

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO HIDRETO
DE Pd₃Fe POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER
NO ⁵⁷Fe*

Maria Helena Preis de Freitas Valle Corrêa

Tese realizada sob a orientação dos
Drs. Adalberto Vasquez e P. James
Vicararo, apresentada ao Instituto
de Física da UFRGS em preenchimento
final dos requisitos para obtenção
do grau de Doutor em Ciências.

* Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes instituições: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Porto Alegre
1987

A memória de meu pai

Henrique Prels

AGRADECIMENTOS

Aos professores Adalberto Vasquez e Patsy James Viccaro, orientadores desta tese, pelos ensinamentos recebidos e pelo acompanhamento ao longo deste trabalho.

Aos professores Cylon E.T. Gonçalves da Silva e Rejane Ribeiro Teixeira pela participação em fases do trabalho.

Aos colegas do grupo de Espectroscopia Mössbauer, que, de uma maneira ou de outra, tornaram possível a realização deste trabalho.

Aos professores Jorge Martinez e Livio Amaral pela ajuda e incentivo na parte inicial deste trabalho.

Ao professor João E. Schmidt pela cooperação em medidas realizadas.

Ao professor Wido E. Schreiner pelas medidas de magnetização.

Ao Otelo Machado pelos difratogramas de raios-X.

Ao Lourenço Guimarães pelo Hélio líquido.

Aos técnicos do IFUFRGS, Eri, Irai, Nilo e Luis Antonio pela assistência na parte experimental.

Ao Sr. Cleto Tartarelli pelos desenhos.

À Ivone Schunck pela datilografia dos artigos resultantes deste trabalho.

À Zuleika Berto pela ajuda na bibliografia.

À Zuleica Santos, pelo eficiente trabalho de datilografia.

À Ana Catarina Schier pelo cuidadoso trabalho de xerox na redução das figuras deste trabalho.

A todos que, de alguma maneira, possibilitaram a realização deste trabalho, o meu reconhecimento.

RESUMO

No presente trabalho foram estudadas as propriedades magnéticas do hidreto de Pd_3Fe , usando espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe , e medidas de magnetometria. Observamos na liga de Pd_3Fe ordenada e hidrogenada eletroliticamente, um de créscimo de aproximadamente 30% no valor do campo hiperfino magnético dos átomos de Fe, 80% no valor da magnetização da amostra e 46% na temperatura de transição magnética, comparados com os respectivos valores para a liga ordenada de Pd_3Fe . Para explicar estes resultados fizemos medidas em ligas de $(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3$ a temperatura de 4,2K e também na liga de Pd_3Fe e no hidreto de Pd_3Fe sob ação de campos magnéticos aplicados. Os resultados são apresentados e discutidos neste trabalho.

ABSTRACT

In the present work we studied the magnetic properties of the hydride Pd_3FeH_x , using the ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, and bulk magnetisation measurements. We observed, in the eletrolytically hydrogenated alloy of Pd_3Fe a reduction of approximately 30% in the magnetic hyperfine field of the iron atoms, 80% in the bulk magnetisation and 46% in the magnetic transition temperature, when compared with the values for the Pd_3Fe ordered alloy. In order to explain these results we measured some alloys of $(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3\text{Fe}$ at 4,2K, the Pd_3Fe alloy and the hydride of Pd_3Fe in external applied magnetic fields.

ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO	09
II - PROPRIEDADES FÍSICAS DAS LIGAS DE Pd₃Fe, (Pd,Au)₃Fe E DO HIDRETO DE Pd₃Fe	13
II.1 - Estrutura Atômica	13
II.2 - Estrutura Magnética	16
II.3 - Formação de Hidretos - Pd ₃ Fe H _x	23
III - INTERAÇÕES HIPERFINAS	29
III.1 - Introdução	29
III.2 - Interação Monopolar Elétrica	30
III.3 - Interações Magnéticas	32
IV - ESTUDO EXPERIMENTAL	41
IV.1 - Introdução	41
IV.2 - Preparação e Ordenamento das Amostras	41
IV.3 - Difratométrica de Raios-X	42
IV.4 - Hidrogenação Eletrolítica	43
IV.5 - Medidas de Espectroscopia Mössbauer	47
V - RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
V.1 - Liga de Pd ₃ Fe e Hidreto de Pd ₃ Fe - Estudo Preli- minar	49
V.2 - Ligas de (Pd _{1-x} Au _x) ₃ Fe	54
V.3 - Hidreto de Pd ₃ Fe - Temperatura de Transição Mag- nética e Magnetização	63

V.4 - Liga de Pd ₃ Fe e Hidreto de Pd ₃ Fe - Ação de Campos Magnéticos Externos	69
VI - CONCLUSÕES	78
APÊNDICE - TRANSFORMAÇÕES ORDEM-DESORDEM	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

I - INTRODUÇÃO

O interesse no estudo da liga binária de Pd₃Fe tem sido grande nos últimos anos. Importantes estudos foram feitos sobre suas propriedades magnéticas (LONGWORTH, 1968; HOLDEN, 1976; SMITH, 1977; TSURIN, 1979), e propriedades térmicas (BECHMAN, 1973). Pouco no entanto se conhece sobre as propriedades magnéticas do hidreto formado por esta liga. Sabe-se que a hidrogenação por pressão da liga ordenada de Pd₃Fe requer o uso de pressões da ordem de 10.000 atm para a obtenção de uma razão hidrogênio/metal de 0,17 (FLANAGAN, 1972). Esta razão se reduz de um fator 10 para a liga desordenada, indicando assim que o grau de ordem influencia a capacidade de absorção do hidrogênio. Nossas amostras foram hidrogenadas eletroliticamente, devido a impossibilidade de obtermos em nosso laboratório pressões tão elevadas, e obtivemos também a razão hidrogênio/metal de 0,17 para o hidreto.

Na liga ordenada de Pd₃Fe, os átomos de Fe ocupam os vértices da célula unitária cúbica de face centrada e os átomos de Pd ocupam os sítios centrais das faces. Geometricamente podemos identificar dois tipos de sítios octaédricos intersticiais nesta liga: um deles é o centro da célula

la unitária cúbica sendo o octaedro formado por 6 átomos de Pd, isto é, a vizinhança local é idêntica a do Pd puro; o outro sítio octaedral é formado por 2 átomos de Fe e 4 átomos de Pd, sendo que estes estão dispostos em um mesmo plano. O primeiro destes sítios parece ser o mais favorável para a localização do hidrogênio pois o Pd puro absorve H enquanto o Fe puro não o faz.

Nossos resultados experimentais usando técnica do Efeito Mössbauer mostram que no caso da liga ordenada e hidrogenada eletroliticamente ocorre um decréscimo no valor do campo hiperfino magnético dos átomos de Fe. Explicamos esta redução supondo que a presença do hidrogênio na célula unitária induz um decréscimo nos momentos magnéticos do Pd, efeito similar ao observado na susceptibilidade magnética do hidreto de Pd puro (JAMIESON & MANCHESTER, 1972), e uma conseqüente diminuição do campo hiperfino magnético no sítio do Fe.

Para verificar esta hipótese preparamos algumas ligas pseudobinárias de $(Pd_{1-x}Au_x)_3Fe$, obtidas substituindo átomos magnéticos de Pd por átomos diamagnético de Au. Uma tentativa para explicar o comportamento do campo hiperfino no médio \bar{H}_{hip} no núcleo de Fe da liga de Pd_3Fe (TSURIN, 1979) foi feita através do uso de um modelo fenomenológico, o qual inclui contribuições locais e não locais. Este modelo também relaciona \bar{H}_{hip} linearmente com os momentos magnéticos dos átomos de Pd e Fe. Então, ao substituirmos átomos de Pd por átomos de Au esperamos que haja uma redução no valor do cam

po hiperfino magnético no núcleo do átomo de Fe que esciver nas vizinhanças de átomos diamagnéticos de Au.

Nossos resultados obtidos usando espectroscopia Mössbauer mostram que \bar{H}_{hip} decresce com o aumento da concentração de Au (RIBEIRO-TEIXEIRA, 1984).

Medidas de magnetização no hidreto de Pd_3Fe mostram que a mesma reduz-se de aproximadamente 80%, sugerindo que houve uma alteração no acoplamento ferromagnético existente no Pd_3Fe (CORRÊA, 1985). Esta redução é acompanhada por um decréscimo na temperatura de transição magnética de aproximadamente 46%, do hidreto em relação a liga de Pd_3Fe (499K).

Com objetivo de explicar estes resultados, diminuição de campo magnético hiperfino e do momento magnético de um ponto de vista microscópico, estudamos também o hidreto de Pd_3Fe sob a ação de campos magnéticos externos (CORRÊA, 1985).

Os resultados obtidos usando espectroscopia Mössbauer a temperatura de 4,2 K, com campo magnético externo aplicado, indicam que no hidreto de Pd_3Fe domina o acoplamento antiferromagnético. Estes resultados são comparados com os obtidos para a liga de Pd_2AuFe onde efeitos similares são observados. (MEN'SHIKOV, 1980a).

O roteiro geral de apresentação desta tese é o seguinte:

No capítulo II apresentamos uma breve revisão das propriedades físicas e magnéticas das ligas de Pd_3Fe e $(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3\text{Fe}$. Também descrevemos suscintamente a formação

de hidretos e em particular a formação do hidreto de Pd_3Fe .

No capítulo III tratamos do estudo das interações hiperfinas, em particular da interação monopolar elétrica e da interação hiperfina magnética.

O capítulo IV é dedicado ao trabalho experimental. Descrevemos o método de preparação e ordenamento das amostras e a análise de raio-X das mesmas. Descrevemos ainda o método aqui usado para hidrogenar a liga de Pd_3Fe .

No capítulo V apresentamos e discutimos os resultados obtidos. Os mesmos são apresentados na seqüência em que foram obtidos e publicados.

No capítulo VI apresentamos as conclusões deste trabalho. Sugerimos também novas medidas a serem feitas com o hidreto de Pd_3Fe .

No apêndice apresentamos as bases dos cálculos teóricos das intensidades relativas das linhas de difração de um espectro de raio-X e do parâmetro de ordem de uma dada amostra.

O trabalho apresentado nesta tese é o resultado de artigos publicados nas revistas: Solid Stat. Commun.; Physica e J. Phys. F: Met. Phys. cujas referências estão mencionadas no texto.

II - PROPRIEDADES FÍSICAS DAS LIGAS DE Pd_3Fe , $(\text{Pd,Au})_3\text{Fe}$ E DO HIDRETO DE Pd_3Fe .

II.1 - Estrutura Atômica

A liga de Pd_3Fe tem uma estrutura bem definida, que é a estrutura cúbica de face centrada (cfc) e pode apresentar-se com diversos graus de ordenamento atômico, dependendo de como os dois tipos de átomos estão distribuídos nos sítios da rede. Estes diferentes graus de ordem podem ser obtidos submetendo a liga a tratamentos térmicos convenientes. Feito isto, espera-se que os átomos de Pd se distribuam de uma maneira ordenada e periódica em um conjunto de sítios atômicos, o mesmo acontecendo com os átomos de Fe em outro sítio. Quando este arranjo periódico dos átomos de Fe e Pd persiste a grandes distâncias no cristal, dizemos que o mesmo apresenta um ordenamento de longo alcance ou possui uma superestrutura.

Na liga de Pd_3Fe , na fase ordenada, os átomos de Fe ocupam os vértices da estrutura cfc e os átomos de Pd o centro das faces (Figura II.1).

Na fase desordenada, se a desordem for completa a probabilidade de que um determinado sítio esteja ocupado por um átomo de Fe é de 1/4 e por um átomo de Pd é de 3/4, que é a fração atômica de cada átomo presente na liga. Estas probabilidades são as mesmas para cada sítio, então considerando a estrutura como um todo, cada sítio é ocupado por uma média estatística de átomos de Pd-Fe (Figura II.2).

Ambas as estruturas são cúbicas e tem como parâmetros de rede $3,856(4) \text{ \AA}$ para a liga de Pd_3Fe desordenada e $3,849(1) \text{ \AA}$ para a liga de Pd_3Fe ordenada (LONGWORTH, 1968).

Para obtermos informações acerca das transformações de ordem-desordem devemos observar as possíveis alterações nos espectros de difração de raios-X das duas ligas. Como há apenas uma pequena variação no tamanho da célula unitária do Pd_3Fe ao se ordenar, e nenhuma na forma, não acontecem alterações apreciáveis nas posições das linhas de difração. No entanto, a mudança nas posições dos átomos deve necessariamente causar alterações nas intensidades das linhas já que o espectro do Pd_3Fe desordenado é o de uma rede cfc e o espectro do Pd_3Fe ordenado corresponde ao espectro do cubo simples. Podemos determinar a natureza destas variações calculando o fator de estrutura F para cada arranjo atômico (Apêndice).

A estrutura das ligas de $(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3\text{Fe}$ é também cfc, tanto na forma ordenada como na desordenada. No caso das ligas ordenadas, os átomos de Fe tem preferência por

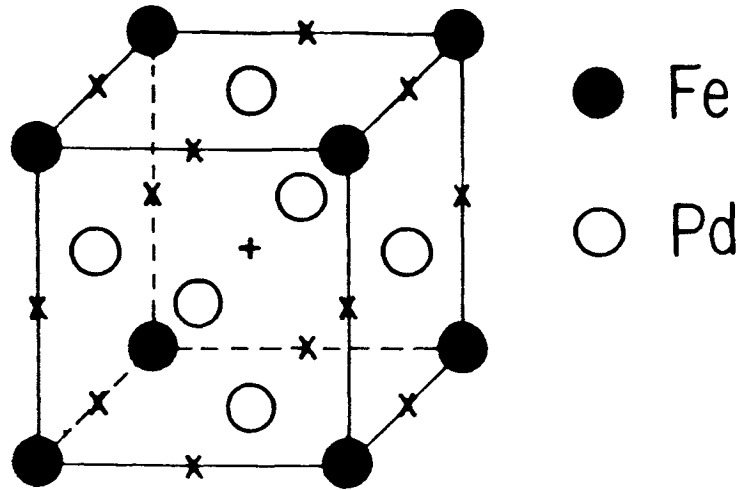


Figura II.1 - Célula unitária da liga ordenada de Pd_3Fe . Os círculos preenchidos representam átomos de Fe, os quais formam uma rede cúbica simples. Os círculos abertos são os átomos de Pd.

+ sítio octaedral, central formado por 6 átomos de Pd

x sítio octaedral formado por 2 átomos de Fe e 4 átomos de Pd dispostos em um plano.

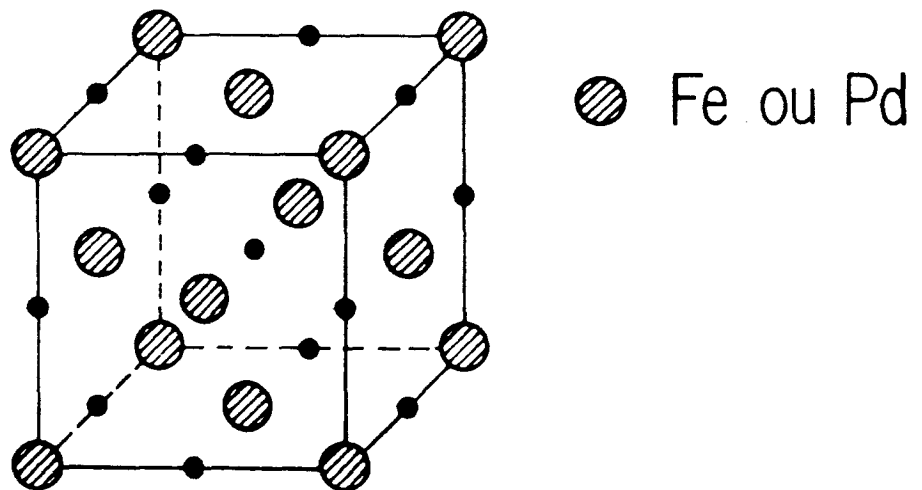


Figura II.2 - Célula unitária da liga desordenada de Pd_3Fe . Cada sítio da rede é ocupado por um átomo de Pd (probabilidade 0,75) ou por um átomo de Fe (probabilidade 0,25).

. sítios octaedrais.

uma das quatro sub-redes enquanto as outras três são ocupadas de uma forma aleatória por átomos de Pd e Au. Até agora não se teve ainda evidência experimental de que pudesse ocorrer o ordenamento dos átomos de Pd e Au (KARPOV, 1980a; RYZHENKO, 1982).

Os parâmetros de rede das ligas ordenadas são praticamente iguais aos das ligas desordenadas e ambos aumentam com o aumento de concentração de Au na liga (KARPOV, 1980a) como mostra a Figura II.3.

II.2 - Estrutura Magnética

A liga estequiométrica de Pd₃Fe é de natureza ferromagnética tanto na fase ordenada como na fase desordenada. Medidas magnéticas (LONGWORTH, 1968) mostram que esta liga tem um momento magnético médio de 1,0 μ_B e uma temperatura de Curie de 499 K na fase ordenada. Na fase desordenada o momento magnético médio se reduz a 0,97 μ_B (TSURIN, 1979).

De acordo com resultados de ressonância magnética nuclear (BUDNICK, 1967) e estudos de calor específico nuclear (STETSENKO, 1971), o campo hiperfino (H_{hip}) no núcleo de Pd aumenta de 170 KG a 290 KG com o ordenamento. Entretanto, de acordo com resultados de experiências Mössbauer (LONGWORTH, 1968) o campo hiperfino (H_{hip}) no núcleo de Fe varia pouco (2,6%) na transição da fase desordenada para a fase ordenada. O momento magnético dos átomos de Fe (TSURIN, 1979)

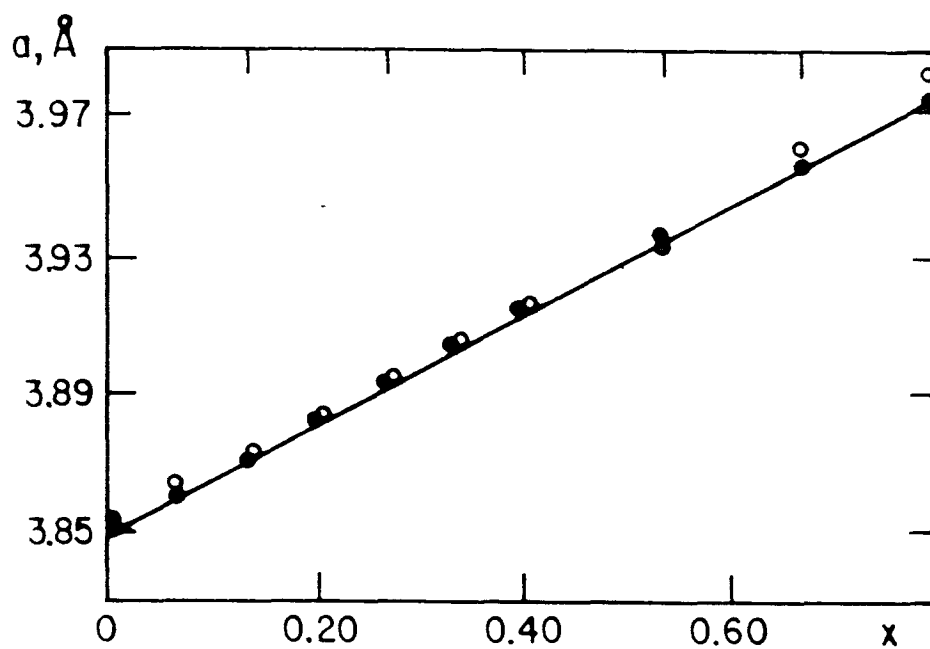


Figura II.3 - Parâmetro de rede das ligas de $(Pd_{1-x}Au_x)_3Fe$ em função da concentração de Au

- fase ordenada
- fase desordenada

depende pouco de sua vizinhança e varia de $3,0 \mu_B$ para a liga desordenada a $2,7 \mu_B$ para a liga ordenada. De acordo com experiências de difração de nêutrons (PICKART, 1962) e experiências Mössbauer (TSURIN, 1979; MEN'SHIKOV, 1980b) o valor do momento magnético atômico do Pd depende substancialmente da vizinhança local. Por exemplo, na liga de Pd_3Fe ordenada, onde não temos átomos de Fe como primeiros vizinhos entre si o momento magnético do Pd é de $0,51 \mu_B$ enquanto que no estado desordenado no qual pode aparecer a formação de tais pares o momento magnético do Pd diminui para $0,34 \mu_B$. Este é o valor característico do momento local nas ligas desordenadas com mais de 25 at % de Fe. Nas ligas diluídas desordenadas também existem átomos de Pd circundados somente por átomos de Pd, logo, nestes casos não há momento magnético porque Pd puro é paramagnético.

Nas ligas de Pd-Fe, em geral, podemos encontrar átomos de Pd em três possíveis estados magnéticos (MEN'SHIKOV, 1978; MEN'SHIKOV, 1980b):

- a) $\mu_{Pd} = 0$, quando os átomos de Pd estão circundados apenas por átomos de Pd. Isto ocorre em ligas com alta concentração de Pd.
- b) $\mu_{Pd} = 0,51 \mu_B$, quando os átomos de Pd preenchem totalmente a primeira esfera de coordenação ao redor de um átomo de Fe, isto é, quando temos a liga de Pd_3Fe ordenada.
- c) $\mu_{Pd} = 0,34 \mu_B$, para a liga de Pd_3Fe desordenada.

Medidas de magnetização, susceptibilidade magnética (KARPOV, 1980a) e espalhamento de nêutrons (MEN'SHIKOV, 1980a) em ligas de $(Pd_{1-x}Au_x)_3Fe$, nos estados atômicos ordenado e desordenado, mostram que a estrutura magnética se altera completamente como resultado do ordenamento atômico. De acordo com Karpov et al (KARPOV, 1980a), nestas ligas ocorre a formação de um sistema não colinear de spins no qual há uma contínua transição do ferromagnetismo ao antiferromagnetismo com a formação de estados magnéticos complexos na região de transição. Um outro exemplo de uma liga que apresenta o mesmo comportamento é o da liga de Pt_3Fe que é ferromagnética quando desordenada e torna-se antiferromagnética quando ordenada (MEN'SHIKOV, 1975). Nesta liga ao substituímos átomos de platina por átomos de paládio, formando as ligas de $(Pt_{1-x}Pd_x)_3Fe$ ocorre também o aparecimento de estruturas magnéticas não colineares.

Experiências com difração de nêutrons (MEN'SHIKOV, 1980a) em ligas de $(Pd_{1-x}Au_x)_3Fe$ com diferentes concentrações de Au mostram que:

a) adicionando até 5% de Au a liga de Pd_3Fe não altera o espectro de difração e continua de natureza ferromagnética.

b) adicionando 7,5 % de Au começa a aparecer ordenamento antiferromagnético coexistindo com ordenamento ferromagnético, até aproximadamente a concentração de 15 at % de Au.

c) para concentrações de Au com mais de 15 at % somente aparecem as reflexões antiferromagnéticas no es-

pectro de difração de nêutrons.

Estudando a dependência com a temperatura das intensidades das reflexões de superestrutura Men'shikov et al (MEN'SHIKOV, 1980a) determinaram as temperaturas de Curie e Néel destas ligas, e a partir destes resultados, construíram o diagrama de fase magnético mostrado na figura II.4. Neste diagrama podemos ver claramente as regiões onde o ordenamento ferromagnético e antiferromagnético coexistem. Podemos também observar que os diagramas de fase destas ligas nos estados ordenado e desordenado são muito diferentes; enquanto que as ligas desordenadas são ferromagnéticas, o comportamento magnético das ligas ordenadas depende da concentração de Au.

Na figura II.5 mostramos a dependência do momento magnético médio $\bar{\mu}$ da concentração de Au nas ligas de $(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3\text{Fe}$ ordenadas e desordenadas. Vemos novamente que o comportamento magnético das ligas ordenadas e desordenadas depende da concentração de Au. Na liga ordenada podemos distinguir as seguintes regiões de concentrações (KARPOV, 1980a):

a) $0 < x < 0,067$ (fase ferromagnética) e o valor de $\bar{\mu}$ está em torno de $1,0 \mu_B$.

b) $0,067 < x < 0,20$ (fase ferromagnética-antiferromagnética), ocorre um decréscimo no valor de $\bar{\mu}$.

c) $0,20 < x < 0,40$ (fase antiferromagnética) com $\bar{\mu}$ igual a zero.

d) $x > 0,40$ (fase ferromagnética) onde $\bar{\mu}$ crece rapidamente com a concentração de Au, alcançando os valo-

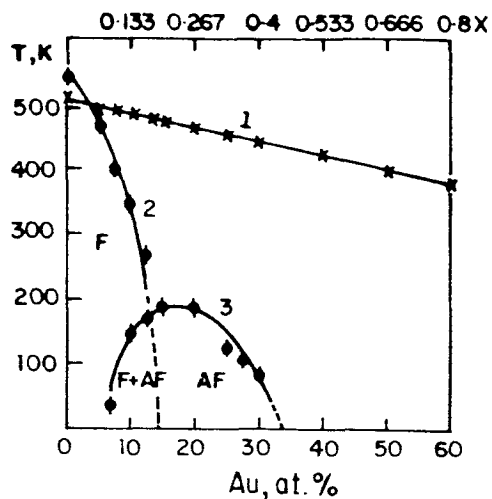


Figura II.4 - Diagrama de fase magnética das ligas de $(Pd_{1-x}Au_x)_3Fe$:
 1 - ligas desordenadas
 2, 3 - ligas ordenadas

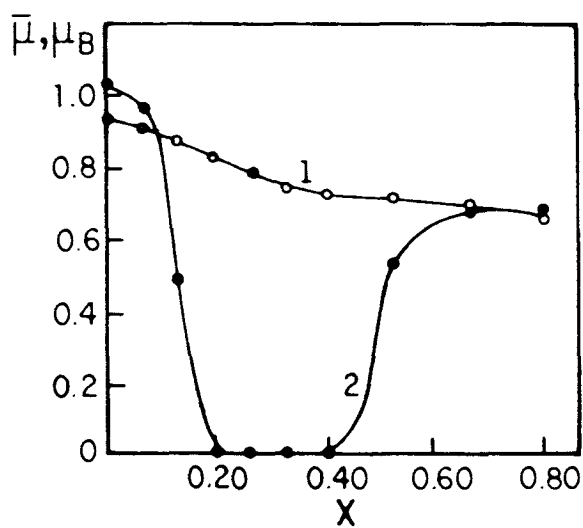


Figura II.5 - Dependência do momento magnético médio $\bar{\mu}$ da concentração de Au nas ligas de $(Pd_{1-x}Au_x)_3Fe$:
 1 - ligas desordenadas
 2 - ligas ordenadas

res dos momentos magnéticos das ligas desordenadas.

No espectro de difração de neutrons destas ligas de $(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3\text{Fe}$ aparecem reflexões ferromagnéticas e antiferromagnéticas em certos intervalos de composições. Estes intervalos segundo Men'shikov et al (MEN'SHIKOV, 1980a) podem ser caracterizados ou pela coexistência das duas fases magnéticas resultantes de uma distribuição heterogênea de concentrações de Au e Pd, ou pela presença de estruturas magnéticas não colineares. A primeira destas hipóteses foi testada com espalhamento de nêutrons por pequenos ângulos e chegou-se a conclusão que estas ligas não possuem imperfeições magnéticas (até 100 a 150 Å). O ordenamento antiferromagnético de átomos de Fe em ligas ordenadas de $(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3\text{Fe}$ pode então ser devido a:

1) uma interação de troca direta ($J < 0$) entre átomos de Fe a distância de segundos vizinhos;

2) competição entre as interações de troca

a - ferromagnética Fe - Pd - Fe

b - antiferromagnética Fe - Au - Fe.

O resultado de que a ordem atômica afeta a estrutura magnética destas ligas é uma indicação de que a interação de troca entre diferentes pares de átomos é importante.

II.3 - Formação de Hidretos - Pd₃FeH_x

Os primeiros trabalhos sobre hidretos limitavam-se a estudar os hidretos binários, ou seja, aqueles formados pelo metal e pelo hidrogênio. Interesse maior no entanto está nos hidretos ternários, isto é, aqueles hidretos formados por hidrogênio e compostos binários intermetálicos ou ligas binárias (MUELLER, 1968; WICKE, 1978).

No processo de hidrogenação o hidrogênio é adsorvido na superfície do material. A molécula de H₂ é dissociada em átomos de H que migram através da superfície e entram na rede formando uma solução sólida (SIEGMANN, 1978; WALLACE, 1979). A absorção de mais hidrogênio irá então formar o hidreto. A desorção ou a liberação do hidrogênio absorvido ocorre de maneira semelhante, com o H atômico que sai do metal recombina-se na superfície para formar a molécula de H₂.

É importante que se conheça para os hidretos, a concentração de hidrogênio no metal em função da pressão parcial de H₂, a temperaturas constantes. Na figura II.6 mostramos um caso típico da relação entre a composição $x = \frac{H}{M}$ e a pressão de H₂; M representa o número de átomos do metal ou da liga binária. A medida que a pressão aumenta isotermicamente, uma pequena quantidade de hidrogênio dissolve-se formando uma solução sólida na fase α até o limite de x_{α} . Neste ponto começa a transformação para a fase β ou fase de hidreto, até o ponto x_{β} . Entre os pontos x_{α} e x_{β} coexistem as

duas fases α e β , mas a partir de x_{β} somente a fase β está presente.

A transformação em hidreto ocorre normalmente a uma pressão constante, chamada de pressão de equilíbrio $P_{\alpha\beta}$.

Uma descrição mais detalhada sobre a determinação dos diagramas de fase (isotermas) pode ser encontrada nas seguintes referências; DA CUNHA, 1983; REILLY, 1978; GIBB, 1962; SHENOY, 1981.

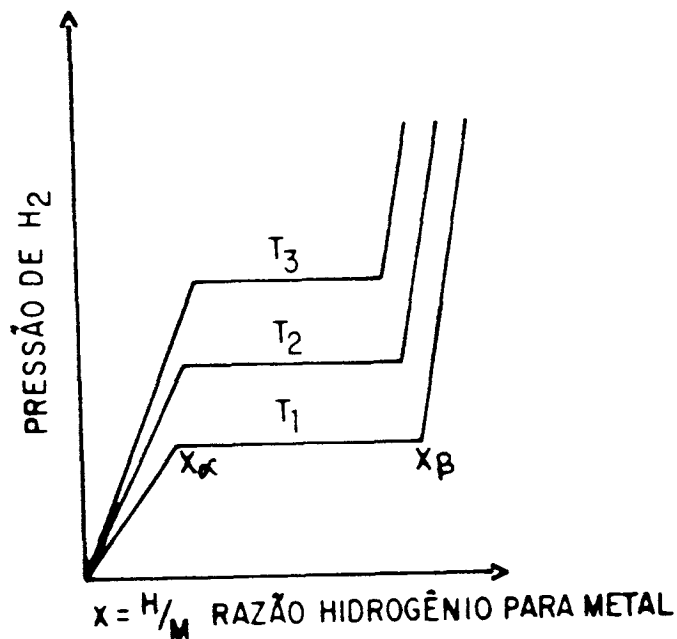


Figura II.6 - Isotermas pressão-composição para sistemas
M - H

O interesse no estudo da absorção de hidrogênio pelo Pd é devido a alta solubilidade e mobilidade do mesmo na rede cfc do Pd, onde o hidrogênio ocupa sítios intersticiais octaédrais, como foi demonstrado por difração de nêutrons no Pd H (WORSHAM, 1957). Uma das formas de entender o problema da interação do hidrogênio intersticial com a matriz cúbica de Pd é a de pesquisar a absorção de hidrogênio por ligas de Pd, porque na formação de uma liga podemos variar sistematicamente as propriedades eletrônicas e geométricas da matriz de Pd (FLANAGAN, 1972). Um problema central associado com a interpretação destes dados é que, a uma dada quantidade de hidrogênio absorvida a vizinhança do hidrogênio é desconhecida, isto é, não sabemos se o hidrogênio ocupa sítios intersticiais adjacentes ao maior número de átomos de Pd. É possível responder a esta questão estudando a absorção de hidrogênio por uma liga perfeitamente ordenada de Pd. Gol'tsov et al (GOL'TSOV, 1969) estudando a influência do grau de ordem na difusão e solubilidade do hidrogênio em ligas de Fe e Ni observaram que nas ligas com ordenamento de longo alcance a solubilidade era maior que nas ligas desordenadas. Flanagan et al (FLANAGAN, 1972) estudando a absorção do hidrogênio gasoso por ligas de Pd₃Fe chegaram a conclusão que necessitavam, de uma pressão de cerca de 10.000 atm para obter a razão $\frac{H}{M}$ de 0,17, para a liga ordenada, enquanto que na liga desordenada esta razão, a mesma pressão, se reduz a 0,02 (tabela II.1). Esta diferença entre as capacidades de absorção das duas ligas ordenada e desordenada pode estar relacionada com uma forte preferência do hidrogênio por um sí-

tio particular, já que ambas as formas, ordenada e desordenada, diferem apenas no detalhe de ocupação de sítios pelo Pd e pelo Fe.

Pressão de H ₂ (atm)	razão H/M liga ordenada	razão H/M liga desordenada
200	0.112	0.015
300	0.127	0.022
400	0.135	0.015
1000	0.157	0.035
10000	0.170	0.020

Tabela II.1 - Razão hidrogênio para metal nas ligas ordenada e desordenada de Pd₃Fe em função da pressão de hidrogênio, a temperatura de 25 °C.

No Pd₃Fe ordenado podemos identificar dois tipos de sítios intersticiais octaedrais (figura II.1 e figura II.2):

a) centro da célula unitária cúbica, sendo o octaedro formado por 6 átomos de Pd. Esta vizinhança local é idêntica a da matriz de Pd puro.

b) centro do octaedro formado por 2Fe e 4Pd, sendo que estes estão dispostos em um mesmo plano.

A maior solubilidade observada na liga ordenada comparada com a liga desordenada pode então ser atribuída a ocupação do sítio octaedral central, pelo H, onde ele tem em sua vizinhança só átomos de Pd.

Flanagan et al (FLANAGAN, 1972), determinaram alterações no conteúdo de hidrogênio em amostras de Pd_3Fe ordenado e desordenado medindo a resistência elétrica em situ, a temperatura de 25°C , em função da pressão. Os resultados estão mostrados na figura II.7. Podemos observar que existe uma grande diferença entre o comportamento das ligas ordenada e desordenada. A liga desordenada não apresenta praticamente alteração no valor da resistência elétrica, no intervalo de 0 a 300 atm de H_2 , de pressão, enquanto que na liga ordenada o valor de R/R_0 triplica neste intervalo.

Flanagan et al (FLANAGAN, 1972) explicaram a maior absorção de hidrogênio pela liga ordenada devido ao fato de que esta liga possui um sítio octaedral no qual todos os vizinhos mais próximos são Pd. Eles também mencionam, sem comprovar, a possibilidade de que as estruturas de banda das formas ordenada e desordenada podem ser diferentes e que isto contribuiria para a diferença na solubilidade do hidrogênio.

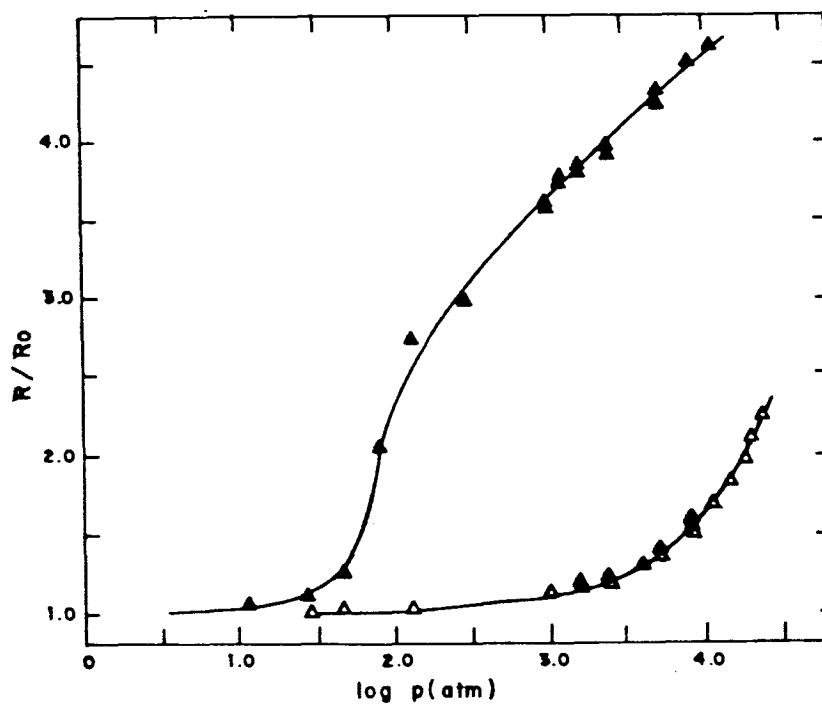


Figura II.7 - Relação entre a resistência elétrica relativa das ligas ordenada e desordenada de Pd_3Fe (25°C).

▲ liga ordenada

△ liga desordenada

III - INTERAÇÕES HIPERFINAS

III.1 - Introdução

Ressonância nuclear gama sem recuo (RNG), ou Efeito Mössbauer (EM), é o fenômeno de emissão e de absorção de raios gama por núcleos atômicos. Portanto, a Espectroscopia Mössbauer mede transições ressonantes entre dois níveis nucleares de núcleos pertencentes a átomos ligados, de forma que não ocorra o recuo do núcleo emissor (ou absorvedor) nestas transições.

Os parâmetros de um espectro de ressonância gama podem ser arbitrariamente classificados em:

1) Parâmetros Dinâmicos - São aqueles parâmetros que dependem da dinâmica do movimento do núcleo emissor e absorvedor pertencente ao sólido. Estes incluem: a probabilidade do Efeito Mössbauer ou fração sem recuo (f) e sua dependência da temperatura e o Efeito Doppler de segunda ordem.

2) Parâmetros Eletromagnéticos - São aqueles que dependem das interações da carga eletrônica do núcleo (Ze), do quadrupolo elétrico (Q) e do momento de dipolo magnético ($\vec{\mu}$) do núcleo com campos elétricos (\vec{E}) e campos mag-

néticos (\vec{H}). A interação Coulombiana da carga do núcleo com os elétrons resulta em um deslocamento dos níveis nucleares do qual surge o deslocamento isomérico (δ) das linhas de ressonância. A interação do quadrupolo elétrico Q com um campo elétrico \vec{E} pode resultar em um desdobramento dos níveis nucleares refletido pelo aparecimento da estrutura hiperfina no espectro. A interação do momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$ com um campo magnético \vec{H} resulta no aparecimento da estrutura hiperfina magnética, como resultado do desdobramento Zeemann. A partir do conhecimento do número de linhas, de suas posições e intensidades podemos obter informações sobre momentos nucleares e valores de campos internos elétrico e magnético.

Nas próximas duas seções deste capítulo discutiremos a interação monopolar elétrica ou deslocamento isomérico (δ) e as interações magnéticas. Para um estudo mais detalhado destas interações e das outras mencionadas recomendamos referências como: (WERTHEIM, 1964; GOLDANSKI, 1968; SHENOY & WAGNER, 1978).

III.2 - Interação Monopolar Elétrica

Para um dado estado nuclear a interação de monopolo elétrico é a interação eletrostática Coulombiana entre a carga nuclear associada a um volume nuclear finito e as densidades eletrônicas que "penetram" no núcleo. Esta in-

teração desloca o nível de energia nuclear correspondente a este estado, em relação ao nível de energia para o núcleo puntiforme. Este deslocamento depende do estado de energia em que se encontra o núcleo e em geral é devido a interação com elétrons de caráter s. Este deslocamento pode ser expresso na aproximação não relativista (WERTHEIM, 1964) por:

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 \left[\left| \psi(0) \right|_a^2 - \left| \psi(0) \right|_e^2 \right] R^2 \frac{\Delta R}{R} \quad (\text{III.1})$$

onde:

ΔR é a diferença entre os raios nucleares nos estados excitado e fundamental.

$\left| \psi(0) \right|_a^2$ e $\left| \psi(0) \right|_e^2$ são as densidades eletrônicas totais na região dos núcleos absorvente (a) e do emissor (e) respectivamente.

Medidas de deslocamento isomérico δ determinam apenas o produto de um fator nuclear $R^2 \frac{\Delta R}{R}$ por um fator atômico $\left| \psi(0) \right|_a^2 - \left| \psi(0) \right|_e^2$.

Examinando a equação (III.1) vemos que o deslocamento isomérico depende da:

- variação do raio nuclear, mas não depende do momentum angular dos subestados. Logo todos os subníveis do estado nuclear em questão são deslocados da mesma quantidade e não se observa desdobramento hiperfino. O espectro de ressonância se desloca como um todo.

- densidade eletrônica no núcleo, logo depende do comportamento dos elétrons s . Exceto por uma pequena contribuição de elétrons relativísticos $P_{\frac{1}{2}}$, os elétrons s são os únicos que tem densidade apreciável dentro do volume nuclear. Isto no entanto não significa que o deslocamento isomérico é sensível somente a variações na densidade de elétrons s . Uma variação nos elétrons das camadas mais externas do átomo altera a densidade eletrônica total na origem, portanto efeitos de blindagem são muito importantes para uma análise quantitativa do deslocamento isomérico.

Para maiores detalhes sobre deslocamento isomérico recomendamos "Mössbauer Isomer Shifts" editado por G. K. Shenoy e F.E. Wagner.

III.3 - Interações Hiperfinas Magnéticas

Um núcleo no estado de energia E com spin I ($I > 0$) possui um momento de dipolo magnético $\vec{\mu} = g_N \mu_N \vec{I}$ onde g_N e μ_N são o fator giromagnético e o magneton nuclear, respectivamente.

O Hamiltoniano de interação entre o campo magnético efetivo \vec{H}_{ef} atuando no núcleo e o momento magnético nuclear $\vec{\mu}$ é dado por:

$$\mu_M = - g_N \mu_N \vec{I} \cdot \vec{H}_{ef} \quad (\text{III.2})$$

e os níveis de energia obtidos são:

$$E_M(m_I) = -g_N \mu_N H_{ef} m_I \quad (\text{III.3})$$

Esta interação magnética causa um desdobramento Zeemann do estado nuclear com número quântico de spin I em $2I + 1$ subestados $|I m_I\rangle$ igualmente espaçados e não degenerados, auto-estados de $m_I = I, I - 1, \dots, -I$.

O campo magnético efetivo \vec{H}_{ef} , que atua sobre o núcleo, é o resultado da superposição de campos hiperfinos \vec{H}_{hip} e de campos externos \vec{H}_{ext} .

O campo hiperfino \vec{H}_{hip} pode ser melhor analisado e entendido desdobrando-o em diferentes contribuições em função de suas origens. Para tanto, diferentes modelos tem sido propostos, sendo sugerido, para o caso de metais de transição (VAN DER WOUDE & SAWATSKY, 1974):

$$\vec{H}_{hip} = \vec{H}_C + \vec{H}_{CON} + \vec{H}_{NL} + \vec{H}_L + \vec{H}_D$$

onde:

\vec{H}_C é o campo de contato de Fermi, que resulta do acoplamento direto entre o núcleo e a densidade de elétrons s não pareados.

\vec{H}_{CON} é o termo devido à polarização de spins dos elétrons de condução.

\vec{H}_{NL} é a contribuição denominada não local, pois é devida aos átomos vizinhos.

\vec{H}_L é a contribuição devido ao movimento orbital dos elétrons de valência com momento orbital total L .

\vec{H}_D é a contribuição chamada de campo dipolar, e é devida ao spin eletrônico do átomo em consideração.

A contribuição relativa de cada termo depende da configuração eletrônica do átomo em questão e de sua vizinhança.

Vamos agora analisar o efeito de um campo efetivo \vec{H}_{ef} sobre o isótopo de ^{57}Fe , primeiro levando em conta só campos hiperfinos \vec{H}_{hip} e finalmente supondo a aplicação de um campo externo \vec{H}_{ext} .

Na figura III.1 mostramos esquematicamente o efeito de um campo magnético hiperfino \vec{H}_{hip} atuando no isótopo de ^{57}Fe , onde o nível $I = \frac{3}{2}$ é desdobrado em 4 subestados e o estado fundamental com $I = \frac{1}{2}$ em 2 subestados, os quais são subestados puros de m_I . A multipolaridade da transição γ de energia 14,4 KeV é praticamente só de natureza M1 (GOLDANSKI & MAKAROV, 1968) logo, a regra de seleção do efeito Zeemann nuclear é: $\Delta m = 0, \pm 1$, resultando um espectro Mössbauer com 6 linhas.

As probabilidades de transição ou as intensidades das componentes hiperfinas de um espectro Mössbauer são determinadas a partir das propriedades da transição nuclear. São importantes: o spin, a paridade dos estados excitado e fundamental como também a multipolaridade da transição e a configuração geométrica, isto é, a direção do vetor da onda \vec{k} do raio γ emitido em relação ao eixo de quantização, por exemplo, direção do campo magnético hiperfino. Esta probabilidade de transição, P , para uma transição nuclear de multi-

polaridade M1 de um estado $|I_1 m_1\rangle$ a um estado $|I_2 m_2\rangle$ é dada por (GÜTLICH, LINK, TRAUTWEIN, 1978) particularizada para o caso do ^{57}Fe):

$$P\left(\frac{3}{2} m_3, 1m \mid \frac{1}{2} m_1 \theta \emptyset\right) = \left| \left\langle \frac{3}{2} m_3, 1m \mid \frac{1}{2} m_1 \right\rangle \right|^2$$

$$\times F_{1 m_1/2}^{1 m_3/2}(\theta, \emptyset) \left| \langle I_1 || 1 || I_2 \rangle \right|^2 \quad (\text{III.4})$$

onde:

θ e \emptyset são os ângulos polar e azimutal, mostrados na figura III.2.

$\langle I_1 m_1, L m \mid I_2 m_2 \rangle$ é o coeficiente de Clebsch - Gordon que acopla os três vetores $\vec{I}_1, \vec{L}, \vec{I}_2$ (ROSE, 1955).

$\langle I_1 || 1 || I_2 \rangle$ é o elemento de matriz reduzido o qual não depende dos números quânticos magnéticos.

$F_{L m}^{L' m'}(\theta, \emptyset)$ são funções que dependem dos ângulos θ e \emptyset e são tabeladas (GÜTLICH, LINK, TRAUTWEIN, 1978).

Vamos tratar agora o caso de uma amostra policristalina cujo espectro foi desdobrado magneticamente. Neste caso temos estados m_I puros $|I m_I\rangle$, com o eixo z , que é paralelo a direção do \vec{H}_{hip} distribuído aleatoriamente. Integrando sobre os ângulos polar (θ) e azimutal (\emptyset) obtemos:

$$P\left(\frac{3}{2} m_3, 1 m \mid \frac{1}{2} m_1\right) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} P\left(\frac{3}{2} m_3, 1 m \mid \frac{1}{2} m_1; \theta, \emptyset\right) \sin \theta d\theta d\emptyset \quad (\text{III.5})$$

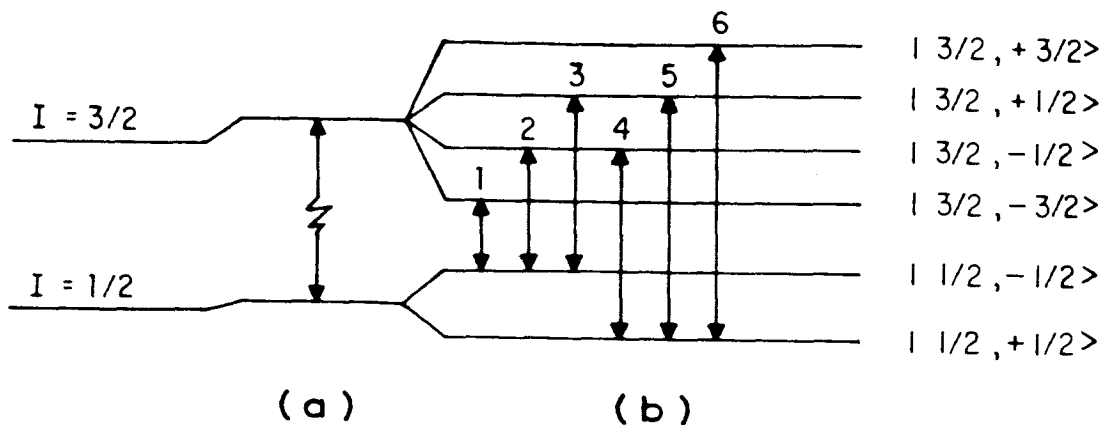


Figura III.1 - (a) Deslocamento do centro de gravidade dos níveis de energia pela interação monopolar elétrica.

(b) Desdobramento dipolar magnético, efeito Zeeman nuclear no ^{57}Fe sem perturbação quadrupolar elétrica, e as possíveis transições.

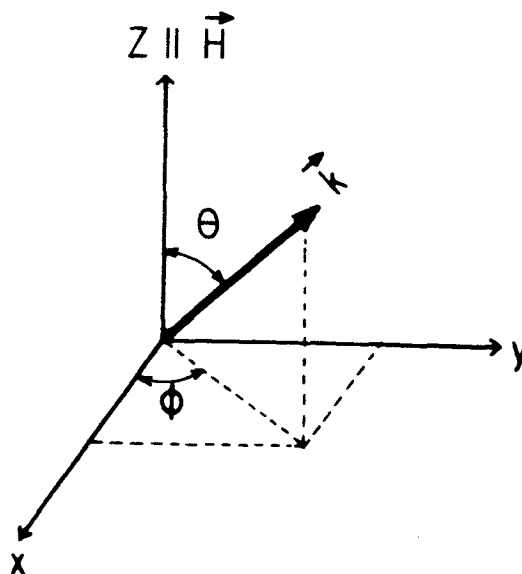


Figura III.2 - Definição dos ângulos polares θ , ϕ .

\vec{k} é o vetor de onda do raio γ emitido.

ou

$$P \left(\frac{3}{2} m_3, 1 m \mid \frac{1}{2} m_1 \right) \propto \left| \left\langle \frac{3}{2} m_3, 1 m \mid \frac{1}{2} m_1 \right\rangle \right|^2 \quad (\text{III.6})$$

A partir da eq. (III.6) e dos valores dos coeficientes de Clebsch - Gordon obtemos as razões das intensidades relativas das componentes hiperfinas do espectro Mössbauer para uma amostra policristalina:

$$3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3$$

Na tabela III.1 apresentamos os valores calculados para as intensidades das linhas do espectro Mössbauer para o caso em que $\theta = \theta_m$ e a eq. III.5 integrada somente sobre o ângulo azimutal ϕ .

Normalizando estes valores de intensidades pelas linhas 3 e 4 obtemos a seguinte relação:

$$3 : Z(\theta_m) : 1 : 1 : Z(\theta_m) : 3$$

Podemos considerar duas situações particulares envolvendo ângulos diferentes:

a) $\theta_m = 0$; resulta um espectro Mössbauer com 4 linhas, isto é, as intensidades das linhas 2 e 5 tornam-se nulas.

$$3 : 0 : 1 : 1 : 0 : 3$$

Transição	Δm	Dependência Angular
$\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$	± 1	$\frac{3}{4} (1 + \cos^2 \theta_m)$
$\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$	0	$\sin^2 \theta_m$
$\mp 1/2 \rightarrow \pm 1/2$	∓ 1	$\frac{1}{4} (1 + \cos^2 \theta_m)$

Tabela III.1 - Dependência angular das transições permitidas no ^{57}Fe .

θ_m representa o ângulo entre a direção do \vec{H}_{hip} e a direção de propagação da radiação.

b) $\theta_m = 90$; neste caso as linhas mais intensas são a segunda e a quinta.

$$3 : 4 : 1 : 1 : 4 : 3$$

Como as intensidades relativas das linhas dependem da orientação relativa de \vec{H}_{hip} em relação a direção de propagação do raio γ , e as posições das linhas dependem da intensidade de \vec{H}_{hip} podemos fazer uso do Efeito Mössbauer para investigar a natureza do acoplamento magnético em um dado material, por exemplo, se o mesmo é ferromagnético ou antiferromagnético.

Quando aplicamos um campo magnético externo \vec{H}_{ext} em uma amostra ferromagnética, na direção de propagação

do raio γ , temos como resultado que \vec{H}_{ef} altera seu valor de \vec{H}_{hip} para $\vec{H}_{hip} + \vec{H}_{ext}$. No caso em que \vec{H}_{hip} é colinear com a magnetização esta soma vetorial será uma soma ou uma diferença dos escalares correspondentes. \vec{H}_{ext} é o valor do campo no núcleo, descontado o campo de depolarização.

No espectro Mössbauer aparecem duas alterações: na primeira, a intensidade das transições com $\Delta m_I = 0$ torna-se nula, e na segunda a posição das linhas se altera, dependendo se \vec{H}_{hip} tem ou não a mesma direção e sentido da magnetização.

Como o campo hiperfino na grande maioria dos materiais que contém ^{57}Fe tem mesma direção mas sentido contrário ao do momento do átomo de Fe, o campo resultante no núcleo será dado pela diferença entre o campo hiperfino e o campo magnético aplicado.

A partir da análise de um espectro Mössbauer podemos determinar, também, o sinal do campo magnético hiperfino em relação ao campo externo \vec{H}_{ext} . Sob condições de saturação, \vec{M} , a magnetização é paralela a \vec{H}_{ext} , e o sinal de \vec{H}_{ef} pode ser obtido a partir da direção do deslocamento das linhas do espectro magnético sob ação de um campo externo, isto é, se o mesmo se expande ou se contrai.

O comportamento de um antiferromagneto em um campo magnético externo depende também do valor da energia de anisotropia (WERTHEIM, 1970). Temos dois casos a considerar:

a) Se a energia de anisotropia for pequena o sistema de spins antiferromagnético gira, assumindo uma posição perpendicular ao campo aplicado. Neste caso, o campo efetivo \vec{H}_{ef} será igual a raiz quadrada da soma dos quadrados do campo aplicado \vec{H}_{ext} e do campo hiperfino \vec{H}_{hip} e todos os núcleos estarão sob ação do mesmo campo efetivo. O espectro Mössbauer da amostra será então formado por 6 linhas que não apresentam alargamento. Dependendo do valor do campo magnético externo pode ocorrer o ordenamento dos spins como no caso ferromagnético.

b) Se a energia de anisotropia for grande o sistema de spins se alinha nas direções de fácil magnetização. Neste caso o campo efetivo nos núcleos assume valores entre

$$|\vec{H}_{hip} - \vec{H}_{ext}| \text{ a } |\vec{H}_{hip} + \vec{H}_{ext}|, \quad e$$

$$H_{ef} = (H_{ext}^2 + H_{hip}^2 + 2 H_{ext} H_{hip} \cos \theta)^{1/2} \quad (\text{III.7})$$

A probabilidade $p(H_{ef}) dH_{ef}$ para que tenhamos um valor entre H_{ef} e $H_{ef} + dH_{ef}$ é dada pela fração de ângulo sólido entre θ e $\theta + d\theta$ que é igual a $\sin \theta d\theta/2$. Usando a eq. III.7 para eliminar θ temos $p(H_{ef}) = \frac{H_{ef}}{2 H_{ext} H_{hip}}$ o que nos permite concluir que a probabilidade de ocorrer um valor particular de campo efetivo é proporcional ao próprio valor de campo efetivo. Como resultado temos que o espectro Mössbauer apresenta 6 linhas com alargamento devido a existência de mais de um campo efetivo.

IV - ESTUDO EXPERIMENTAL

IV.1 - Introdução

Neste capítulo descrevemos o trabalho experimental realizado.

Nas seções IV.2 e IV.3 discutimos a preparação e o ordenamento de nossas amostras.

Na seção IV.4 descrevemos o procedimento usado para hidrogenar nossa liga de Pd_3Fe ordenada e a posterior determinação da quantidade de hidrogênio absorvida.

Apresentamos na seção IV.5 comentários sobre as medidas realizadas usando a técnica do Efeito Mössbauer.

IV.2 - Preparação e Ordenamento das Amostras

A liga de Pd_3Fe utilizada neste trabalho, foi preparada por fusão em forno de arco, em uma atmosfera de argônio, partindo das quantidades estequiométricas de Fe (99,99%) e de Pd (99,99%). Laminamos então, a amostra, até obter uma

espessura de 40 micra. Encapsulamos a mesma, envolta em Tântalo, em um tubo de quartzo, no qual fizemos vácuo, para recozimento térmico.

No processo de ordenamento atômico usamos o método descrito por Tsurin et al (TSURIN, 1979): mantivemos a amostra acima da temperatura de ordenamento atômico, 700°C , durante meia hora. Baixamos lentamente a temperatura até atingir 600°C e mantivemos assim durante 1 hora, em seguida durante 2 horas a 525°C e finalmente durante 76 horas a 470°C .

Na preparação e ordenamento das amostras de $(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3\text{Fe}$ algumas etapas são iguais às descritas para a liga de Pd_3Fe , portanto só vamos mencionar as que diferem. A mistura dos metais de Pd, Fe, Au, de pureza nominal 4N ou 99,99%, foi feita em quantidades que asseguram a substituição de 2,4 at %, 4,64 at % e 25 at % de Pd por Au na liga de Pd_3Fe . No processo de recozimento fizemos uso da receita dada por Men'shikov et al (MEN'SHIKOV, 1980a) que é a seguinte: a amostra é deixada 4 horas a 800°C ; 12 horas a 650°C , 24 horas a 500°C e 70 horas a 450°C .

IV.3 - Difractometria de Raio-X

AS amostras preparadas foram analisadas por difração de raio-X (método do pó) usando a radiação $K_{\alpha}(\text{Co})$ e, eventualmente $K_{\alpha}(\text{Cu})$, antes e depois de efetuado o tratamento térmico.

Este método é utilizado para determinar a estrutura da amostra a partir do espectro difratométrico. Os parâmetros de rede são obtidos através de um cálculo de regressão linear ponderada a partir das posições das linhas do espectro.

Na figura IV.1 mostramos os espectros de raio-X do Pd₃Fe antes e depois do tratamento térmico. Vemos claramente que na figura IV.1b aparecem os chamados picos de superestrutura, os quais caracterizam o ordenamento da amostra. O parâmetro de ordem de longo alcance S foi obtido a partir da comparação das áreas de linhas de superestrutura (100) e (110) com as áreas das linhas de estrutura correspondentes (200) e (220), corrigidas pelo fator de Debye-Waller médio, o qual foi estimado comparando as áreas das linhas de estrutura (200) e (400), conforme está explicado no Apêndice.

IV.4 - Hidrogenação eletrolítica

Após uma limpeza cuidadosa da amostra, usando ácido nítrico e água destilada fervida, introduzimos eletroliticamente hidrogênio na mesma, usando uma corrente constante de 100 mA por cm² de área da amostra, e uma solução de 80% de 0,1 N de ácido sulfúrico com 20% de metanol, como eletrólito. A amostra de Pd₃Fe foi usada como cátodo na célula eletrolítica, sendo o ânodo formado por três anéis de platina circundando o cátodo. A eletrólise foi realizada mantendo a

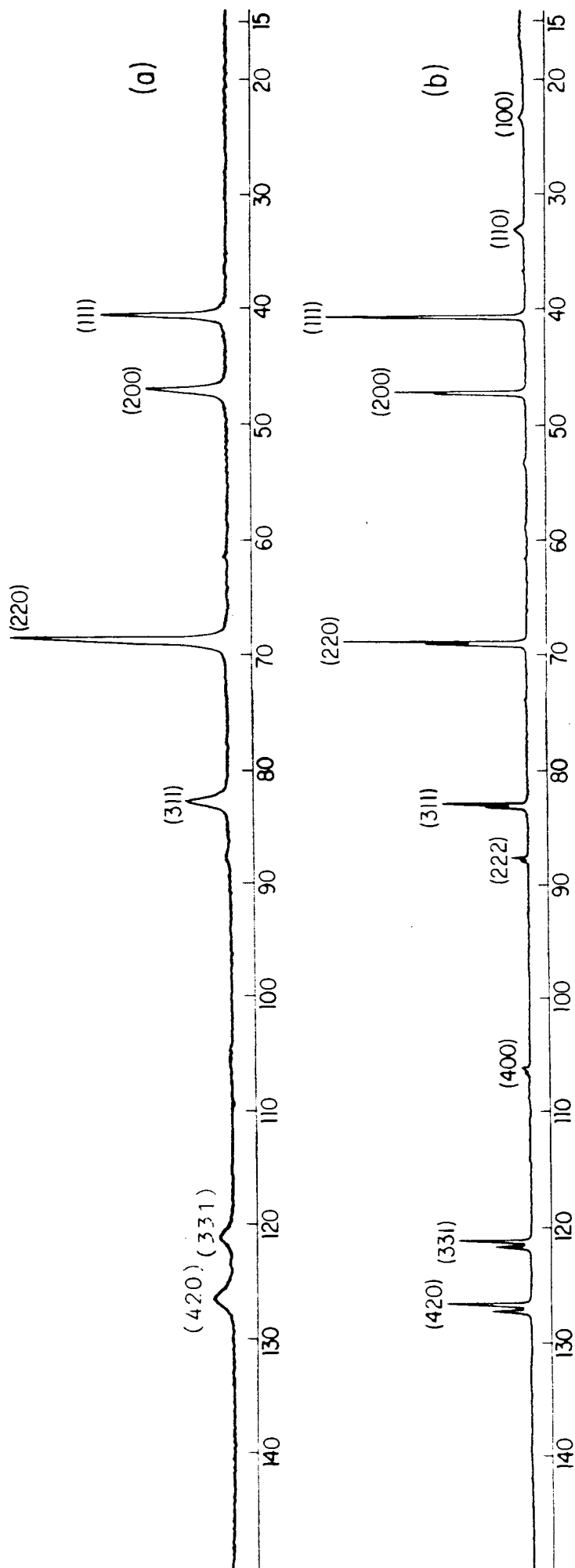


Figura IV.1 - Espectros de raio-X da liga de Pd₃Fe

(a) - desordenada

(b) - ordenada

cuba eletrolítica a temperatura ambiente durante 6 horas e após durante 24 horas a -80°C . Ao término do processo, a amostra foi removida e colocada diretamente em um banho de nitrogênio para evitar a perda de hidrogênio. Hidrogenamos assim duas amostras de Pd_3Fe . Na primeira tentativa não conseguimos que nossa amostra absorvesse quantidade suficiente de hidrogênio para alcançar a fase β . Fizemos medidas preliminares com esta amostra, as quais estão descritas no capítulo V, seção V.1.

A quantidade de hidrogênio absorvida foi determinada usando o aparelho mostrado na figura IV.2. Este aparelho que é baseado em uma bomba de Toppler que é essencialmente uma bomba de aspiração com finalidade de transferir pequenas quantidades de gás de uma câmara (volume) de gaseificação para outra que esteja calibrada. O aparelho, todo em Pirex, foi construído na oficina de vidro deste Instituto de Física pelo técnico Irai Alfeu Carlotto.

Nossa amostra foi colocada na câmara de gaseificação e aquecida lentamente a 400°C . Durante este tempo o hidrogênio estava sendo liberado gradativamente passando por um "trap" a temperatura do nitrogênio líquido, cuja função é a de retirar todo o gás expúrio e só deixar passar o hidrogênio. Determinamos assim a quantidade de hidrogênio no hidreto de Pd_3Fe (Pd_3FeH_x) e obtivemos $x = 0,70$ (5).

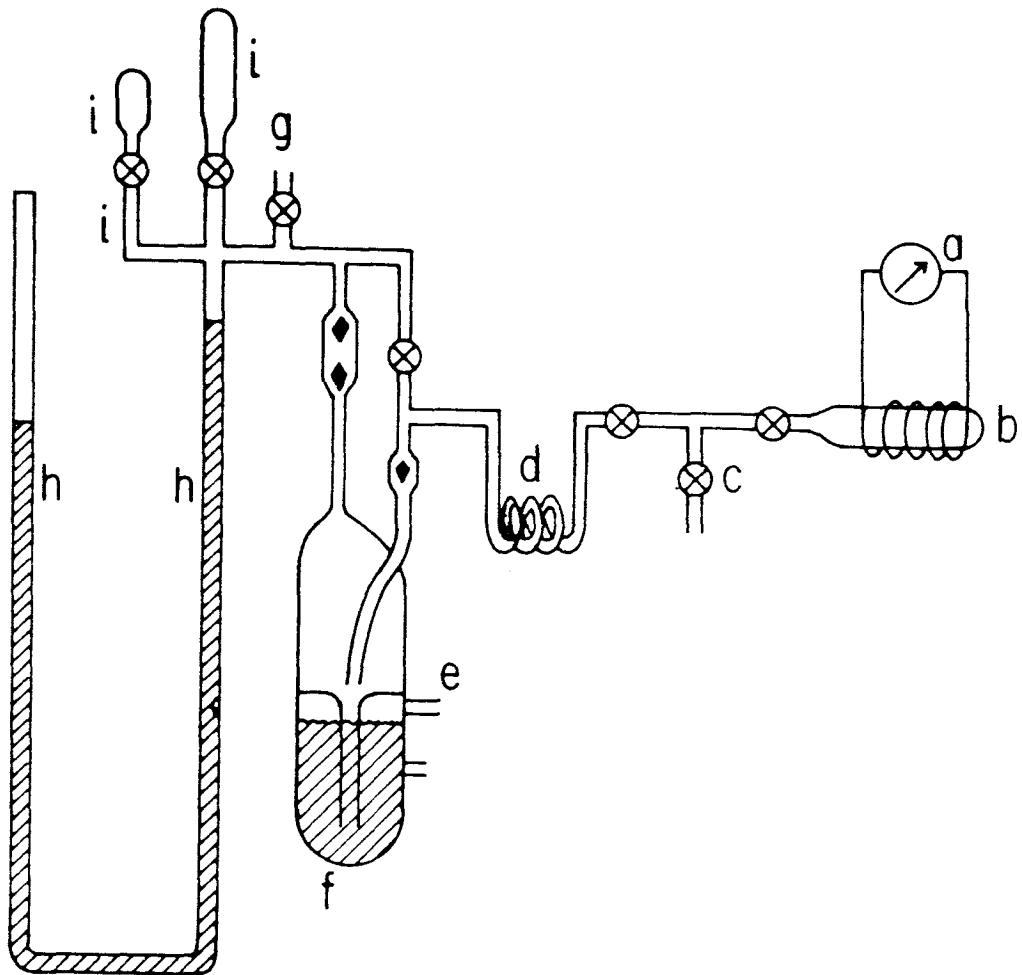


Figura IV.2 - Bomba de Toppler onde:

- a) aquecedor
- b) câmara de gaseificação
- c) vácuo
- d) trap
- e) controle do agente bombeador (Hg)
- f) Hg
- g) vácuo
- h) colunas de Hg (medidas de pressão a volume constante)
- i) volumes calibrados

IV.5 - Medidas de Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram feitas em um arranjo convencional do tipo transmissão.

Os resultados que apresentamos no capítulo V referem-se as medidas a temperatura de:

1) 4,2 K, que foram feitas em um criostato de imersão. O absorvente é fixado à extremidade de um bastão de fenolite e mergulhado no hélio, o que assegura o valor constante da temperatura. A fonte radioativa é mantida a temperatura ambiente.

2) 77 K, que foram feitas em um criostato convencional construído neste Instituto.

3) 4,2 K, com aplicação de um campo magnético colinear à direção de propagação do raio gama. Para tal fim usamos um Imã Supercondutor da Intermagnetics. Este sistema foi montado verticalmente, estando a fonte em uma posição particular de campo nulo. Tanto a fonte como o absorvente foram mantidos a temperatura de 4,2 K. Nosso arranjo experimental não permite variar a temperatura da amostra. Fizemos medidas usando campos magnéticos de 5,4 T, 2,2 T e 1,1 T para o caso do hidreto e de 5,4 T para Pd_3Fe e $\text{Pd}_{50}\text{Au}_{25}\text{Fe}_{25}$.

Para controle da linearidade e da estabilidade do equipamento Mössbauer, foram feitas calibrações usando como padrão uma lâmina de ferro metálico de espessura igual a 0,005".

A fonte radioativa utilizada foi ^{57}Co em matriz de Rh, de atividade nominal inicial de 50 mCi.

Para analisar os resultados obtidos da experiência foi utilizado sempre o método dos mínimos quadrados em um programa de uso geral especialmente desenvolvido neste Instituto de Física.

V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 - Liga de Pd₃Fe e Hidreto de Pd₃Fe - Estudo Preliminar

Os primeiros resultados Mössbauer obtidos para a liga ordenada de Pd₃Fe e para o hidreto de Pd₃Fe estão mostrados na figura V.1 e na tabela V.1. Os valores do campo magnético hiperfino e do deslocamento isomérico foram extraídos de um ajuste dos espectros por mínimos quadrados. A interação quadrupolar é nula, como se esperaria pela simetria da liga.

Esta amostra de Pd₃Fe ao ser hidrogenada não absorveu a quantidade de hidrogênio necessária para influenciar todos os sítios de Fe existentes na liga. Isto está evidenciado pela presença de dois espectros magnéticos na medida Mössbauer (CORRÊA, 1981). Um destes, o sexteto mais externo, corresponde aos sítios de Fe no Pd₃Fe, e o outro, o sexteto interno, corresponde aos sítios de Fe influenciados pela presença de hidrogênio no hidreto. O valor do campo hiperfino para estes sítios de Fe é aproximadamente 30% me-

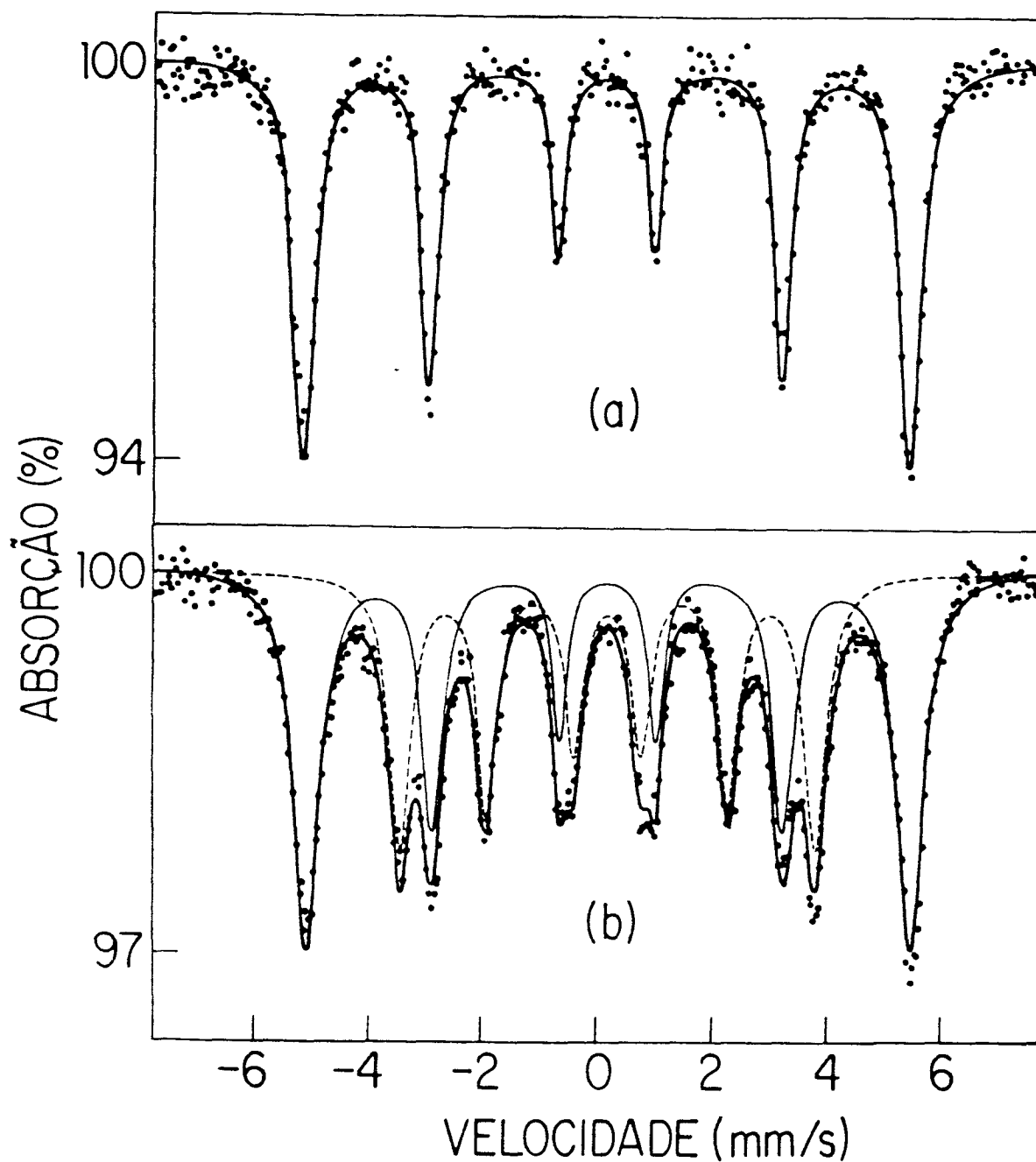


Figura V.1 - Espectro Mössbauer do ^{57}Fe a 77 K

- a) na liga ordenada de Pd_3Fe
- b) na liga de Pd_3Fe após a hidrogenação. A fase de hidreto corresponde ao sexteto interno.

Amostra	H_{hip} (kG)	δ (mm/s)	Área relativa (%)
Pd_3Fe	333(3)	0,33 (1)	100
Pd_3FeH_x	333(3)	0,33 (2)	56
	226 (3)	0,33 (2)	44

Tabela V.1 - Campo magnético hiperfino H_{hip} e deslocamento isomérico δ para a amostra de Pd_3Fe e de seu hidreto a temperatura de 77 K. As áreas relativas são determinadas comparando a área de cada espectro componente com a área total do espectro medido na experiência.

nor do que o campo hiperfino na liga ordenada de Pd_3Fe . O deslocamento isomérico, por outro lado é o mesmo, dentro do erro experimental, ao valor medido para a liga de Pd_3Fe .

Uma tentativa inicial para interpretar estes resultados foi feita através da formulação de um modelo fenomenológico (VAN DER WOUDE & SAWATSKY, 1974; TSURIN, 1979). Neste modelo, o campo hiperfino do ^{57}Fe em uma liga como Pd_3Fe é formado pela soma de dois termos:

$$H_{\text{hip}} = H_L + H_{\text{NL}}$$

onde:

H_L são as contribuições locais, que por sua vez podem ser desdobradas na soma de dois termos:

1 - campo de contato de Fermi, que se origina da polarização de spin dos elétrons s das camadas internas pelos elétrons $3d$ do próprio átomo.

2 - a polarização de spin dos elétrons $4s$ ou seja dos elétrons de condução pelos elétrons $3d$ do próprio átomo.

H_{NL} são as contribuições não locais, e estão associadas a polarização das bandas $4s$ e $3d$ no sítio do Fe por momentos magnéticos vizinhos.

No Pd_3Fe ordenado, esta contribuição não local se deve aos momentos magnéticos dos doze átomos de Pd que são vizinhos mais próximos do sítio de Fe.

A redução observada no valor do H_{hip} com a absorção de hidrogênio pode então ser devida a alterações nos valores das contribuições locais, das contribuições não locais, ou a ambas. Um forte indicativo de que somente a contribuição não local é perturbada pelo hidrogênio é dado pelo valor constante do deslocamento isomérico. Este parâmetro depende da densidade de carga $3d$ através da polarização de troca das camadas internas s do Fe e da densidade de carga $4s$ na banda de condução. Baseados nestas considerações atribuímos a diminuição no valor do H_{hip} à perturbação pelo hidrogênio da contribuição não local, sem mudanças apreciáveis na densidade eletrônica no sítio do Fe. Esta explicação se torna ainda mais atraente se examinarmos cálculos de banda realizados para PdH_x (PAPACONSTANTOPOULOS, 1978) e resultados obtidos para o deslocamento isomérico no Fe em intermetálicos, nos quais os átomos de Fe tem hidrogênio como primeiro vizinho (SHENOY, 1981). No caso do hidreto de Pd, os cálculos de banda mostram que parte do excesso de elétrons introduzido pelo hidrogênio entra na banda $4d$ do átomo de Pd. Nos hidretos intermetálicos de Fe, por outro lado, a presença de hidrogênio em sítios intersticiais que são vizinhos próximos do Fe, resulta em variações positivas mensuráveis no valor do deslocamento isomérico e variações no valor do campo hiperfino do Fe.

Baseados nas considerações feitas anteriormente podemos concluir que no hidreto de Pd_3Fe o átomo de Fe não deve ter hidrogênio como primeiro vizinho. Examinando a es-

estrutura da liga ordenada de Pd_3Fe (figura II.1) vemos que o único sítio intersticial que preenche este requisito, é o centro do cubo, o qual tem seis átomos de Pd e nenhum átomo de Fe como primeiros vizinhos. Se de fato existe esta preferência do hidrogênio por um determinado sítio, na estrutura ordenada, então a grande diferença entre as capacidades de absorção de hidrogênio (tabela II.1) entre as ligas de Pd_3Fe ordenada e Pd_3Fe desordenada deve estar associada com a presença de átomos de Fe nas vizinhanças dos sítios octaedrais. Isto nos leva a concluir que a quantidade de hidrogênio absorvida pela liga vai depender do grau de ordem atômico da mesma.

Ao ocupar este sítio octaedral o hidrogênio deve, então causar uma diminuição do momento do Pd, através dos efeitos de preenchimento de banda. Se a redução observada de aproximadamente 100 KG no valor do H_{hip} do Fe no hidreto estiver associada somente com a diminuição do momento do Pd, o decréscimo por átomo de Pd é de aproximadamente 9 KG. Este resultado concorda com valores estimados para o Fe metálico devido a contribuições não locais ao \vec{H}_{hip} do Fe na liga de Pd_3Fe (VAN DER WOUDE & SAVATSKY, 1974).

V.2 - Ligas de $(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3\text{Fe}$

Nossa interpretação da redução no valor do campo hiperfino H_{hip} do Fe na liga ordenada de Pd_3Fe está basea

da na redução dos momentos do Pd, induzida pela presença de átomos de hidrogênio na célula unitária. Com objetivo de testar esta hipótese estudamos algumas ligas de $(Pd_{1-x}Au_x)_3Fe$ nas quais substituímos átomos magnéticos de Pd por átomos diamagnéticos de Au.

Nas figuras V.2 e V.3 apresentamos os espectros Mössbauer do ^{57}Fe nas ligas estudadas. Um ajuste pelo método dos mínimos quadrados usando um conjunto de seis Lorentzianas resultou no valor do campo hiperfino médio e no deslocamento isomérico apresentados na tabela V.2, para cada concentração de Au. Nossos resultados Mössbauer para o campo hiperfino estão em concordância com medidas similares feitas por Ryzhenko et al (RYZHENKO, 1982).

Tsurin et al (TSURIN, 1979) estudando a interação hiperfina durante o processo de ordenamento atômico da liga de Pd_3Fe fizeram uso do modelo fenomenológico citado na seção V.1, o qual inclui contribuições locais e contribuições não locais ao valor do campo magnético hiperfino médio \bar{H}_{hip} . Este modelo relaciona também o \bar{H}_{hip} linearmente com o momento magnético médio dos átomos de Pd e Fe e concorda com os resultados experimentais obtidos pelos autores.

Quando substituímos átomos de Pd por átomos de Au esperamos, de acordo com as considerações feitas acima, que haja uma redução no valor do campo hiperfino no núcleo do átomo de Fe que estiver nas vizinhanças do átomo diamagnético de Au. Isto de fato ocorre, como bem mostram os resultados da tabela V.2; o \bar{H}_{hip} decresce com o aumento da

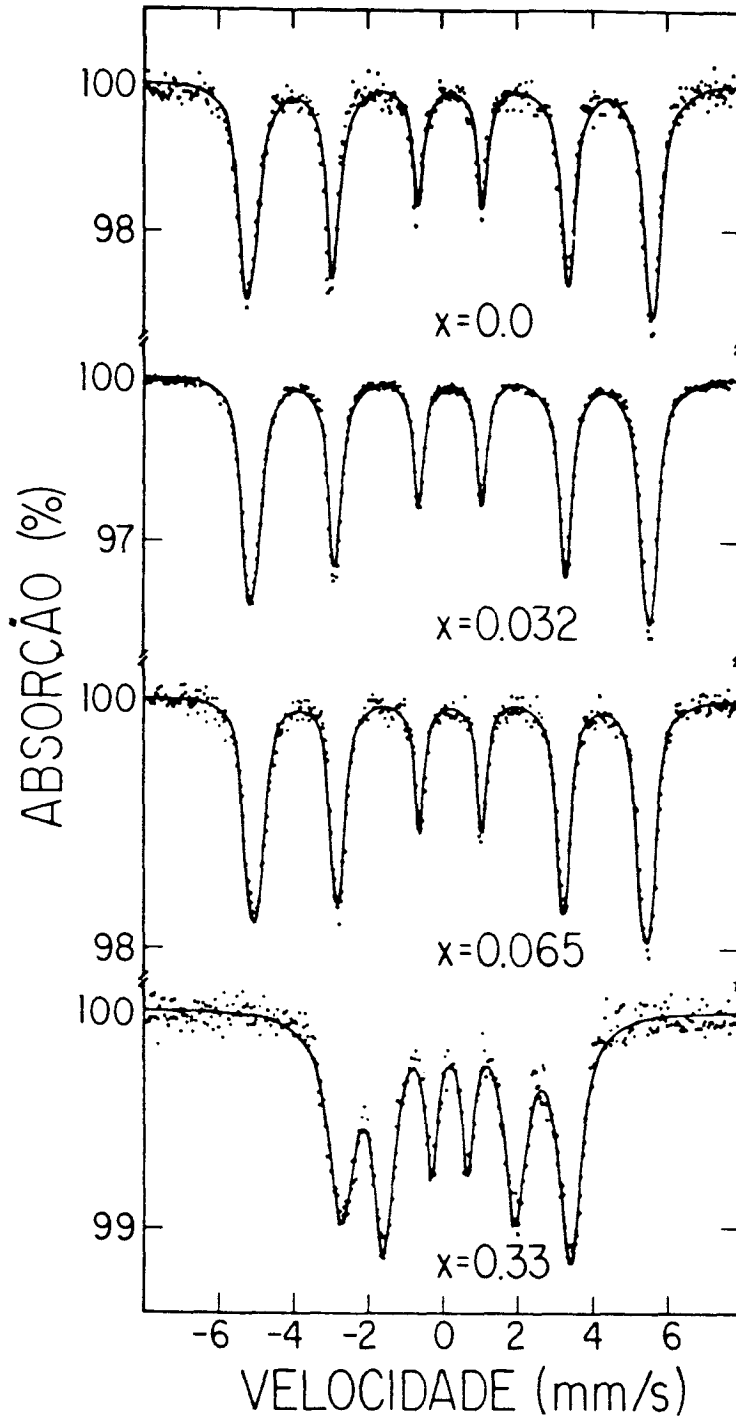


Figura V.2 - Espectro Mössbauer do ^{57}Fe nas ligas de $(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3\text{Fe}$ a 77 K.

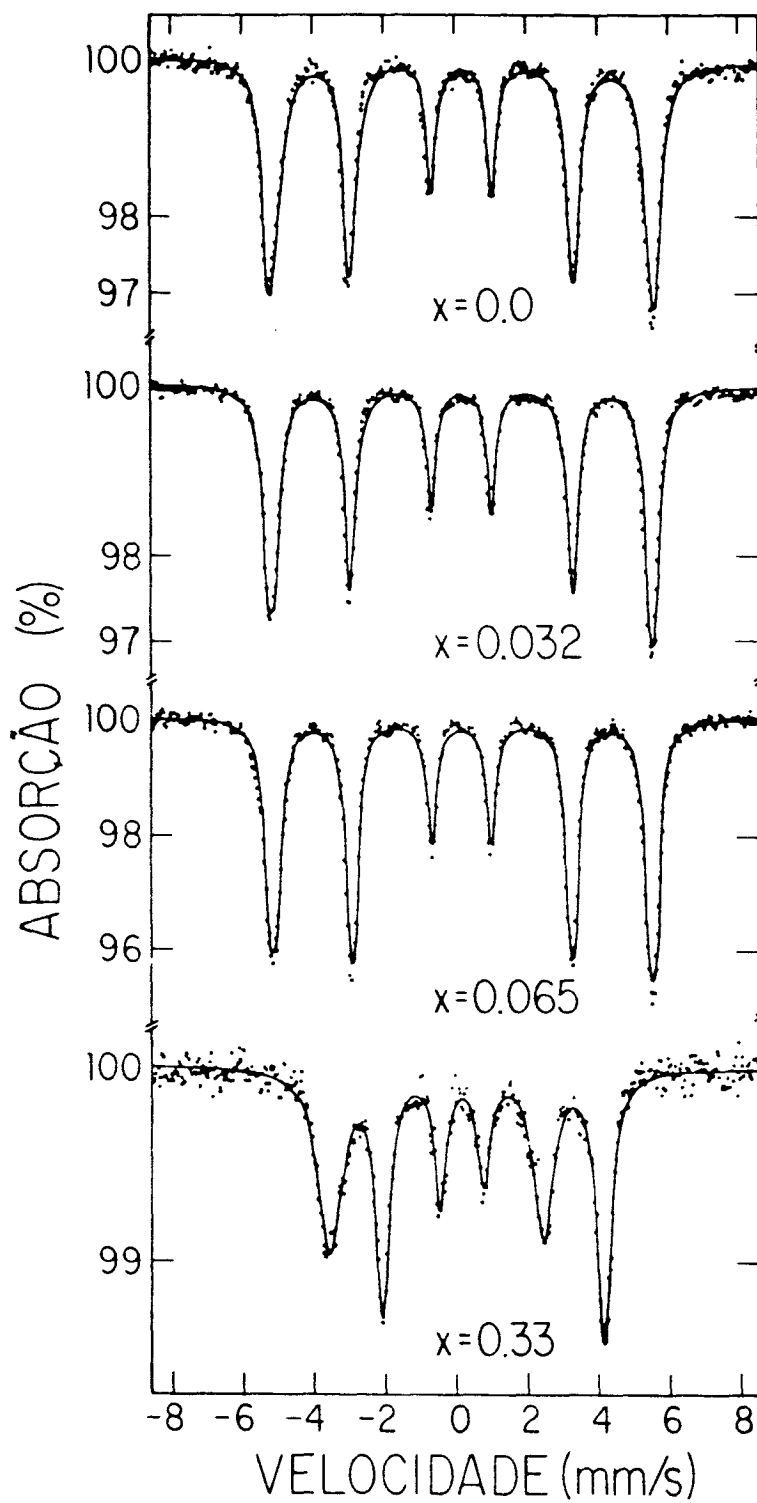


Figura V.3 - Espectro Mössbauer do ^{57}Fe nas ligas de $(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3\text{Fe}$ a 4,2 K.

x T(K)	0,000	0,032	0,065	0,333	
4,2	339(1)	338(1)	329(1)	239(1)	\bar{H}_{hip} (kG)
	0,32(1)	0,32(1)	0,34(1)	0,40(1)	δ (mm/s)
77	334(1)	327(1)	321(1)	186(1)	\bar{H}_{hip} (kG)
	0,33(1)	0,33(1)	0,33(1)	0,39(1)	δ (mm/s)

Tabela V.2 - Parâmetros Mössbauer do ^{57}Fe nas ligas de $(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3\text{Fe}$. \bar{H}_{hip} são os campos magnéticos médios e δ são os deslocamentos isoméricos em relação ao Fe metálico a 300 K.

concentração de Au.

Ribeiro-Teixeira et al (RIBEIRO-TEIXEIRA, 1984) apresentam uma comparação entre os resultados experimentais do \bar{H}_{hip} do Fe em ligas ternárias de $(Pd_{1-x}Au_x)_3Fe$ com resultados teóricos. Estes são baseados em cálculos da estrutura eletrônica de um sistema modelo que tem propriedades similares as destas ligas estudadas. Como resultado temos que:

- o momento magnético médio do Pd e do Fe decresce com o aumento da concentração de Au, o que concorda com o comportamento do \bar{H}_{hip} medido.

- o número médio de elétrons d no Fe aumenta com o aumento da concentração de Au, resultando em um aumento da blindagem dos elétrons $4s$. Como resultado temos uma variação positiva no deslocamento isomérico, o que também está de acordo com os resultados obtidos da experiência.

Usando os valores teóricos dos momentos magnéticos médios dos átomos de Fe e Pd para as ligas ferromagnéticas de $(Pd_{1-x}Au_x)_3Fe$ ($x = 0; 0,032; 0,065$) foi estimado o valor da magnetização das mesmas e obteve-se que esta decresce com o aumento da concentração do Au, o que está de acordo com resultados experimentais obtidos por Karpov et al (KARPOV, 1980a).

Para uma concentração de 25 at % de Au ($x = 0,333$) o valor medido de \bar{H}_{hip} diminuiu muito. O modelo usado por Ribeiro-Teixeira et al (RIBEIRO-TEIXEIRA, 1984) está baseado no ordenamento ferromagnético das ligas, logo não se aplica a liga de $Pd_{50}Au_{25}Fe_{25}$ que tem ordenamento antiferromagnético (MEN'SHIKOV, 1980a).

Ribeiro-Teixeira et al (RIBEIRO-TEIXEIRA, 1984) calcularam também o momento magnético do Fe para diferentes números ($n = 0, 1, 2 \dots$) de átomos de Au como primeiros vizinhos. As correspondentes informações experimentais não são fáceis de se obter. Nós ajustamos os espectros para baixas concentrações de Au (figuras V.2 e V.3) supondo que os mesmos resultam de uma superposição de espectros devido a átomos de Fe em envólucros com 0,1 ou 2 átomos de Au como primeiros vizinhos. O peso estatístico para cada configuração é determinado assumindo uma distribuição randômica de átomos de Au nos sítios da sub-rede do Pd na estrutura do Pd₃Fe.

Na figura V.4 mostramos o resultado deste procedimento, e na tabela V.3 os valores do H_{hip} . Os resultados novamente estão em concordância qualitativa com os obtidos teoricamente por Ribeiro-Teixeira et al (RIBEIRO-TEIXEIRA, 1984) que, o momento magnético no átomo de Fe depende da configuração dos vizinhos mais próximos e decresce quando o número de átomos de Au aumenta ao redor do mesmo.

Os resultados, tanto teóricos como experimentais confirmam a idéia de que parte da redução no campo hiperfino do Pd₃Fe ordenado e hidrogenado é devida a diminuição do momento do Pd com a introdução de hidrogênio, efeito similar ao observado quando átomos de Pd são substituídos por átomos diamagnéticos de Au.

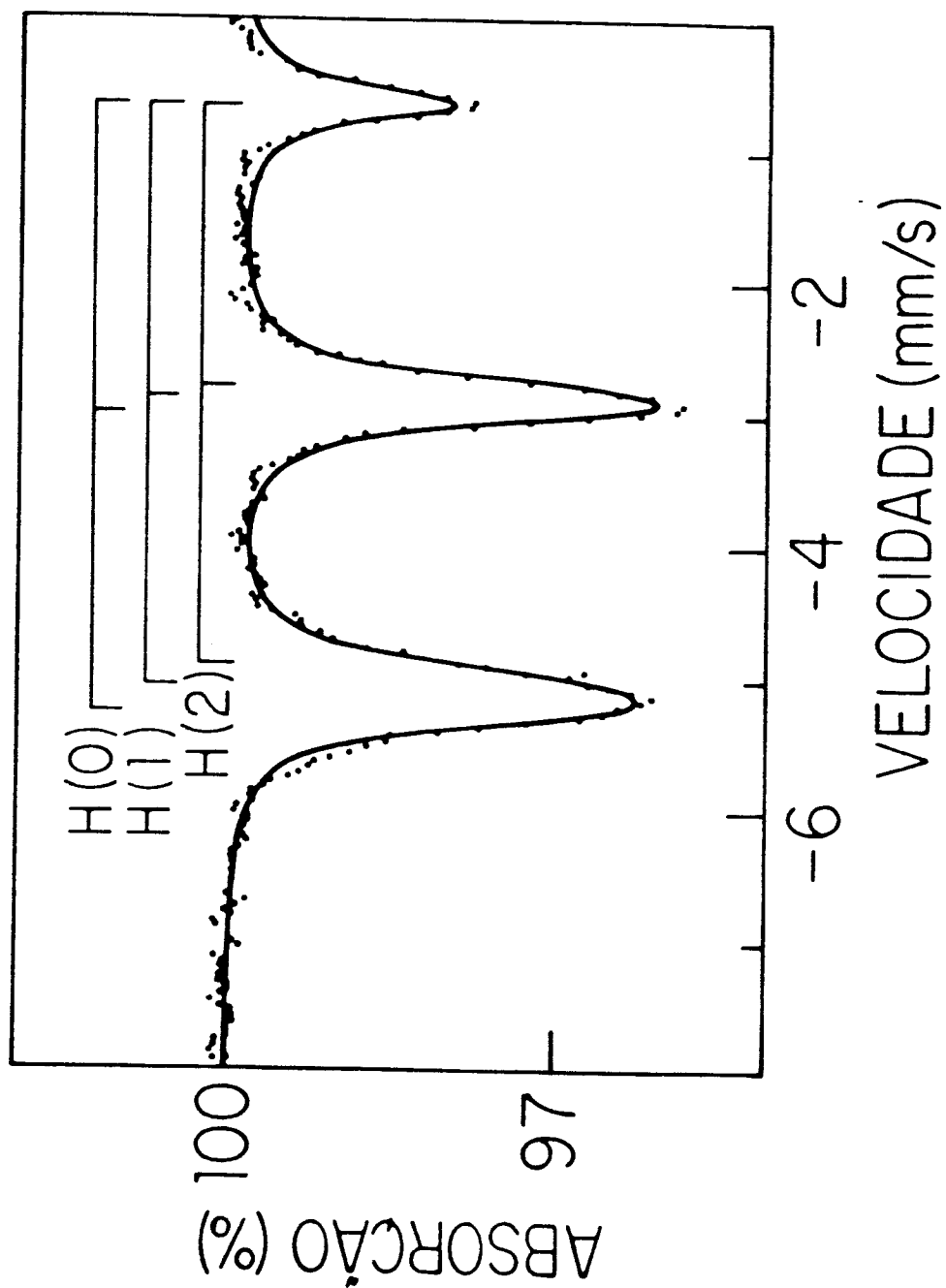


Figura V.4 - Parte esquerda do espectro Mössbauer do ^{57}Fe na liga de $\text{Pd}_{2,805}\text{Au}_{0,195}\text{Fe}$. A linha corresponde aos três campos hiperfinos mostrados no topo da figura.

n	x	H _{hip} (kG)		Peso estatístico (%)	
		0,032	0,065	0,032	0,065
0		336(1)	336(1)	69	45
1		325(1)	326(1)	26	37
2		321(1)	319(1)	4	14

Tabela V.3 - Campo hiperfino para as amostras de $(Pd_{1-x}Au_x)_3Fe$ e peso estatístico de cada um dos subspectros para cada concentração.

V.3 - Hidreto de Pd₃Fe: Temperatura de Transição Magnética e Magnetização

Os espectros Mössbauer do Fe na liga de Pd₃Fe (nova amostra) e no hidreto de Pd₃Fe estão mostrados na figura V.5. Ambas as medidas foram realizadas a temperatura de 4,2 K.

O melhor ajuste que se obteve para a liga de Pd₃Fe foi considerar a existência de dois sítios diferentes de Fe, isto é, o espectro é formado por uma superposição de doze linhas, equivalente a dois espectros de seis linhas magnéticas. O campo magnético hiperfino de 338(3) kG corresponde aos sítios de Fe com vizinhança perfeitamente ordenada (ver figura II.1) enquanto que o valor de 322(3) kG nós interpretamos como tendo origem em átomos de Fe cuja vizinhança não corresponde a ordem perfeita.

Para o hidreto de Pd₃Fe o melhor ajuste também corresponde a dois sítios magnéticos com a mesma razão de áreas encontrada para os dois sítios na liga de Pd₃Fe, mas com larguras de linha um pouco maiores (figura V.5). Da tabela V.4 vemos que o H_{hip} para o hidreto é menor em ambos os sítios do Fe, comparados com os valores observados para o Pd₃Fe.

Confirmando nossos resultados preliminares (CORRÊA, 1981) não obtivemos diferenças mensuráveis nos valores do deslocamento isomérico para a liga de Pd₃Fe e seu hidreto. Novamente temos a redução de aproximadamente 30% no

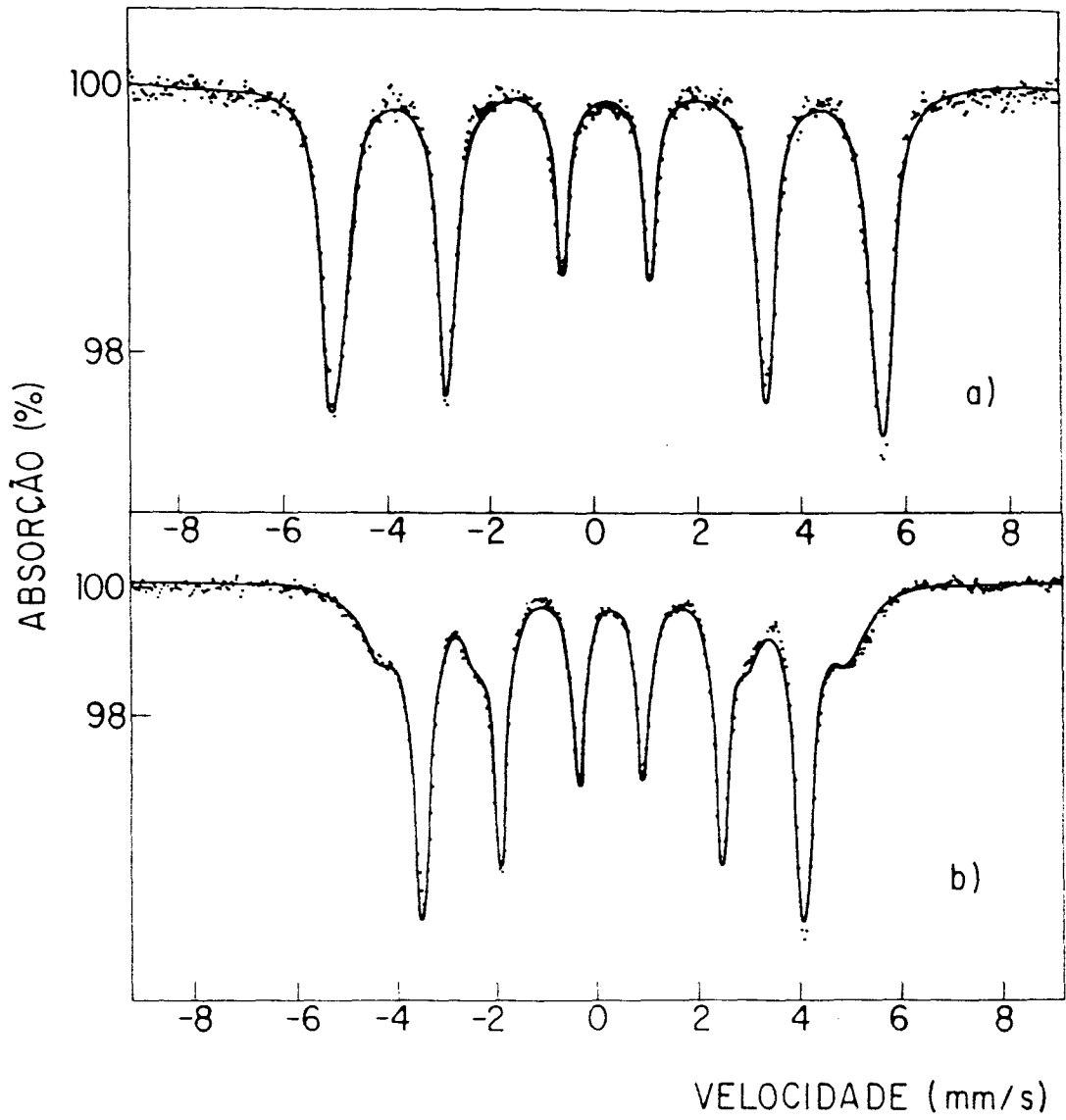


Figura V.5 - Espectro Mössbauer do ^{57}Fe a 4,2 K
a) na liga de Pd_3Fe ordenada
b) no hidreto de Pd_3Fe

valor do campo hiperfino magnético de 338(3) kG o qual corresponde a 72% da área total do espectro. O valor do campo hiperfino magnético do outro sítio de Fe, com 28% de população diminui de apenas 9%. Estes átomos de Fe nestes sítios devem provavelmente sofrer a influência de átomos de hidrogênio que estão no centro das células unitárias vizinhas.

Na figura V.6 apresentamos os espectros Mössbauer do Fe no hidreto de Pd_3Fe em função da temperatura. Ajustamos estes espectros considerando a existência de dois sítios de Fe no hidreto. Extrapolando os valores do campo hiperfino magnético em função da temperatura (figura V.7) obtivemos que a temperatura de transição magnética para o hidreto de Pd_3Fe é da ordem de 270 K enquanto que (LONGWORTH, 1968) a temperatura de transição magnética da liga de Pd_3Fe ordenada é igual a 499 K. Nossa estimativa está de acordo com os resultados obtidos por Karpov et al (KARPOV, 1980a) para as ligas de $(\text{Pd,Au})_3\text{Fe}$, os quais mostram que a temperatura de transição magnética para estas ligas decresce com o aumento da concentração de Au. É interessante observar que o valor do campo hiperfino magnético no sítio de Fe com 28% da população permanece praticamente constante entre as temperaturas de medida de 4,2 K e 180 K, enquanto que para o outro sítio ocorre uma diminuição de aproximadamente 40%.

Na figura V.8 apresentamos a magnetização M_S , para o hidreto em função da temperatura. O aumento de M_S , começando em 280 K resulta da liberação de hidrogênio pela amostra. O momento magnético do hidreto de Pd_3Fe a temperatura

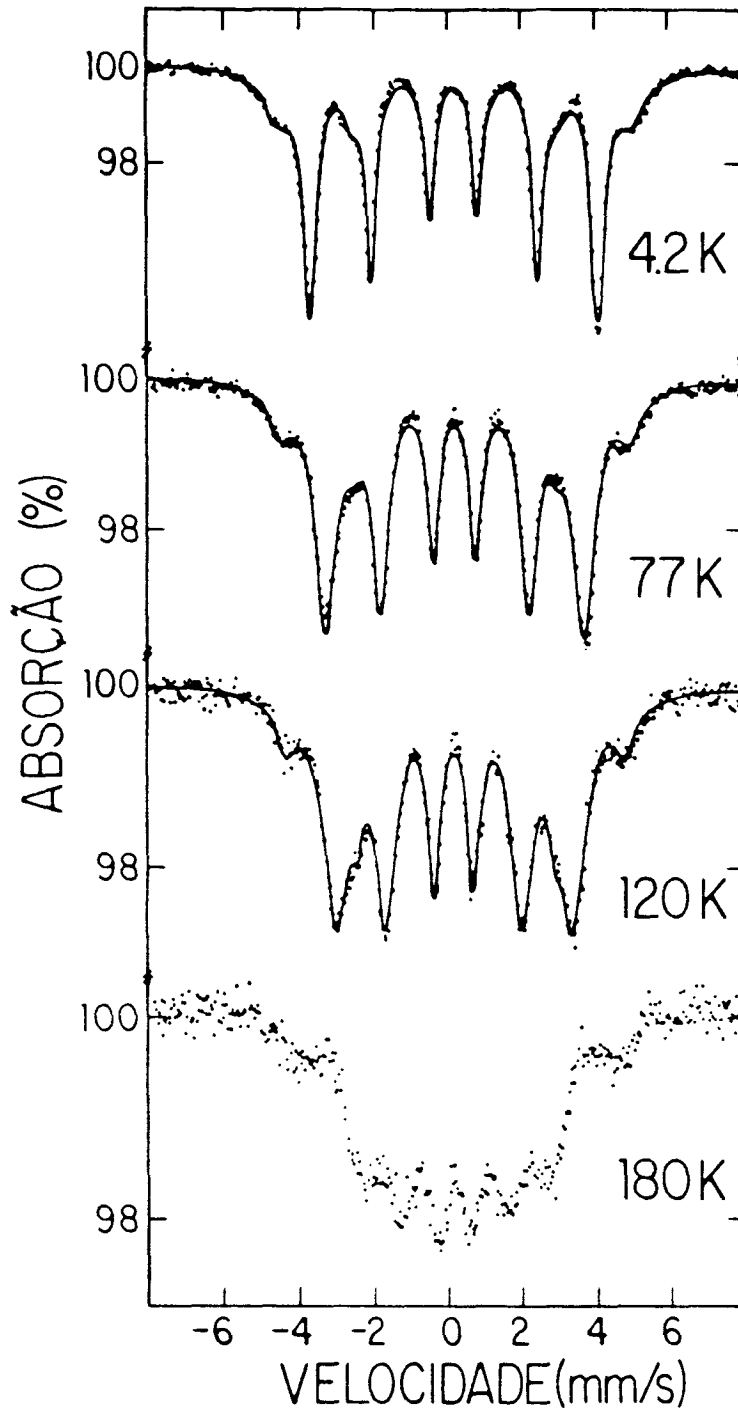


Figura V.6 - Espectro Mössbauer do ^{57}Fe no hidreto de Pd_3Fe em função da temperatura.

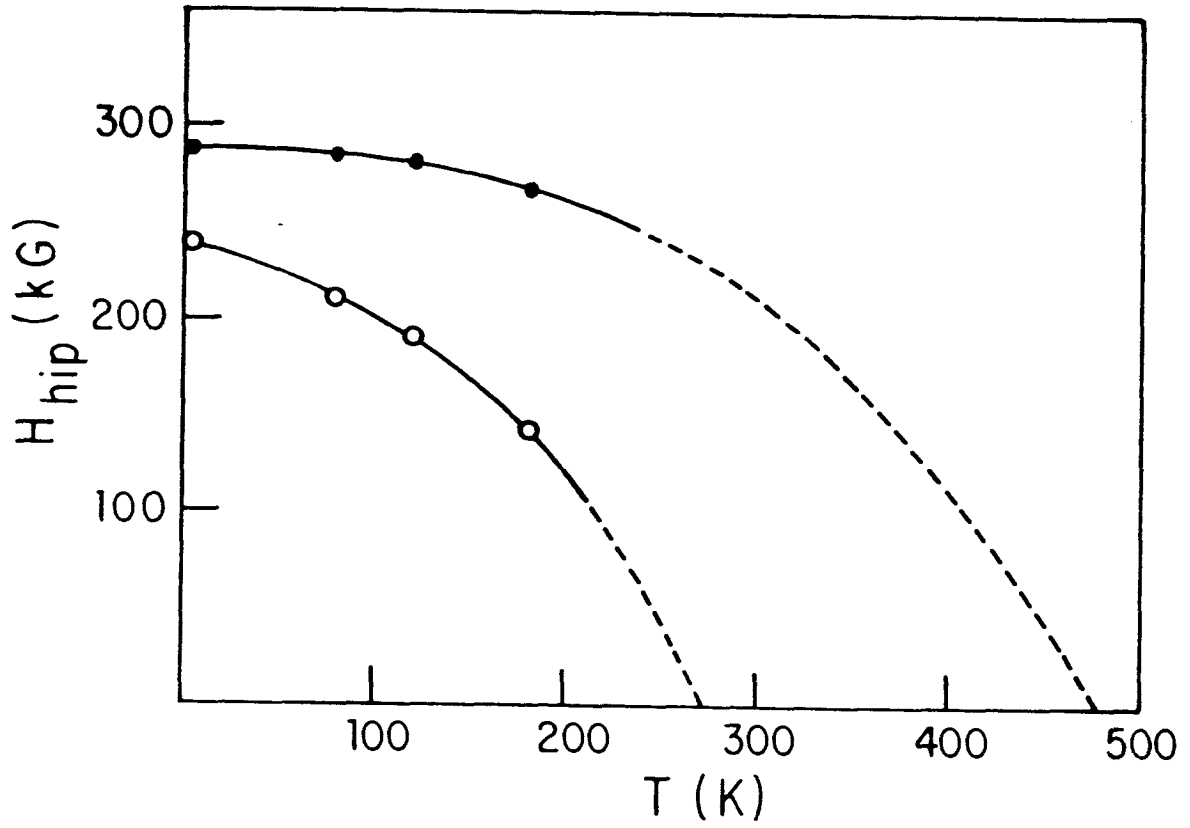


Figura V.7 - Campo hiperfino magnético no hidreto de Pd_3Fe em função da temperatura, para os dois sítios diferentes de Fe.

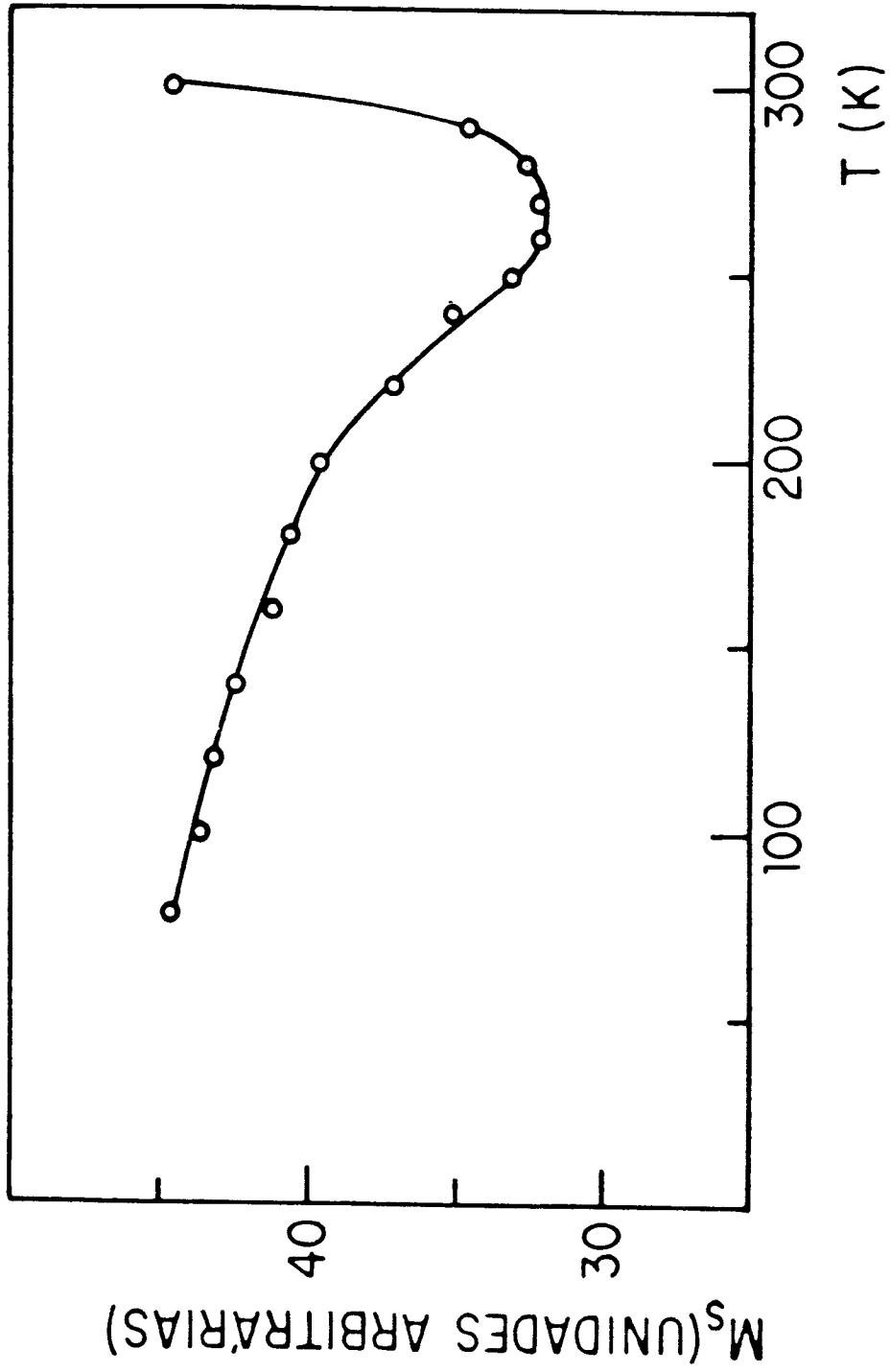


Figura V.8 - Magnetização de saturação M do hidreto de Pd_3Fe em função da temperatura.

de 77 K foi medido, resultando em um valor de $0,83(3)\mu_B$. Foram também feitas medidas de magnetização na liga de Pd_3Fe ordenada antes da hidrogenação e após a remoção de hidrogênio. Ambos os resultados são os mesmos dando um valor de $4,59(3)\mu_B$ para o momento magnético o que está de acordo com resultados obtidos por Tsurin et al (TSURIN, 1979).

Nossos resultados indicam que a presença de hidrogênio na liga de Pd_3Fe reduz de aproximadamente 80% o seu momento magnético médio e de aproximadamente 30% o campo hiperfino magnético correspondente aos sítios de Fe com vizinhança perfeitamente ordenada.

Com objetivo de explicar estes resultados de um ponto de vista microscópico, estudamos a liga de Pd_3Fe e o hidreto de Pd_3Fe sob a ação de campos magnéticos externos.

V.4 - Liga de Pd_3Fe e Hidreto de Pd_3Fe - Ação de Campos Magnéticos Externos

Os resultados Mössbauer obtidos com a aplicação de um campo magnético externo de 5,4 T sobre a liga de Pd_3Fe estão mostrados na figura V.9a e na tabela V.4. No espectro Mössbauer da liga de Pd_3Fe não aparecem as ressonâncias correspondentes às transições nucleares ($3/2 \rightarrow 1/2$) com $\Delta m = 0$. Examinando a tabela III.1 vemos que a intensidade da radiação para estas transições é proporcional a $\text{sen}^2 \theta$, onde θ é o ângulo entre H_{hip} e a direção do raio γ , a qual nes-

te caso coincide com a direção do campo magnético externo. A partir destes resultados vemos que aplicando um campo magnético de 5,4 T conseguimos alinhar completamente os momentos magnéticos locais, como era de se esperar que acontecesse em uma amostra ferromagnética. Estimamos também o campo de demagnetização como sendo da ordem de 10 kG, a partir da redução observada no valor do H_{hip} : Novamente o melhor ajuste corresponde a dois diferentes sítios cuja razão de população é igual a do espectro Mössbauer sem campo aplicado (tabela V.4).

Na figura V.9b mostramos o espectro Mössbauer para o hidreto em um campo magnético externo de 5,4 T. Neste caso as linhas de ressonância correspondendo as transições nucleares ($3/2 \rightarrow 1/2$) com $\Delta m = 0$ estão presentes no espectro, indicando a ausência de um alinhamento completo dos momentos magnéticos na direção do campo magnético externo aplicado.

Observa-se ainda que as linhas do espectro de ressonância do hidreto de Pd_3Fe com campo magnético externo aplicado são mais largas que as correspondentes linhas do espectro a campo externo zero. Este fato nos leva a concluir que devem existir mais de dois diferentes sítios de Fe no hidreto, portanto precisamos de mais de dois sub espectros para ajustar os resultados obtidos. Fazendo uma análise usando uma distribuição de campos hiperfinos concluimos que as componentes magnéticas não têm o mesmo fator angular para as transições com $\Delta m = 0$. Este fato indica que cada componente hiperfina forma um ângulo diferente com o campo magnético ex-

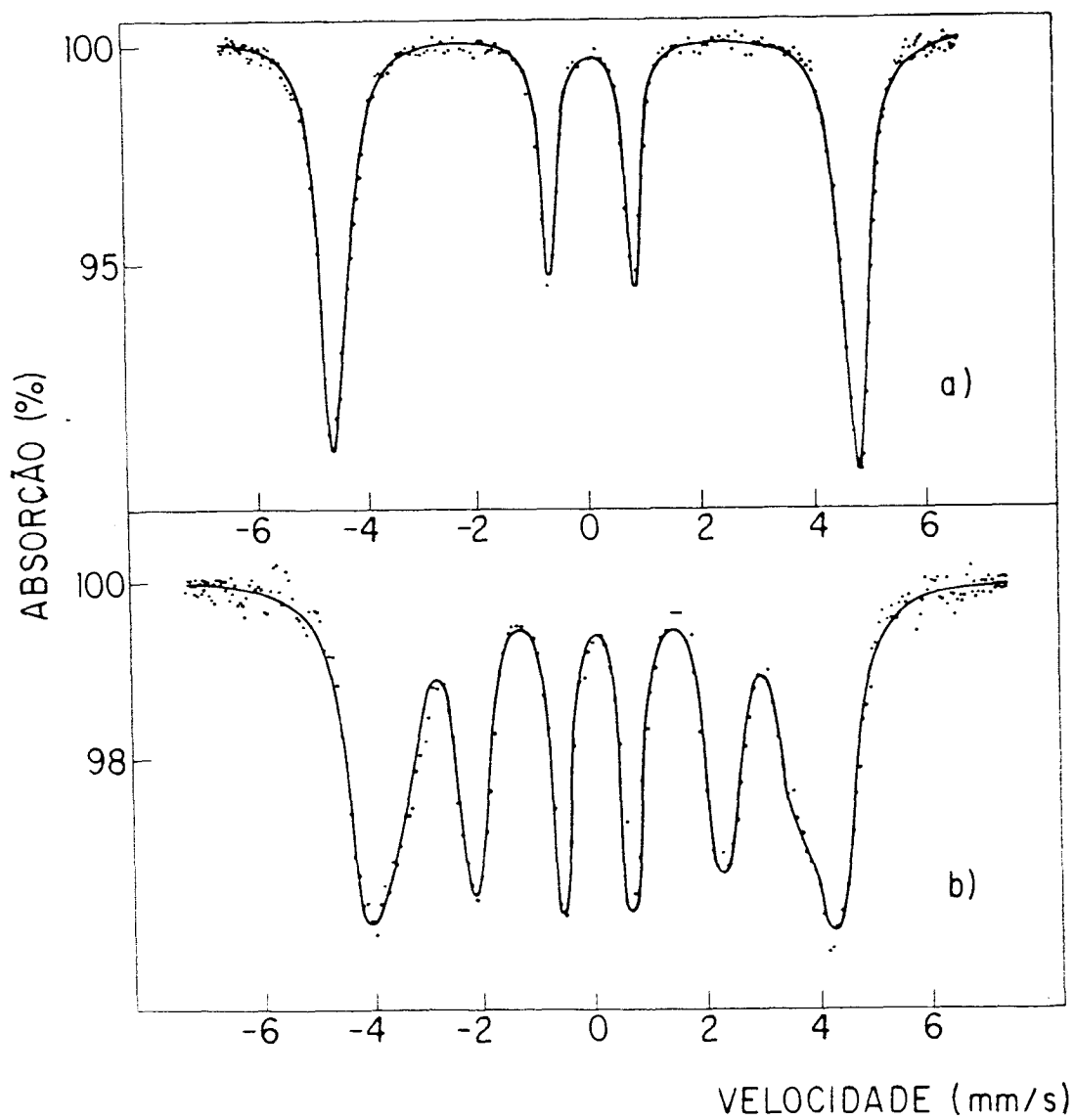


Figura V.9 - Espectro Mössbauer do ^{57}Fe a 4,2 K e sob ação de um campo magnético externo de 5,4 T.

a) na liga de Pd_3Fe ordenada

b) no hidreto de Pd_3Fe

Amostra	H (Tesla)	H _{hip} (KG)	Área relati <u>v</u> a (%)	θ Graus
Pd ₃ Fe	0	a) 338(3)	72,0(7)	-
		b) 322(3)	28,0(3)	-
Pd ₃ Fe	5,4	a) 295(3)	72,0(7)	180(5)
		b) 277(3)	28,0(3)	180(5)
Pd ₃ FeH _{0,7}	0	a) 238(2)	72,0(7)	-
		b) 292(3)	28,0(3)	-
Pd ₃ FeH _{0,7}	5,4	a) 209(2)	13,0(1)	135(5)
		229(2)	24,0(2)	106(5)
		251(2)	16,0(2)	78(5)
		272(3)	19,0(2)	43(5)
		b) 256(2)	28,0(3)	180(5)

Tabela V.4 - Resultados Mössbauer para Pd₃Fe e Pd₃FeH_{0,7} a 4,2 K com e sem campo magnético externo aplicado. As áreas relativas são determinadas comparando a área de cada espectro componente a área total do espectro medido em cada experiência.

terno. Podemos também concluir que a estrutura magnética do hidreto não é a mesma que a estrutura da liga de Pd_3Fe , que é ferromagnética. O fato de que os momentos magnéticos locais não estão alinhados na direção do campo externo também é consistente com a grande redução observada no valor do momento magnético.

Em princípio, em ligas magnéticas nas quais as componentes do espectro podem ser resolvidas, é possível determinar a estrutura de spin a partir dos resultados Mössbauer. No caso do $\text{Pd}_3\text{FeH}_{0,7}$ a falta de resolução torna uma determinação precisa muito difícil. Entretanto, o grau de consistência com algumas estruturas de spin podem ser testadas.

Após várias tentativas de ajustar os dados, tornou-se evidente que o modelo que melhor se ajusta ao nosso espectro (figura V.9b) é aquele em que o sítio de Fe com a menor razão de população (28%) está completamente polarizado pelo campo externo e o sítio remanescente é aquele com o mesmo valor de H_{hip} obtido para campo magnético externo igual a zero mas com direções aleatórias em relação ao campo externo. Neste caso, cada componente hiperfina tem um valor de campo que é igual a soma vetorial do valor do \vec{H}_{hip} (a campo externo zero) e do valor do campo magnético externo \vec{H}_{ext} .

A interpretação física coerente com nosso ajuste indica que:

- no hidreto o sítio do Fe, com 72% de população apresenta acoplamento antiferromagnético e forte aniso-

tropia magnética. Sabe-se que nestes casos (WERTHEIM, 1970; FRANKEL, 1974; CHAPPERT, 1974) o espectro Mössbauer de uma amostra em pó não apresenta polarização dos momentos magnéticos, quando submetida a um campo externo. O resultado obtido por nós a partir do ajuste é consistente com o que foi exposto.

- o outro sítio de Fe, com 28% de população, por outro lado, está completamente polarizado pelo campo externo, resultando em interação ferromagnética.

Podemos então concluir que o hidreto mostra a presença de ambas interações ferromagnética e antiferromagnética.

Nós no entanto, não podemos a partir de nossos dados determinar se os dois tipos de acoplamento magnético coexistem na mesma fase cristalográfica, ou se correspondem a duas diferentes fases de hidreto presentes na amostra. Carlow et al (CARLOW, 1972) constataram em hidretos de ligas diluídas de Pd Fe a presença desta separação de fases. De qualquer modo, as medidas Mössbauer concordam com a diminuição no valor do momento magnético medido por magnetização. O valor de $0,8 \mu_B$ deve estar associado com a componente ferromagnética do espectro Mössbauer com campo aplicado.

A presença dos dois tipos de interações magnéticas no hidreto é similar ao resultado encontrado para as ligas de $(Pd, Au)_3Fe$. Neste caso, medidas de difração de nêutrons confirmam a presença de ordem ferromagnética e antiferromagnética (MEN'SHIKOV, 1980a; KARPOV, 1980b; KHARPOV, 1981)

e também a predominância da ordem antiferromagnética na liga de Pd_2AuFe . Medimos esta amostra sob ação de um campo externo de 5,4 T e os resultados obtidos são similares aos observados para o hidreto, indicando que a presença de Au induz uma forte anisotropia magnética nesta liga e ordenamento antiferromagnético. Este resultado é também similar ao observado para vários vidros de spin contendo Au (CRAIG & STEYERT, 1964; FERT & LEVY, 1980).

Nós não estamos afirmando que o mecanismo responsável pelas propriedades magnéticas do hidreto e da liga pseudobinária de $\text{Pd}_{50}\text{Au}_{25}\text{Fe}_{25}$ seja o mesmo. Entretanto, apresentamos aspectos similares entre os dois sistemas. Por exemplo, supõe-se que o antiferromagnetismo no $\text{Pd}_{50}\text{Au}_{25}\text{Fe}_{25}$ esteja associado a presença de átomos diamagnéticos de Au na sub-rede do Pd. No hidreto, a presença do hidrogênio além de reduzir o momento magnético do Pd, altera também a interação magnética entre Fe - Pd - Fe.

VI - CONCLUSÕES

Nosso objetivo ao realizar este trabalho foi o de estudar o hidreto de Pd_3Fe . Neste estudo foram abordados os seguintes aspectos:

- obtenção da liga de Pd_3Fe em suas fases ordenada e desordenada, respectivamente;
- estudo do grau de ordem da amostra em função de tratamentos térmicos;
- determinação do grau de ordem da amostra a partir do difratograma de raio-X;
- otimização no processo de hidretação;
- medida da quantidade de hidrogênio absorvida;
- estudo por espectroscopia Mössbauer dos campos hiperfinos na liga e no hidreto de Pd_3Fe ;
- formulação de hipóteses sobre a redução observada no campo hiperfino do hidreto e sua verificação teórica e experimental, através do estudo de ligas ternárias do tipo $(\text{Pd,Au})_3\text{Fe}$;
- medidas de magnetização na liga e no hidreto de Pd_3Fe , as quais mostraram uma redução drástica no momento

magnético médio do hidreto. Observamos que a introdução de hidrogênio alterou, então, o acoplamento ferromagnético existente na liga de Pd_3Fe . Esta redução pode então ser entendida como proveniente, ou de uma "desordem" de spins ou da existência de acoplamento antiferromagnético no hidreto;

- verificação experimental das hipóteses de "desordem" de spins e de acoplamento antiferromagnético através de medidas de espectroscopia Mössbauer na liga e no hidreto de Pd_3Fe , sob ação de campos magnéticos externos aplicados.

Estes resultados nos levaram a um conhecimento bastante amplo das propriedades físicas do hidreto de Pd_3Fe .

A obtenção do hidreto, restrita a fase ordenada da liga, nos levou a propor, sítios preferenciais na célula unitária para o hidrogênio. Tal proposição explica a redução no campo magnético hiperfino, medida por Efeito Mössbauer no ^{57}Fe , observada no hidreto. Cálculos teóricos e verificação experimental quando da substituição na liga de Pd_3Fe , de átomos magnéticos (Pd) por outros não magnéticos (Au) demonstraram a validade de tal suposição: a presença do hidrogênio nos sítios octaédrais, que tem como primeiros vizinhos átomos de Pd, reduz o momento magnético destes átomos, reduzindo conseqüentemente o campo magnético hiperfino nos átomos de Fe.

O estudo da magnetização volumétrica do hidreto nos conduziu ao estudo comparativo das propriedades magnéticas do hidreto e da liga não hidrogenada. Estes resultados, que podem também ser comparados a outros já encontrados nas ligas ternárias de $(\text{Pd,Au})_3\text{Fe}$, nos levaram a propor uma modi-

ficação na estrutura magnética da liga de Pd_3Fe , (ferromagneticamente ordenada), quando da formação do hidreto.

Os resultados obtidos a partir dos espectros Mössbauer no ^{57}Fe , quando da aplicação de um campo magnético externo, mostraram claramente que de uma situação ferromagnética para a liga de Pd_3Fe (ver interpretação dos espectros no texto) passamos a uma situação, em que no hidreto não ocorre o alinhamento dos spins. Isso foi mostrado quando ajustamos uma função teórica ao espectro Mössbauer obtido. Este ajuste é possível quando supomos a existência simultânea de vários campos locais em diferentes átomos de ^{57}Fe no hidreto de Pd_3Fe . Uma distribuição de spins é apresentada, e é válida para o caso experimental relatado: aplicação de um campo magnético de 5,4 T no hidreto resfriado previamente a 4,2 K.

Estes resultados são coerentes com a existência da ordem antiferromagnética na presença de grande anisotropia cristalina, como verificado em ligas ternárias do tipo $(\text{Pd,Au})_3\text{Fe}$.

A possibilidade de interpretação de nossos resultados em termos de que o hidrogênio induz desordem magnética na liga de Pd_3Fe , deverá ser testada através de medidas Mössbauer em campos magnéticos externos em temperaturas variáveis acima de 4,2 K. Paralelamente acreditamos ser importante medir também a susceptibilidade magnética em função da temperatura em campos magnéticos externos da ordem do 10^{-2}T e da magnetização para vários valores de campo magnético externo.

APÊNDICE
TRANSFORMAÇÕES ORDEM-DESORDEM

A expressão da intensidade relativa das linhas de difração de um espectro de raio-X é dada aproximadamente por (GUINIER, 1963; CULLITY, 1967; FLUG e ALEXANDER, 1974)

$$I = |F|^2 \rho \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (\text{A.1})$$

onde:

$$F(h, k, l) = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i (hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (\text{A.2})$$

é o fator de estrutura de um arranjo atômico, que é uma função da posição de cada átomo na célula unitária

- f_n é o fator de espalhamento atômico do átomo n
- (h, k, l) são os índices de Miller do plano considerado
- (u, v, w) nos dá a posição do átomo dentro da célula

- N é o número de átomos na célula unitária
- p é o fator de multiplicidade, o qual relaciona-se a proporção relativa de planos contribuintes para a mesma reflexão, e pode ser definido como o número de diferentes planos em uma família tendo o mesmo espaçamento entre eles.
- $(1 + \cos^2 2\theta)$ é o fator de polarização e aparece devido ao fato de que a radiação de um tubo de raio-X é não polarizada, e após ter sido difratada apresenta-se polarizada sendo a polarização proporcional ao ângulo de difração θ .

Na eq. (A.1) a omissão dos fatores de absorção e de temperatura e a expressão particular do fator de Lorentz $\frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ restringem a aplicação desta equação ao método de Debye Scherer. A aplicação da eq. (A.1) está restrita a amostras policristalinas nas quais os cristais individuais devem estar orientados ao acaso. É interessante mencionar que esta equação nos dá a intensidade relativa integrada, isto é, a área relativa sob a curva da intensidade versus 2θ .

Para exemplificar o uso da eq. (A.2) vamos considerar dois casos, em amostras de Pd_3Fe .

1. Desordem completa, a qual corresponde a estrutura ilustrada na fig. II.2. O fator de espalhamento atômico do átomo "médio" de Paládio - Ferro é dado por (CULLITY, 1967):

$$f_{\text{médio}} = (\text{fração atômica de Fe}) f_{\text{FE}} + (\text{fração atômica de Pd}) f_{\text{Pd}}$$

$$f_{\text{médio}} = \frac{1}{4} f_{\text{FE}} + \frac{3}{4} f_{\text{Pd}}$$

Existem 4 átomos "médios" por célula unitária nas posições 000 , $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ e $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Logo a expressão do fator de estrutura F , eq. (A.2), se reduz a

$$F = \sum f e^{2\pi i (h\mu + kv + lw)} \quad (\text{A.3})$$

$$F = f_{\text{médio}} [1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}] \quad (\text{A.4})$$

Se h , k e l forem todos números pares ou todos números ímpares as três somas $(h + k)$, $(h + l)$, $(k + l)$ são números inteiros e cada termo da eq. (A.4) é igual a 1 e

$$F = 4 f_{\text{médio}} = (f_{\text{Fe}} + 3 f_{\text{Pd}}) \quad (\text{A.5})$$

Se h , k , e l forem mistos, isto é, se dois dos índices forem ímpares e um par ou dois pares e um ímpar, a soma das três exponenciais é igual a -1 , e a eq. (A.4) torna-se igual a zero.

Concluimos então que o espectro de difração da liga desordenada corresponde ao espectro de qualquer metal cfc, por exemplo, ao Pd puro ou de Fe puro no qual não aparecem reflexões de planos com índices mistos.

2. Ordem completa, a qual corresponde a estrutura ilustrada na fig. II.1. Neste caso cada célula unitária contém um átomo de Fe na posição 000, e três átomos de Pd em $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Neste caso a eq. (A.2) torna-se

$$F = f_{Fe} + f_{Pd}[e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}] \quad (A.6)$$

Se h, k, e l forem todos números pares ou todos números ímpares a eq. (A.6) reduz-se

$$F = f_{Fe} + 3f_{Pd} \quad (A.7)$$

Se h, k e l forem mistos teremos

$$F = f_{Fe} - f_{Pd} \quad (A.8)$$

Concluimos então que o espectro de difração da liga ordenada contém linhas de difração para todos os valores de h k l e é similar ao do cubo simples. As reflexões para as quais h, k, e l não são mistas, são chamadas de linhas fundamentais porque elas aparecem na mesma posição e com a mesma intensidade nos espectros de difração das estruturas ordenadas e desordenadas. As linhas extras que aparecem no espectro de uma liga ordenada devido a planos com índices mistos são chamadas de linhas de superestrutura e sua presença é uma evidência direta de que ocorreu o ordenamento.

A explicação física para a formação das linhas de superestrutura pode ser obtida examinando as figs. II.1 e II.2. Vamos considerar reflexões dos planos (100) da estrutura desordenada, com a suposição de que o feixe incidente de comprimento de onda λ faça um ângulo de incidência θ tal que, a diferença de caminho entre feixes espalhados de planos (100) adjacentes seja de um comprimento de onda. Mas entre estes dois planos a meio caminho existe um outro plano contendo em média exatamente a mesma distribuição de átomos de Pd e de Fe. Este plano espalha então uma onda que está $\lambda/2$ fora de fase com a onda espalhada pelos planos (100) adjacentes, e de mesma amplitude. Como resultado temos cancelamento completo, logo não existe a reflexão (100). Na liga ordenada, por outro lado, planos (100) adjacentes contêm átomos de Fe e de Pd, mas o plano entre eles contém somente átomos de Pd. As ondas espalhadas pelos planos (100) e aquelas espalhadas pelos planos intermediários estão ainda fora de fase, mas agora eles diferem em amplitude, devido a diferença existente no fator de espalhamento atômico dos átomos de Fe e de Pd. Como resultado no espectro de difração da liga ordenada aparece uma fraca reflexão (100). As eqs. (A.7) e (A.8) mostram que as linhas de superestrutura são mais fracas que as linhas fundamentais, pois o fator de estrutura contém a diferença, ao invés da soma dos fatores de espalhamento de cada átomo.

Qualquer desvio da ordem atômica perfeita causa um enfraquecimento na intensidade das linhas de superes-

estrutura. Os fatores de estrutura de uma liga parcialmente ordenada são dados por

$$F(h,k,l) = f_{Fe} + 3 f_{Pd} \quad (A.9)$$

$$F(h,k,l) = S (f_{Fe} - f_{Pd}) \quad (A.10)$$

onde o parâmetro S mede o grau de afastamento da ordem perfeita. Vemos que só as intensidades das linhas de super-estrutura são afetados e este efeito é grande pois a intensidade de uma linha é proporcional a $|F|^2$, logo também a S^2 . O parâmetro S pode ser calculado comparando as intensidades de uma linha fundamental e de uma linha de super-estrutura. Por exemplo, no caso de Pd_3Fe podemos comparar as linhas (100) com (200) e (110) com (220). Podemos reescrever a eq. (A.1) na forma

$$I = |F|^2 \rho \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{(\sin^2 \theta \cos \theta)} D \quad (A.11)$$

onde D é o fator de temperatura ou fator de Debye - Waller cuja expressão é dada por

$$D = \exp \left(- \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \Delta x^2 \sin^2 \theta \right) \quad (A.12)$$

Vemos então que D afeta mais a intensidade das linhas de difração a ângulos grandes. Para calcular Δx^2 , a única incógnita na eq. (A.12), comparamos duas linhas fundamentais, por exemplo, (200) e (400) para as quais sabemos todas as outras quantidades que aparecem na eq. (A.11).

Chamando $\frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{\sin^2 \theta \cos \theta} = L(\theta)$ podemos escrever

$$I(100) = F^2(100) p_{100} L_{100}(\theta) D(100)$$

$$I(200) = F^2(200) p_{200} L_{200}(\theta) D(200)$$

A partir do espectro de raio-X podemos obter as intensidades integradas das linhas acima, calculando as áreas de cada linha. Como as razões das intensidades teóricas I_t e experimentais I_{exp} devem ser iguais temos:

$$\frac{I(100)_{exp}}{I(200)_{exp}} = \frac{I_t(100)}{I_t(200)}$$

$$\frac{I(100)_{exp}}{I(200)_{exp}} = \frac{F^2(100) p_{100} L_{100}(\theta) D(100)}{F^2(200) p_{200} L_{200}(\theta) D(200)}$$

Usando as eqs. (A.9) e (A.10) e lembrando que o fator de multiplicidade p das linhas (100) e (200) é igual, temos

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- . BECKMAN, C.A; WALLACE, W.E.; CRAIG, R.S. Phil Mag, 27: 1249-52, 1973.
- . BUDNICK, J.I.; LECHATON, J.; SKALSKI, S. J.Appl.Phys. 38: 1139-40, 1967.
- . CARLOW, J.A. & MEADS, R.E. J. Phys. F: Met. Phys. 2:982-94, 1972.
- . CHAPPERT, J. J. Phys. Colloq., C6, 71, 1974.
- . CORRÊA, M.H.PREIS; SCHREINER, W.H.; SCHMIDT, J.E.;VICCARO, P.J.; VASQUEZ, A. J. Phys. F.: Met. Phys. 15: 1779-85, 1985.
- . CORRÊA, M.H.PREIS; VASQUEZ, A; DA COSTA JR, M.I.; VICCARO, P.J.; GONÇALVES DA SILVA, C.E.T. Sol. Stat. Commun. 40: 211-3, 1981.

- . CRAIG, P.P. & STEYERT, W.A. Phys. Rev. Lett. 13: 502-4, 1964.
- . CULLITY, B.D. Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Co, Reading, Wass., 1956.
- . DA CUNHA, J.B.M. Estudo da anisotropia magnética nos compostos intermetálicos $\text{Er Fe}_3 \text{H}_x$ e $(\text{Er}_{1-x} \text{Gd}_x)\text{Fe}_3$ por espectroscopia Mössbauer. Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, 1983. Tese de Doutoramento.
- . DUNLAP, B.D.; KALVIUS, G.M. Theory of isomer shifts In: SHENOY, G.K. & WAGNER; F.E. ed. Mössbauer Isomer Shifts, North-Holland Publishing Company, 1978.
- . FERT, A. & LEVY, P.M. Phys. Rev. Lett. 44: 1538-41. 1980.
- . FLANAGAN, T.B.; MAJCHRZAK, S.; BARANOWSKI, B. Phil. Mag. 25: 257-62, 1972.
- . FRANKEL, R.B. Mössbauer Effect Methodology 9: 151-80, New York: Plenum, 1974.
- . GIBB, T.R.P., Primory solid hydrides. In COTTON, F.A. ed. Progress in inorganic chemistry, New York, Interscience, 1962, V. 3.

- . GOLDANSKI, V.I. & MAKAROV, E.F. In: GOLDANSKI, V.I. & HERBER, R. B. ed. Chemical applications of Mössbauer Spectroscopy, New York, Academic Press, 1968, cap. 1.
- . GOL'TSOV, V.A.; VYKHODETS, V.B.; GEL'D, P.V.; SIMAKOV, Y.P. Phys. Chem. Mech. Materials 5: 597-99, 1969.
- . GUINIER, A. X - Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies, San Francisco, W.H. Freeman and Company, 1963.
- . GÜTLICH, P.; LINCK, R.; TRAUTWEIN, A. Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, New York, Springer-Verlag, 1978.
- . HOLDEN, T.M. J Phys. F: Met Phys. 6: 433-49, 1976.
- . JAMIESON, H.C. & MANCHESTER, F.D. J. Phys. F: Met. Phys. 323-36, 1972.
- . KARPOV, YU.G.; SIDORENKO, F.A.; VERESHCHAGIN, YU.A.; GEL'D, P.V.; SYUTRIN, P.N.; KURANOV, A.A. Phys. Met. Metall 45: 54-7, 1979.
- . KARPOV, YU.G.; SIDORENKO, F.A.; VERESHCHAGIN, YU.A.; OBLASOV, A.K.; GEL'D, P.V.; SYUTRIN, P.N.; KURANOV, A.A. Phys. Met. Metall. 47: 44-8, 1980a.

- . KARPOV, YU.G.; SIDORENKO, F.A.; SLOBODENYUK, V.V.; SYUTKIN, P.N.; KURANOV, A.A. Phys. Met. Metall, 48: 38-43, 1980b.
- . KARPOV, YU.G.; SIDORENKO, F.A.; VERESHCHAGIN, YU.A.; GEL'D, P.V.; KURANOV, A.A.; PAVLOV, V.M. Phys. Met. Metall, 52: 70-4, 1981.
- . KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, New York, John Wiley & Sons, 1974.
- . LONGWORTH, G. Phys. Rev. 172: 572-6, 1968.
- . MEN'SHIKOV, A.Z.; DOROFEYEV, YU.A.; KAZANTSEV, V.A.; SIDOROV, S.K. Phys. Met. Metall. 38: 47-58, 1975.
- . MEN'SHIKOV, A.Z.; GASNIKOVA, G.P.; DOROFEYEV, YU.A.; SIDOROV, S.K.; TSURIN, V.A. Phys. Met. Metall. 44: 17-23, 1978.
- . MEN'SHIKOV, A.Z.; DOROFEYEV, YU.A.; GASNIKOVA, G.P.; SIDOROV, S.K.; KURANOV, A.A.; SYUTKIN, P.N. Phys. Met. Metall. 47: 52-6, 1980a.
- . MEN'SHIKOV, A.Z. & TSURIN, V.A. Phys. Met. Metall. 47: 68-72- 1980b.

- . MUELLER, W.M.; BLACKLEDEGE, J.P.; LIBOWITZ, G.G. ed. Metal Hydrides, New York, Academic Press, 1968.
- . PAPACONSTANTOPOULOS, D.A.; KLEIN, B.M.; FAULKNER, J.S.; BOYER, L.L. Phys. Rev. B 18: 2784-91, 1978.
- . PICKART, S.J. & NATHAUS, R. J. Appl. Phys. 38: 1336-8, 1962.
- . REILLY, J.J. In: ANDRESEN, A.F. & MAELAND, A.J. eds. Hydrides for energy storage, Oxford, Pergamon, 1978.
- . REILLY, J.J. In: WICKE, E. & ZÜCHNER, H. eds. Hydrogen in metals, Proceedings of the international meeting, Akademische Verlagsgesellschaft Wiesbaden Wiesbaden, 1979.
- . RIBEIRO-TEIXEIRA, R.M.; CORRÊA, M.H. PREIS; VASQUEZ, A.; GONÇALVES DA SILVA, C.E.T. Physica 124B: 218-24, 1984.
- . RYZHENKO, B.V.; GOLOBORODSKII, B. Yu; SIDORENKO, F.A.; GEL'D, P.V. Sov Phys. Solid State 24: 18-22, 1982.
- . ROSE, M.E., Multipole Fields, London, Chapman and Hall, 1955.
- . SHENOY, G.K.; DUNLAP, B.D.; VICCARO, P. J.; NIARCHOS, D. Hydrogen Storage Materials In: STEVENS, J.G. & SHENOY, G.

K. ed Mössbauer spectroscopy and its chemical applications. Washington, American Chemical Society, 1981.

- . SHENOY, G.K.; WAGNER, F.E.; KALVIUS, C.M. The measurement of Isomer Shifts In: SHENOY G.K. & WAGNER, F.E. ed. Mössbauer Isomer Shifts, North-Holland Publishing Company, 1978.
- . SHINAR, J.; JACOB, I.; DAVIDOV, D.; SHALTIEL, D. In: ANDRESEN, A.F. & MAELAND, A.J. eds. Hydrides for energy storage, Oxford, Pergamon Press, 1978.
- . SIEGMANN, H.C.; SCHLAPBACH, L.; BRUNDLE, C.R. Phys. Rev. Lett. 40: 972-5, 1978.
- . SMITH, R.J.; STIRLING, W.G.; HOLDEN, T.M. J. Phys. F: Met. Phys. 7: 2411-9, 1977.
- . STETSENKO, P.N. & AVKSENT'EV, Yu.I. Sov. Phys. JETP 33: 961-2, 1971.
- . SWITENDICK, A.C. In: WICKE, E. & ZÜCHNER, H. eds. Hydrogen in metals Proceedings of international meeting, akademische Verlags gesellschaft Wiesbaden, Wiesbaden, 1979.
- . TSURIN, V.A. & MEN'SHIKOV, A.Z. Phys. Met. Metall. 45: 82-7, 1979.

- . WALLACE, W.E. Prog. Rare Earth Sci. and Tech. 3: 1-37, 1968.
- . VAN DER WOUDE, F. & SAWATZKY, G.A. Phys. Rep., 12C, 337-343, 1974.
- . WERTHEIM, G.K. Mössbauer effect: principles and applications, New York, Academic Press, 1964.
- . WERTHEIM, G.K.; BUCHANAN, D.N.E.; WERNICK, J.H. Solid State Comm. 8: 2173-6, 1970.
- . WICKE, E. & züchner, H. ed. Hydrogen in metals, Proceedings of the international meeting, Akademische Verlagsgesellschaft Wiesbaden, Wiesbaden, 1979.
- . WORSHAM, J.E.; WILKTONSON, M.K.; SHULL, C.G. J. Phys. Chem. Solids 3: 303-9, 1957.