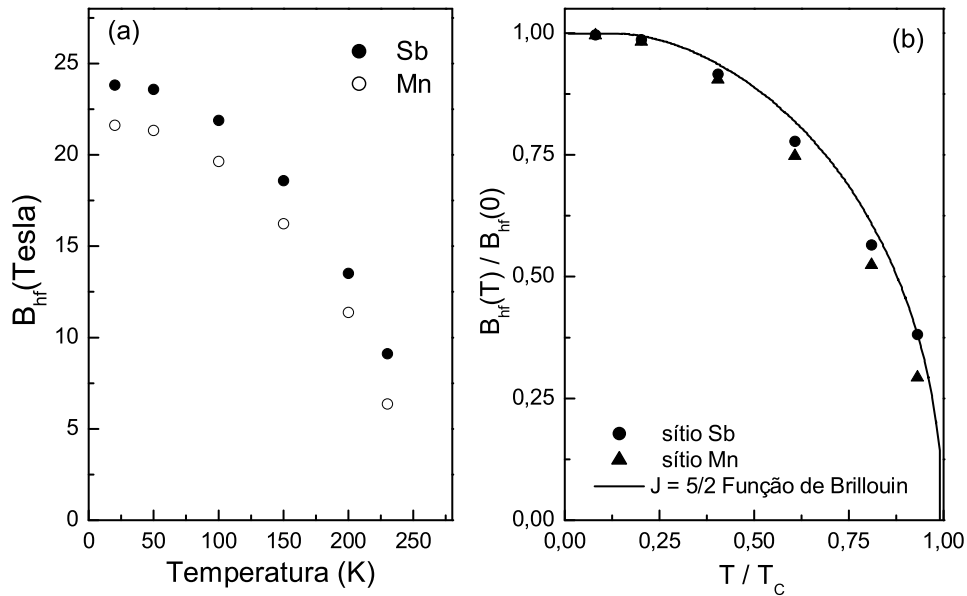


Figura 6.2: (a) B_{hf} em função da temperatura para a liga Pd_2MnSb . (b) B_{hf} reduzido em função da temperatura reduzida, a linha contínua é a função de Brillouin para $J = 5/2$

6.3 Pd_2MnGe

No caso da liga Pd_2MnGe como mencionado no capítulo precedente, foi observado uma atenuação do espectro mesmo após tratamento térmico. Esta interação quadrupolar relativamente fraca, entretanto, não interferiu nas medidas de interação magnéticas, sendo possível obter valores de B_{hf} . As medidas de CAP realizadas abaixo da temperatura de Curie indicaram a presença de duas frequências magnéticas distintas correspondentes às interações em dois sítios atômicos da liga. Na tabela (6.3) são apresentados os resultados do B_{hf} medidos em várias temperaturas.

Tem-se pouca informação sobre medidas de B_{hf} nesta liga. Um dos resultados encontrados na literatura, realizado por Jha *et al.* [48], mostra para esta liga um valor

Temperatura (K)	B_{hf} (T)	
	Sítio Ge	Sítio 2
150	19.0 (5)	9.2 (9)
120	21.9 (5)	15.0 (6)
80	24.6 (5)	16.8 (9)
50	26.3 (5)	19.0 (5)
20	27.2 (5)	19.8 (8)

Tabela 6.3: Valores obtidos dos B_{hf} para diferentes temperaturas abaixo da temperatura de transição $T_C = 170$ K da liga Pd_2MnGe utilizando núcleo de prova ^{111}Cd

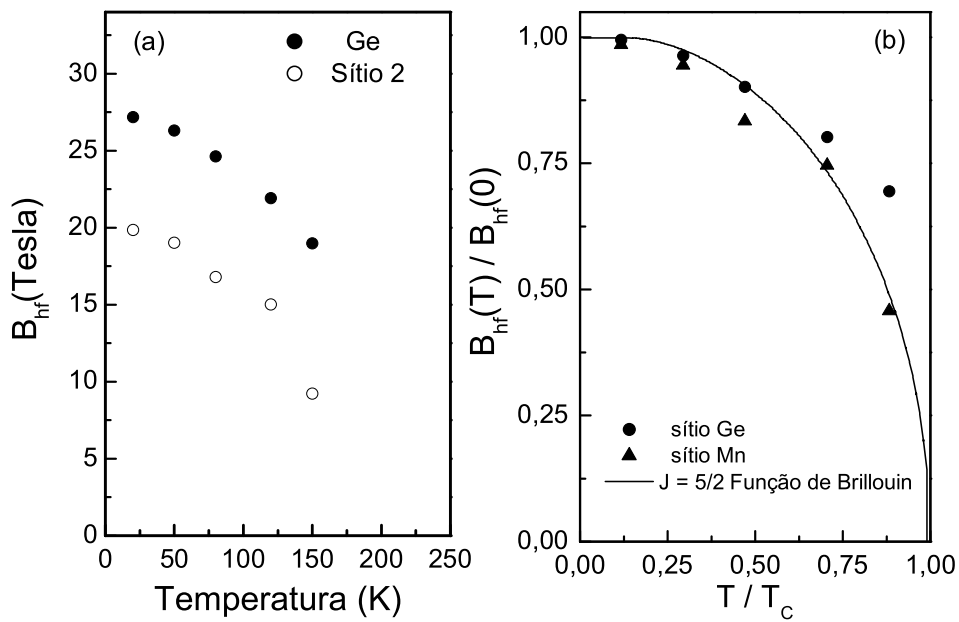


Figura 6.3: (a) B_{hf} dependente da temperatura para a liga Pd_2MnGe . (b) B_{hf} reduzido como uma função da temperatura reduzida, a linha contínua é a função de Brillouin para $J = 5/2$

de B_{hf} igual 26.4 (3)T extrapolado a 0 K, utilizando o núcleo de prova ^{111}In que fora introduzido como impureza no elemento Ge (concentração 2%) o qual foi fundido com as

outras componentes da liga. Os autores deste trabalho associaram este campo ao sítio de Ge. Devido ao fato do ^{111}In ser um elemento s-p, este substitui a posição do Ge. Nesta liga não se fizeram medidas do sinal do B_{hf} . Em uma das interações observadas no presente trabalho o B_{hf} corresponde a 27.2 (5)T medido a 20 K. Em analogia com o resultado anterior também atribuiu-se esta componente aos núcleos de prova substituindo sítios atômicos de Ge. A segunda frequência magnética com valor de B_{hf} igual 19.8 (8)T, de acordo com a análise das ligas anteriores, pode ser atribuída ao sítio atômico do Mn. Entretanto, não se descarta a possibilidade de que, devido a uma grande distribuição da frequência, este valor de menor fração de ocupação provavelmente têm contribuições dos núcleos de prova na posição intersticial ou mesmo devido à desordem da estrutura nesta liga. Não foi encontrado na literatura medidas de CAP para esta liga no sítio atômico de Mn.

A figura 6.3.a mostra a variação do B_{hf} em função do temperatura. Isto permitiu determinar o valor da temperatura de transição de fase magnética $T_C = \sim 170$ K. O resultado está de acordo com o valor da literatura (tabela 3.2). Observa-se também que os valores de campo hiperfino reduzido $\frac{B_{hf}(T)}{B_{hf}(0)}$ em função da temperatura reduzida $\frac{T}{T_C}$ seguem o comportamento da função de Brillouin para $J = \frac{5}{2}$ conforme a teoria do campo molecular(fig 6.3.b)

6.4 Pd₂MnIn

Webster e Tebble [49] fizeram estudos nesta liga utilizando a técnica de difração de nêutrons e observaram que um melhor ordenamento da estrutura cristalina do tipo L2₁ com estrutura antiferromagnética (fig.6.4) é obtida com tratamento térmico de 48 horas a temperatura de 800 °C seguido de um resfriamento lento para a temperatura ambiente num tempo de 36 horas. Observaram também que, quando resfriada rapidamente em água gelada após o tratamento térmico de 48 horas, houve uma mudança para a estrutura Heusler do tipo B2 que tem a mesma ordem que L2₁, mas com os átomos Mn e In permutados aleatoriamente em seus respectivos sítios na rede. Utilizando medidas

de magnetização estes autores obtiveram um valor de transição de fase de $T_N = \sim 142$ K. Estes resultados foram confirmados com experimentos utilizando a técnica de magnetização realizados por Hurd *et al.* [50] e Doherty *et al.*[51]. Estes autores fizeram um tratamento térmico a 800 °C durante 24 horas seguido de um resfriamento lento durante 72 horas no qual observaram uma transição de fase de $T_N = \sim 145$ K . Entretanto, quando a liga é submetida a um tratamento térmico a 800 °C durante 24 horas seguido de um resfriamento rápido, obtiveram como resultando uma temperatura de transição magnética de $T_N = \sim 50$ K.

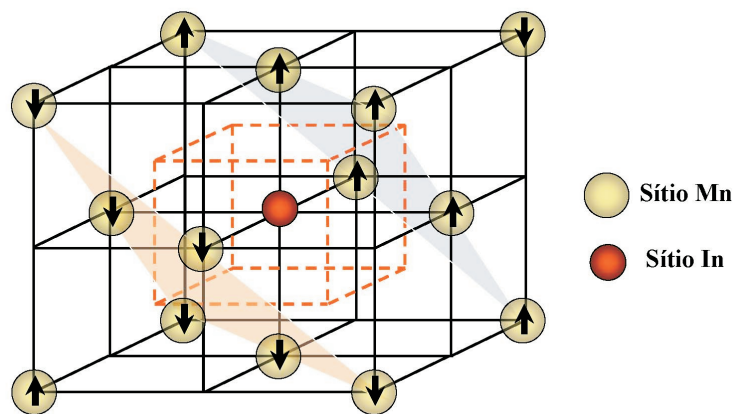


Figura 6.4: Ordenamento dos momentos magnéticos em relação ao átomo de índio na liga Pd₂MnIn na estrutura L2₁. Foram omitidas os átomos de Páladio

No presente trabalho não foi observado interação magnética para a amostra Pd₂MnIn após tratamento térmico a 400 °C. esta observação é consistente com a estrutura magnética da liga e com a hipótese de que o núcleo de prova deve estar substituído no sítio de In. O sítio do In tem como segundos vizinhos átomos de Mn os quais têm seus momentos magnéticos orientados antiferromagneticamente (fig.6.4), resultando num B_{hf} nulo no núcleo de prova no sítio de In. Após um tratamento térmico adicional a 800 °C por 12 horas, a amostra foi medida novamente sendo observado desta vez uma interação magnética.

Os resultados das medidas em função da temperatura são mostrados na tabela 6.4. Para temperatura de 20 K a frequência de Larmor foi de $\omega_L=137(1)$ Mrad/s que corresponde a um valor de B_{hf} igual 9.4(1) T. Este comportamento não é surpreendente pois foi observado também em outras ligas estudadas. Aparentemente um tratamento térmico a temperatura mais elevada causa uma migração dos núcleos de prova para o sítio do átomo de Mn. Desta forma o núcleo de prova localizado no sítio de Mn tem B_{hf} diferente de zero. No caso de Pd₂MnIn, além da migração do núcleo de prova para o sítio do Mn, provavelmente existe uma troca aleatória de algumas posições dos átomos Mn e In formando a estrutura B2 além da L2₁. As medidas CAP mostraram uma temperatura de transição da ordem de $T_N=100$ K (fig.6.5), valor que se encontra entre os dois valores limites apresentados na literatura. Portanto pode-se afirmar que a transição de fase magnética nesta liga tem uma dependência com o tratamento térmico aplicado, assim como a ordem da estrutura cristalina.

Temperatura (K)	B_{hf} (T)
100	1.2 (1)
77	5.5 (1)
50	8.5 (1)
20	9.4 (1)

Tabela 6.4: Valores dos B_{hf} para diferentes temperaturas abaixo da temperatura de transição $T_N = 100$ K da liga Pd₂MnIn

6.5 Campos hiperfinos magnéticos nas ligas

Pd₂MnIn(Sn,Ge,Sb)

Como mencionado anteriormente, uma série de trabalhos foi realizada no passado neste conjunto de ligas com a finalidade de se medir os B_{hf} em diferentes sítios atômicos das ligas. Apresenta-se na tabela 6.5 um resumo dos resultados de B_{hf} obtidos da literatura e

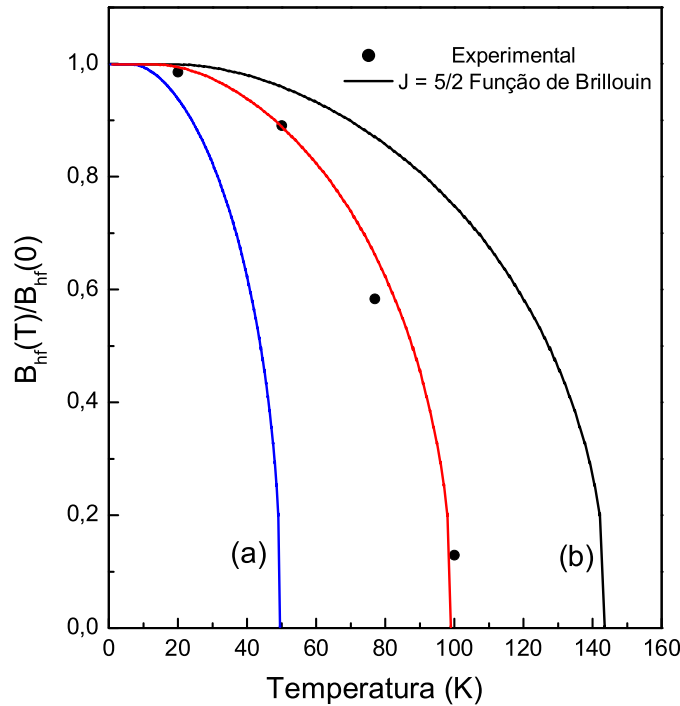


Figura 6.5: B_{hf} reduzido como uma função da temperatura para a liga Pd_2MnIn , função de Brillouin para $J = 5/2$. (a) função de Brillouin para $T_N=50$ K e (b) para $T_N=142$ K

os medidos neste trabalho, realizados com núcleo de prova cádmio (^{111}Cd). Nesta tabela, os valores de B_{hf} foram extrapolados ao zero absoluto. Observa-se que o sinal do B_{hf} utilizando o núcleo de prova Cd é negativo para a posição do elemento $Z= \text{Ge}, \text{Sn}$ e Sb e positiva para o sítio do átomo de Mn. Embora em nossas medidas não foram realizados experimentos para medir o sinal do B_{hf} , assumimos neste trabalho o sinal do B_{hf} da literatura.

Pode-se observar que os valores do B_{hf} medidos no presente trabalho estão em razoável acordo com os valores da literatura, com exceção do valor no sítio do Mn na liga Pd_2MnSb na qual a discrepância é relativamente grande. Nas ligas Pd_2MnZ , onde o momento magnético é aproximadamente $\sim 4.2 \mu_B$ e localizado no Mn, a interação de troca direta “*overlap*” entre a impureza e os átomos magnéticos hospedeiros é descartada

<i>LigasHeusler</i>	B_{hf} (T)		(0 K) Referência
	Sítio Mn	Sítio Z	
Pd ₂ MnIn	9.5(1)	0	[+]
Pd ₂ MnGe	-	26.4 (3)*	[48]*
	19.8 (5)	27.2 (2)	[+]
Pd ₂ MnSn		- 20.5 (2)	[40]
	8.0(1) *	- 20.0 (1)* †	[41]*[46]†
	8.14(4)	21.8 (1)	[+]
Pd ₂ MnSb		- 23.5 (5) * †	[45]*[39]†
	~ 18*	-23.5 (1)*	[46]*
	21.7 (1)	23.9 (1)	[+]

Tabela 6.5: Valores de B_{hf} no núcleo de Prova ^{111}Cd no sítio Mn e Z(Z=In,Ge,Sn,Sb) do sistema Pd₂MnZ extrapolados no zero absoluto. [+] Valor deste trabalho

pelo fato da distância entre a posição do núcleo de prova no sítio de Mn e no sítio Z com os próximos átomos de manganês ser muito longa. No caso de o núcleo de prova Cd substituir o sítio Z, este terá seis átomos de manganês como segundos vizinhos (2NN) a uma distância de $\sim 3.5 \text{ \AA}$. Por outro lado, se o núcleo de prova substitui o átomo de Mn, terá os próximos átomos de manganês como terceiros vizinhos (3NN) que são no total 12 átomos a uma distância de $\sim 4.5 \text{ \AA}$ (fig.6.6). Portanto, a densidade eletrônica no sítio não magnético Z deve ser produzida pela polarização dos elétrons de condução pelos átomos magnéticos (Mn). Esta polarização dos elétrons de condução pode ser muito bem descrita pelo modelo de Blandin-Campbell (BC) [25]. O modelo BC tem sido usado para cálculo de B_{hf} em sítios não magnéticos para ligas Heusler baseadas em manganês. O modelo leva em conta a blindagem da carga na impureza, assim como uma extensão da interação do tipo RKKY. Deste modelo podemos inferir que o B_{hf} sobre o núcleo de prova Cd num sítio da rede vai ser a soma das contribuições de polarização de cada sítio magnético (Mn), no qual a primeira camada de átomos de Mn tem uma contribuição dominante. Conforme o modelo BC, a polarização diminui com r^{-3} onde r é a distância ao sítio magnético.

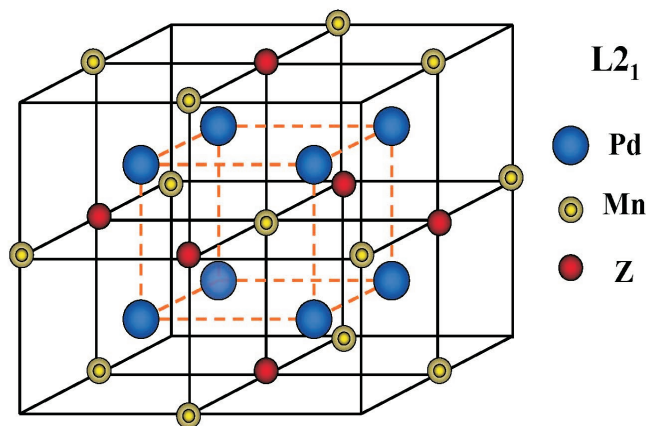


Figura 6.6: Posição dos átomos na estrutura Hausler L2₁ tendo como referência ao átomo de manganês: Observa-se que o manganês tem como 1 NN 4 átomos de Paládio 2NN 6 átomos do elemento Z e os 3NN 12 átomos de Manganês

Observa-se que no conjunto de ligas estudadas os elementos de transição $Z = \text{In, Ge, Sn}$ e Sb ocupam os diferentes grupos IIIA(In), IVA(Ge, Sn) e VA(Sb) da tabela periódica. Desta forma, espera-se que aumentem os números de elétrons do tipo s-p quando Z muda de In para Ge e Sn e de Ge, Sn para Sb. Isto faz com que a densidade dos elétrons de condução aumente de Pd_2MnIn para Pd_2MnGe , para Pd_2MnSn e para Pd_2MnSb e como consequência espera-se que o B_{hf} seja mais negativo no sítio Z conforme o elemento s-p muda de In para Ge, Sn e para Sb. Esta tendência de fato foi observada experimentalmente na família de ligas $\text{Ni}_2\text{MnIn}(\text{Sn, Sb})$, onde o B_{hf} foi medido com núcleo de prova ^{111}Cd obtendo-se valores - 15.7, -18.7 e -25.0 T respectivamente no sítio In, Sn e Sb [46]. No entanto, como é mostrado na tabela 6.5, para a liga Pd_2MnZ , quando o elemento Z é Ge, foi encontrado um valor mais negativo de B_{hf} em relação ao valor encontrado quando o elemento Z é Sb. O valor de B_{hf} para o sítio de Ge também é muito maior do que para o sítio Sn. Este comportamento pode ser visto na figura 6.7 na qual o B_{hf} reduzido

(B_{hf}/μ_M) é mostrado em função do elemento Z. A razão para este comportamento de B_{hf} não é clara neste momento. Foi mencionado anteriormente que esta liga Pd₂MnSb é sensível aos tratamentos térmicos aplicados. Como o valor de B_{hf} observado no sítio do Ge é altamente distribuído é possível que esta estrutura cristalina da amostra tenha um alto grau de desordem com possibilidade da coexistência da fase B2 além do L₂₁. Esta possibilidade foi apontada pelo trabalho de difração de neutrons [30]. É também possível que a alta distribuição da frequência magnética seja devido a uma fração de núcleos de prova substituindo posições intersticiais.

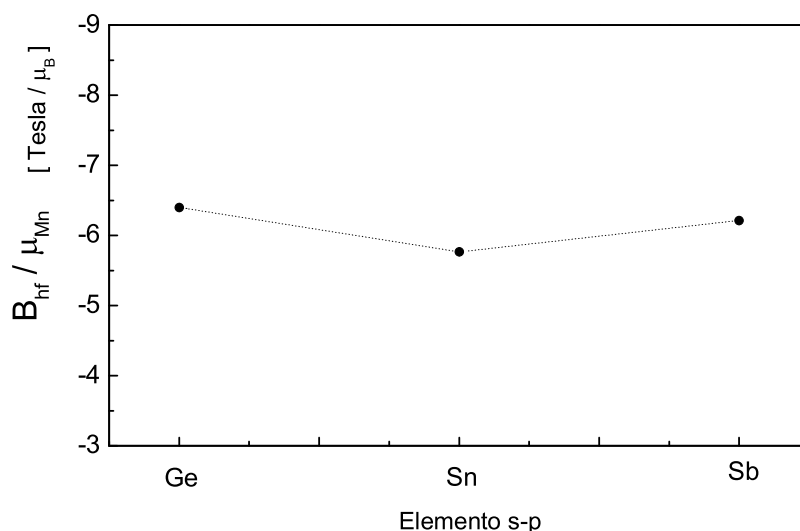


Figura 6.7: Comportamento do B_{hf} em função o elemento s-p

Com relação ao B_{hf} no sítio de Mn, o sinal do campo neste sítio utilizando o núcleo de prova ¹¹¹Cd é positivo [41] [46]. Os valores de cálculos teóricos também indicam um valor positivo de B_{hf} no sítio de Mn. O valor de B_{hf} no sítio de Mn obtido no presente trabalho está em bom acordo como medidas anteriores no caso de Pd₂MnSn, porém discrepante no caso de Pd₂MnSb. Não existem medidas nos casos de Pd₂MnIn e Pd₂MnGe, também uma sistemática de variação do valor de B_{hf} no sítio de Mn em função do elemento Z quando este varia de In para Sn, Ge e de Ge,Sn para Sb não foi

encontrada na literatura.

6.6 Efeitos de desordem em ligas Heusler

A influência dos tratamentos térmicos realizados nas ligas permitiu observar novos fenômenos, como a migração do núcleo de prova de um sítio determinado para outro. Os dados deste trabalho mostraram claramente que, em geral, quando estas ligas são submetidas a tratamentos térmicos a 800 °C, surge um aumento da fração de população do núcleo de prova no sítio de Mn, isto é, uma migração do núcleo de prova do sítio Z para o sítio de Mn. Este efeito pode ser observado na figura 5.9 e na tabela 5.5 para as ligas Pd₂MnSn(Sb). Mas não se descarta o fato de que quando é submetido a tratamentos térmicos também aconteça um ordenamento do tipo B2, devido à troca entre o elemento Z e Mn, e inclusive uma troca com o elemento Pd. Para o caso da liga Pd₂MnIn o fato de ter sido encontrado uma temperatura de transição de $T_N = 100$ K mostrou que esta temperatura T_N depende da ordem e desordem da estrutura cristalina induzida pelo tratamento térmico. Na liga Pd₂MnGe que foi a mais difícil de se obter sem defeitos após a implantação, podemos observar na figura 5.14 que para temperaturas maiores ocorre um maior ordenamento da estrutura. Estes fatos mostram que o método CAP é sensível aos efeitos de ordem/desordem provocados por tratamentos térmicos nesta família de ligas.

Em primeira instância, esperava-se medir o B_{hf} também no sítio de Pd nas diferentes ligas. A princípio, os núcleos de prova de ¹¹¹In em recuo têm igual (ao até maior) probabilidade de substituir os átomos de Pd comparados com os de Mn ou Z. Porém os resultados experimentais mostraram apenas duas interações magnéticas que foram atribuídas aos sítios Z e Mn. Não se pode descartar a possibilidade de que o núcleo de prova ocupou o sítio de paládio após a implantação. É possível que a energia de ativação para o ¹¹¹In substituir o sítio de Pd seja muito baixa e o núcleo de prova migre para outros sítios (Mn ou Z) em função dos tratamentos térmicos a partir de 400 °C aplicado às amostras para reduzir os danos de radiação. Para comprovar esta hipótese será necessário fazer os tratamentos térmicos iniciais após irradiação em temperaturas ainda

mais baixas e medir a CAP.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foi apresentado uma nova metodologia de implantação de núcleos de prova em amostras a serem estudadas com a técnica de espectroscopia de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada (CAP). A metodologia utiliza reações nucleares com ions pesados do tipo (HI,xn) com o objetivo de produzir e implantar o núcleo de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$. Para o desenvolvimento dos experimentos foi utilizada a reação nuclear $^{108}\text{Pd}(^6\text{Li},3\text{n})^{111}\text{In}$, com feixe de ^6Li a ~ 32 MeV obtido no acelerador Pelletron do IFUSP, utilizando amostras que continham o elemento paládio como alvo.

Assim, com a finalidade de testar a metodologia foram utilizados compostos intermetálicos de ligas Heusler, de composição estequiométricas Pd_2MnZ ($Z=\text{In,Ge,Sn}$ e Sb). Estas ligas ordenam-se ferromagneticamente ($\text{Pd}_2\text{MnSn}(\text{Sb,Ge})$) e antiferromagneticamente (Pd_2MnIn), apresentando estrutura cristalina cúbica do tipo $L2_1$. Após a implantação de ^{111}In nestas ligas de Heusler, foram realizadas medidas de campos hiperfinos magnéticos com a técnica de correlação angular gama-gama perturbada. Os resultados foram comparados com os resultados da literatura. Esta metodologia mostrou-se vantajosa em vários aspectos:

- Como o paládio é um dos componentes do amostra (alvo), praticamente todos os núcleos de ^{111}In produzidos pela reação nuclear são implantados na propria amostra proporcionando alta eficiência.

- Ao contrario dos métodos químicos ou metalúrgicos para introduzir núcleos de prova nas amostras onde o núcleo de prova substitui um único sítio, este método consegue substituir mais de um sítio atômico. Isto permite medir interações eletromagnéticas em diversos sítios atômicos da amostra simultaneamente.
- O tempo de irradiação com feixe é relativamente curto. Por exemplo com o feixe de ${}^6\text{Li}$ com corrente de $\sim 400\text{-}500 \mu\text{Amp}$ são necessárias apenas 8-10 horas de irradiação para se obter atividade da ordem de 20-30 μCi , as quais são suficientes para excelentes medidas com CAP. Isto significa que mais de uma amostra pode ser irradiada num período de maquina solicitado.

Similarmente aos outros métodos de implantação iônicas, este também tem inconvenientes no que diz respeito a danos de radiação. Felizmente maioria dos casos a maior parte destes danos podem ser reduzidos ou eliminados pelo tratamento térmico apropriado. o presente método tem uma desvantagem pois é restrito a amostras que contem paládio como um de seus componentes e não pode ser aplicados universalmente para qualquer tipo de amostra.

As medidas dos B_{hf} realizadas no presente trabalho por meio da técnica CAP nas ligas Heusler após implantação, permitiu a obtenção de novos dados de B_{hf} para diferentes valores de temperatura, em dois sítios simultaneamente. Estes resultados foram atribuídos à posição do núcleo de prova no sítio atômico Z (In,Ge,Sn e Sb) e ao sítio atômico do manganês (Mn). Os resultados concordam con os existentes na literatura. O fato de se obter resultados em dois sítios atômicos distintos na mesma liga numa só implantação, mostra a vantagem da metodologia utilizada, pois como foi discutido, em trabalhos referenciados na literatura, a maioria das medidas de B_{hf} revelava apenas um só sítio atômico da liga. Além disso, foi possível observar uma mudança na fração de ocupação do núcleo de prova do sítio Z para o sítio de Mn, após o tratamento térmico de 800 °C.

Para ligas que não contém paládio , a metodologia tem que ser modificada. Assim, faz-se necessária a utilização de uma folha fina de ${}^{108}\text{Pd}$ enriquecido como alvo de reação.

Também é necessário uma maior energia do feixe de ${}^{6,7}\text{Li}$, de maneira que o produto da reação (${}^{111}\text{In}$) ganhe energia suficiente para sair do alvo e ser implantado nas amostras colocadas atrás da folha de paládio. Para isto faz-se necessário uma modificação da câmara de reação, a qual vem sendo testada.

Caso seja possível incrementar a energia do acelerador Pelletron, tornaria-se viável não só a reação descrita acima, mas também outras reações nucleares tais como as apresentadas no primeiro capítulo: ${}^{103}\text{Rh}({}^{12}\text{C},\text{p}3\text{n}){}^{111}\text{Sn}$ na qual ${}^{111}\text{Sn}$ ($t_{1/2}=35\text{min}$) decai para ${}^{111}\text{In}$. Neste caso, não seria necessário que o alvo seja parte da amostra, permitindo a implantação do núcleo de prova ${}^{111}\text{In}$ em qualquer composto intermetálico. Também poderiam ser produzidos outros núcleos de prova diferentes do ${}^{111}\text{In}$, um exemplo seria a produção do núcleo de prova ${}^{77}\text{Br}$ ($t_{1/2}=56\text{h}$), ideal para o estudo em materiais semicondutores, utilizando a seguinte reação nuclear: ${}^{68}\text{Zn}({}^{12}\text{C},\text{p}2\text{n}){}^{77}\text{Br}$ onde ${}^{77}\text{Br}$ ($t_{1/2}=56\text{h}$).

Mesmo com certas limitações, a técnica desenvolvida tem boas perspectivas para ser utilizada em outros trabalhos imediatos como o estudo sistemático das interações hiperfinas - campo hiperfino magnético e gradiente de campo elétrico - em compostos intermetálicos de terras raras. Em particular serão estudados compostos baseados em Cerio (Ce) e Paládio (Pd) como elementos constituintes das amostras. Assim, por exemplo, poderá ser estudada a família de compostos CePdX ($\text{X}=\text{Sn},\text{Sb},\text{Ge}$) que apresenta propriedades magnéticas interessantes. Nesta família, o núcleo de prova será produzido e introduzido por meio da metodologia apresentada nesta dissertação. Em seguida será utilizada a técnica de Correlação Angular Perturbada (PAC) para obter os parâmetros hiperfinos.

Bibliografia

- [1] RECKNAGEL, E. Solid State Information From Magnetic Hyperfine Interaction Studied In-Beam. *Physica Scripta*, v. 11, p.208-214, (1975)
- [2] BEZAKOVA Ph.D. thesis, Australian national University, Canberra, Australia, 1998
- [3] SEMBA S. Ph.D. Thesis, Rutgers, The state University of New Jersey , 1980
- [4] BODENSTEDT. Radiation Damage in bcc Metal Studied by TDPAC. *Hyperfine Interaction*, v. 24 - 26, p. 889-905, (1985)
- [5] RAGHAVAN, P. SEMBA, S. and RAGHAVAN. R.S. Hyperfine Magnetic Fields at ^{67}Ge in Fe, Co and Ni. *Hyperfine Interaction*, v. 24 - 26, p. 889-905, (1985)
- [6] RAGHAVAN, P. and RAGHAVAN. R.S. Hyperfine Interaction Studies with pulsed Heavy-Ion Beams. *Hyperfine Interaction*, v. 24 - 26, p. 855-887, (1985)
- [7] HAMILTON, D.R. On directional correlations of successive quanta . *Phys. Rev.*, v.58,p. 122-131 (1940).
- [8] GOERTZEL, G. Angular Correlations of gamma-rays. *Phys. Rev.*, v. 70, p. 897-909 (1946)
- [9] ABRAHAM, A. and POUND, R.V. Influence of electric and magnetic fields on angular correlations. *Phys. Rev.*, v.92, p.943-961 (1953)
- [10] FRAUENFELDER, H. ; STEFFEN, R.M.; de GROOT, S.R.; TOLHOEK, H.A.; HUISKAMP, W.J. Angular distribution of nuclear radiation. In: SIEGBAHN,

- K.(Ed.). Alpha, beta-gamma ray spectroscopy, North-Holland, Amsterdam, 5a. Ed., v. 2, p. 997-1198(1968)
- [11] FRAUENFELDER, H. Influence of the atomic shell on nuclear angular correlation. Phys. Rev., v. 82, p. 549-550 (1951) (15).
- [12] FRAUENFELDER, H. ; STEFFEN, R.M.; de GROOT, S.R.; TOLHOEK, H.A.; HUISKAMP, W.J. Angular distribution of nuclear radiation. In: SIEGBAHN, K.(Ed.). Alpha, beta-gamma ray spectroscopy, North-Holland, Amsterdam, 5a. Ed., v. 2, p. 997-1198(1968)
- [13] STEFFEN, R.M.; FRAUENFELDER, H. the influence of extra nuclear fields on the angular correlation. In: KARLSSON, E.; MATHIAS, E.; SIEGBAHN, K. (Eds.). Perturbed Angular Correlation, Amsterdam , North-Holland, cap.1 , p. 3-89 (1964)
- [14] RINNEBERG, H.H. Applications of perturbed angular correlations to chemistry and related areas of solid state physics. Atomic Energy Review, v.17(2), p. 477-595(1979)
- [15] Nuclear Condensed Matter physics, Nuclear Methods & Applications, G. Schatz and A. Weidinger,(Cap.5) John Wiley & Sons, Inc. (1996)
- [16] WICHERT, T. Perturbed Angular Correlation Studies of defects.In: Identification of defects in semiconductors.; Michael Stavola, K. (Eds.). Semiconductors and Semimetals, v.51B, cap.6 , p. 297-405(1999)
- [17] HEUSLER, F. Magnetic Mn Alloys. Ber. Dtsch. Phys. Ges., v.5, p. 219 (1943).
- [18] WEBSTER, P.J. Heusler Alloys.Contemp. Phys., v. 10 , p. 559-577 (1969).
- [19] BRANDELY, A.J. and RODGERS, J.W. The Crystal Structure of the Heusler Alloys. Proc. R. Soc. London, Ser. A, v. 144, p. 340-359, (1934)
- [20] WEBSTER, P.J and TEBBLE, R.S.Magnetic and chemical orderig of the Heusler alloys Pd₂MnIn, Pd₂MnSn and Pd₂MnSb. J. Phys. Magn., v. 16 , p. 347-361 (1967).

- [21] WEBSTER, P.J. Magnetic and chemical order in heusler alloys containg cobalt and manganese. *J. Phys. Chem. Solids.*, v. 32 , p. 1221-1231 (1971).
- [22] CAMPBELL. C.C.M. Hiperfine field systematics in Heusler alloys *J. Phys. F: Metal Phys* v. 5 , p.1931-1945 (1975).
- [23] KHOI, L.D., VELLIET, P. and CAMPBELL. I.A. Hyperfine fields and magnetic interactions in Heusler alloys *J. Phys. F: Metal Phys* v. 8 , p.1811-1825 (1978).
- [24] FRIEDEL, J. On eletronic structure of primary solid solutions in metals. *Advanc. Phys.* , v.3, p.446-507 (1954).
- [25] BLANDIN, A. and CAMPBELL, I.A. Ruderman-Kittel-Kesuya-Yodida spin polarization in a strongly perturbed medium and applications to hyperfine field. *Phys Rev. Lett.*, v. 31(1), p. 51-54 (1973).
- [26] STEARNS, M.B. hyperfine field and magnetic behavior of heusler alloys. *J. Appl. Phys*, v. 50, p.2060-2062 (1979)
- [27] STEARNS, M.B. Origin of magnetic alignment in heusler alloys. *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 15-18, p.301-302 (1980)
- [28] JENA, P. and GELDART, D.J.W. Electron distribution around a magnetic impurity in a non magnetichosta. *Phys. Rev. B.*, v.7, p.439-450 (1973)
- [29] A. W. Carbonari, R. N. Saxena, W. Pendl Jr, J.M.Filho, R. N. Attili. M. Olzon-Dyonisio, S. D. de Souza Magnetic hyperfine field in the Heusler alloys Co_2YZ ($\text{Y}=\text{V},\text{Nb},\text{Ta},\text{Cr}$; $\text{Z}=\text{Al},\text{Ga}$), *J. Magn. Magn. Mat.* v. 163 p. 313-321 (1996)
- [30] NATERA, M.G. Atomic and Magnetic Structure of the Heusler Alloys Pd_2MnGe , Pd_2MnSn , Pd_2MnIn and CoMnSb . *J. Phys. stat. sol.*, v. 3(a), p. 959-9641 (1970).
- [31] RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*; v. 2, p.65-71 (1969).

- [32] Nuclear Condensed Matter physics, Nuclear Methods Applications, G. Schatz and A. Weidinger,(Cap.5) John Wiley Sons, Inc. (1996).
- [33] WICHERT, T. Perturbed Angular Correlation Studies of defects.In: Identification of defects in semiconductors.; Michael Stavola, K. (Eds.). Semiconductors and Semimetals, v.51B, cap.6 , p. 297-405(1999)
- [34] GAVRON, A. Statitcal model calculations in heavy ion reactions. Physical Review C ; v. 21, p.230-236, (1980).
- [35] CATCHEN, GARY L. Perturbed Angular Correlation (PAC) SPECTROSCOPY: A NUCLEAR TECNHIQUE FOR MATERIALS CHARACTERIZATIO. J. Mater. Educ. v. 12,p.253-295(1990).
- [36] ARENDS, A.R.; HOHENEMSER, C.; PLEITER, F.; DE WAARD, H.; CHOW, L. And SUTER, R.M.; Data Reduction methodology for Perturbed Angular Correlation Experiments. Hyperfine Interection, v. 8, p. 191-213, (1980).
- [37] FORKER, M.; Programa desenvolvido pela universidade de Bonn (Alemanha).
- [38] LINDGREN "Depack-a data analyses program for DPAC" Hyperfine Interactions (C) 1 part II (1996)613.
- [39] STYCZEN, B.; WALUS, W.; SZYTULA; Hyperfine Field at ^{111}Cd Nuclei in Heusler Alloys, v. 4, p. 371-378, (1978).
- [40] LINDGREN, B. PERNESTAL, K. AND KARLSSON, E.; Negative Hyperfine Field at Cd Impurities Pd_2MnY (Y=In,Sn,Sb) and Pt_2MnY (Y=Sn,Sb); Phys. F: Metal Phys; v. 7, p. 2405-2409, (1977).
- [41] CARBONARI, A.W. and HAAS, H.; Lattice Site Dependence of a Cd hyperfine Field in Pd_2MnSn Heusler Alloy; Hyperfine Interactions v. 133, p. 71-76, (2001).
- [42] GUIMARAES, C.C.M. ; Hyperfine Field systematics in Heusler Alloys; Phys. F: Metal Phys; v. 5, p. 1931-1945, (1975).

- [43] CAMPBELL, C.C.M. ; Hyperfine Field systematics in Heusler Alloys; Phys. F: Metal Phys; v. 5, p. 1931-1945, (1975).
- [44] BLIZZARD, B.; BOOLHAND P.; Preparation, characteritaton, mechanical and heat treatment effects on the heusler alloy Pd_2MnSb ; J. Appl. Phys. v 50(3), p.2075-2077, (1979)
- [45] CAMPBELL, C.C.M. and CAMERON, J.A.; Negative Hyperfine Field at Cd Impurity Sites ub the Heusler Alloy Pd_2MnSb ; Phys. F: Metal Phys; v. 6-7, p. 221-223, (1976).
- [46] SCHAF, J.; FRAGA,E.R.; ZAWISLAK, F.C.; Hyperfine Magnetic Fields on Cd Impurity in the $Pd_2MnIn_{1-x}Sn_x$ and $Pd_2MnSn_{1-y}Sb_y$ Heusler Alloys J.Mag. Mag. Mat. v. 8, p. 297-302, (1978).
- [47] SCHAF, J.; PASQUEVICH, A.F.; SCHREINER,W.H.; CAMPBELL,C.C.M.;FRAGA,E.R.; ZAWISLAK, F.C.; Magnetic Hyperfine Fields on ^{111}Cd in the $Pd_{1+x}MnSb$ Heusler Alloys. J.Mag. Mag. Mat. v. 21, p. 24-32, (1980).
- [48] JHA, S.; SEYOUM, H.M.; DEMARCO, M.; JULIAN, G.M.; STUBBS, A.; Site and Probe Dependence of Hyperfine Magnetic Field in $L2_1$ Heusler Alloys X_2MnZ (X=Ni, Cu, Rh, Pd and Z = Ga, Ge, In, Sn, Pb) ; Hyperfine Interactions v. 15-16, p. 685-688, (1983).
- [49] WEBSTER, P.J. and TEBBLE, R.S.; The Magnetic and Chemical Ordering of the Heusler Alloys Pd_2MnIn , Pd_2MnSn and Pd_2MnSb ; Philos. Mag ; v. 16, p.347-361, (1967)
- [50] HURD, C.M.; SHIOZAH, I. and McALISTER, P; Electrical and Magnetic Properties of Pd_2MnIn , Pd_2MnSn , Cu_2MnAl and Cu_2NiSn Heusler Alloys; Physical Review B ; v. 26, p.701-709, (1982)
- [51] DOHERTY, D.J.; CRANGLE, J.; NEUMANN, K.-U.; SMITH, J.G.; ZAYER, N.K.; ZIEBECK, K.R.A.; Invetigation of the Effect of Heat Treatment on the Magnetism

in Pd_2MnIn ; Journal of magnetism and magnetic materials; v. 140-144 p.189-190,
(1995)