

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO EXPERIMENTAL DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

E ESTRUTURAIS DO COMPOSTO $Zr_{0.9}Hf_{0.1}Fe_2^*$

Livio Amaral

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. Flavio Pohlmann Livi, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em complementação aos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

*

Trabalho parcialmente financiado pela Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Porto Alegre

1977

AGRADECIMENTOS

Especialmente a Flavio P.Livi, orientador desta Dissertação, pelos ensinamentos recebidos e apoio constante durante todas as fases deste trabalho.

A Afonso A.Gomes, pelas sugestões e discussões sobre o assunto.

A João A.Jornada, pelo auxílio nas medidas de pressão.

A Enrique Frank, pela leitura crítica do manuscrito.

A Luisa Zafaneli, pela paciência do trabalho de datilografia, e a Zuleika Berto pelo arranjo das referências bibliográficas.

RESUMO

Neste trabalho foram estudados os campos hiperfinos em compostos do tipo $(Zr,Hf)Fe_2$, pertencentes ao grupo das fases de Laves (AB_2) de estrutura cúbica $C15$.

Através da técnica de correlação angular perturbada (CAP), foram determinados os campos hiperfinos no sítio A do composto $Zr_{0.9}Hf_{0.1}Fe_2$ utilizando-se como sonda o ^{181}Hf . Obteve-se como valor do campo hiperfino à temperatura ambiente $H_{hf} = -63 \pm 1 \text{ KOe}$, sendo o sinal determinado por medidas de CAP com campo externo aplicado. A medida de CAP à alta temperatura evidenciou uma distribuição de frequências quadrupolares, a qual se manifestou à temperatura ambiente como uma distribuição de campos em torno de H_{hf} . A medida de CAP com pressão aplicada indicou um $dH/dP \approx +0.15$ a 30 Kbar. A estrutura do composto foi verificada por difratometria de raios-X, mostrando-se de fase única $C15$.

Foi realizado um amplo levantamento bibliográfico sobre compostos similares. Os dados apurados em conjunto com os resultados de CAP, permitiram uma interpretação dentro dos modelos existentes para os campos hiperfinos.

ABSTRACT

The hyperfine fields (HFF) in compounds of the type $(Zr,Hf)Fe_2$ pertaining to the Laves phases (AB_2) group, were studied. By the use of Perturbed Angular Correlations (PAC) technique, were measured the HFF at the A sites in the compound $Zr_{0.9}Hf_{0.1}Fe_2$. For the magnetic HFF at room temperature we obtained $H_{hf} = -63 \pm 1 \text{ KO}_e$, the sign being obtained from an applied field experiment. A PAC measurement at high temperature has shown an electric quadrupolar frequencies distribution around zero. PAC measurements under applied pressure determined a $dH_{hf}/dP \approx +0.15$ at 30 Kbar. The structure of the sample was verified by X-rays diffractometry, showing that it was single phase, of the C15 type. A extensive survey of the literature was made concerning the related compounds. The collected results plus the PAC ones allowed an interpretation within the existing models for the hyperfine fields.

ABSTRACT

The hyperfine fields (HFF) in compounds of the type $(\text{Zr,Hf})\text{Fe}_2$ pertaining to the Laves phases (AB_2) group, were studied. By the use of the Perturbed Angular Correlation (PAC) technique, were measured the HFF at the A sites in the compound $\text{Zr}_{0.9}\text{Hf}_{0.1}\text{Fe}_2$. For the magnetic HFF at room temperature we obtained $H_{\text{hf}} = -63 \pm 1 \text{ KO}_e$, the sign being obtained from an applied field experiment. A PAC measurement at high temperature has shown electric quadrupolar frequencies distribution around zero. PAC measurements under applied pressure determined a $dH_{\text{hf}}/dP \approx +0.15$ at 30 Kbar. The structure of the sample was verified by X-rays diffractometry, showing that it was single phase, of the C15 type. An extensive survey of the literature was made concerning the related compounds. The collected results plus the PAC ones allowed an interpretation within the existing models for the hyperfine fields.

Í N D I C E

I	- INTRODUÇÃO	1
II	- CORRELAÇÕES ANGULARES GAMA-GAMA	5
	II.1 Correlações Angulares Não Perturbadas	5
	II.2 Correlações Angulares Perturbadas	8
	II.3 Correlações Angulares em Campos Magnéticos	10
III	- INTERAÇÕES HIPERFINAS EM FERROMAGNETOS	14
	III.1 Interações Hiperfinas Magnéticas	14
	III.2 Interações Hiperfinas Quadrupolares	21
IV	- COMPOSTOS INTERMETÁLICOS FASES DE LAVES	23
	IV.1 Propriedades Estruturais	23
	IV.2 Propriedades Magnéticas	30
	IV.3 Compostos AB ₂ (A=Ti, Zr, Nb, Hf e B=V, Cr, Mn, Fe, Co)	37
V	- TRABALHO EXPERIMENTAL	45
	V.1 Preparação da Amostra, Análise de Raios-X e Medida de Magnetização	45
	V.2 Medidas de Correlação	48
	V.2.1 Descrição do Procedimento de Medida	48
	V.2.2 Medidas à Temperatura Ambiente, Alta Tem- peratura, Campo Aplicado e Pressão Apli- cada	52
	V.3 Resumo dos Resultados	59
VI	- DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	61
VII	- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

I. INTRODUÇÃO

Em uma solução sólida os átomos de diferentes elementos são capazes de compartilhar, em proporções variadas, os diversos sítios de uma mesma estrutura cristalina. Se a solução mantiver a mesma estrutura que possuem os elementos a partir dos quais é formada, ela é denominada solução sólida primária. Isto ocorre, por exemplo, substituindo átomos de Cu, na rede cúbica de Cu puro, por átomos de Ni. Como estes dois metais podem ser substituídos em quaisquer proporções, a vizinhança de um átomo em um sítio da rede, pode ser totalmente diversa da vizinhança em um outro sítio estruturalmente equivalente. Se a estrutura formada for diferente da estrutura dos componentes e resultar de uma ordenação atômica da solução randômica primária, teremos o que normalmente se denomina fases intermediárias. Estas fases, em geral, apresentam uma ordenação de longo alcance para algumas condições de temperatura e composição.

Para as fases intermediárias que apresentam a mesma ordenação de longo alcance em um bem definido intervalo de variação de temperatura, demonstrando assim grande estabilidade, é usada a denominação de compostos intermetálicos. Estes compostos normalmente ocorrem a uma bem definida composição estequiométrica e apresentam uma estreita região de homogeneidade.

Os compostos intermetálicos apresentam como uma de suas características peculiares o fato de as vizinhanças atômicas serem as mesmas para sítios equivalentes, contrastando neste aspecto com as soluções sólidas desordenadas. Em várias si-

tuações é necessária a troca substitucional de alguns átomos de um elemento por outros (impurezas substitucionais), que são utilizados como ponta de prova de alguma técnica de medida. Nestas aplicações os intermetálicos apresentam vantagens em relação às soluções primárias do ponto de vista de formulação de modelos e interpretações de resultados. Em um intermetálico, quando a impureza substitucional for suficientemente diluída, é razoável pensar em interações com uma vizinhança bem definida. Nas soluções primárias, ao contrário, as interações são descritas por parâmetros que levam em consideração todas as diferentes configurações possíveis de vizinhança.

A existência dos intermetálicos é conhecida desde 1839, porém por volta de 1900, com os trabalhos de Heusler, é que começaram a surgir estudos com respeito às propriedades físicas destes compostos. A partir desta época, o número de compostos binários e ternários relatados aumentou consideravelmente, e algumas evidências comuns começaram a aparecer, permitindo o estabelecimento de regras sobre os diversos fatores que determinam a estabilidade das fases. Os trabalhos experimentais têm mostrado uma variada gama de comportamentos, e alguns sucessos existem no desenvolvimento de teorias sobre estes sistemas. Além da importância sobre o entendimento das propriedades básicas, estas teorias devem eventualmente levar à orientação de novas aplicações tecnológicas destes materiais (VAN VUCHT, 1976).

A larga diversidade de comportamentos encontrada leva a estudos sistemáticos dentro de séries específicas. Uma destas séries é a denominada fases de Laves (FL), que apresen-

tam alta coordenação atômica. Os intermetálicos tipo FL com metais de transição têm se constituído objeto de estudo em anos recentes tanto pelo seu interesse em pesquisa básica, como por suas propriedades (TAYLOR, 1971, BUSCHOW, 1975).

O estudo de campos hiperfinos tem proporcionado várias informações sobre os fenômenos microscópicos que originam as características estruturais e magnéticas. Dentre outros compostos, o $ZrFe_2$ e o $HfFe_2$ têm merecido vários estudos experimentais através de medidas de campos hiperfinos, difratometria de raios-X, magnetometria, análise de expansão térmica e outras técnicas. As investigações realizadas por Livi (LIVI, 1974a) evidenciaram a possibilidade de se estudar o sistema pseudo-binário $(ZrHf)Fe_2$, visando com isto melhor entender os mecanismos que determinam os campos hiperfinos e propriedades observadas.

O presente trabalho consiste de medidas de CAP no composto $Zr_{0.9}Hf_{0.1}Fe_2$ e de sua interpretação dentro de um conjunto de propriedades já conhecidas.

Devido à inexistência de teorias bem estabelecidas que expliquem as propriedades dos compostos de Laves com metais de transição, encontramos alguma dificuldade na interpretação dos resultados obtidos. Isto nos levou a estudar paralelamente as teorias sobre ligas diluídas de metais de transição, bem como a fazer um pequeno apanhado de considerações e resultados experimentais citados na literatura para alguns compostos similares, de modo a obter uma melhor interpretação dos resultados dentro de uma sistemática.

No Capítulo II é feito um sucinto estudo das corre

lações angulares perturbadas, que foi a técnica empregada na determinação dos valores de campo hiperfino.

O Capítulo III é dedicado a um estudo das interações hiperfinas em ferromagnetos. No ítem III.1 são consideradas as origens de campos magnéticos hiperfinos nos sítios da matriz e da impureza para ligas de metais de transição. No ítem III.2 são feitas breves considerações sobre as interações quadrupolares.

O Capítulo IV é dedicado a um estudo das fases de Laves, sendo que o ítem IV.1 trata das propriedades estruturais, fatores que determinam cada estrutura e estabilidade das mesmas. No ítem IV.2 são descritas as propriedades magnéticas em diversos grupos de fases de Laves e, no ítem IV.3, é feito um resumo de alguns parâmetros físicos já determinados para os compostos $ZrFe_2$ e $HfFe_2$.

O Capítulo V descreve o trabalho experimental desenvolvido. É caracterizada a amostra utilizada durante as pesquisas e são explicitados os arranjos e equipamentos experimentais usados nas diferentes medidas. Os resultados obtidos são apresentados acompanhados de alguns comentários específicos e, ao final do Capítulo, encontra-se um resumo dos mesmos.

A seguir são discutidos os resultados obtidos e mostradas as conclusões a que se pôde chegar, situando o trabalho dentro de um estudo mais amplo das fases de Laves, designadas genericamente por $(HfZr)Fe_2$.

As citações bibliográficas são feitas pelo sobrenome do primeiro autor de cada referência, acompanhadas do ano de publicação, sendo relacionadas em ordem alfabética no final do trabalho.

II. CORRELAÇÕES ANGULARES GAMA-GAMA

II.1 Correlações Angulares Não Perturbadas

A observação da distribuição angular das radiações provenientes de núcleos excitados permite, quando feita em condições especiais, obter informações a respeito das propriedades nucleares e dos campos magnéticos e elétricos atuantes sobre os mesmos.

Em condições normais, esta distribuição é isotrópica devido à orientação aleatória dos núcleos. Uma distribuição anisotrópica será observada quando ocorrer uma orientação da população de núcleos.

Entre as diversas maneiras de se obter uma orientação existem as correlações angulares, que examinaremos a seguir.

Suponhamos que um núcleo excitado decai, emitindo dois raios gama em cascata, como mostrado na Figura 1.1.

Como a probabilidade de emissão de um gama por um núcleo em uma dada direção depende em geral do ângulo entre esta e o eixo de spin nuclear, então a detecção de γ_1 em uma dada direção, seguida da detecção de γ_2 equivale a fazer um alinhamento de spins no estado intermediário.

Contando o número de coincidências (pares de radiações γ_1 e γ_2 provenientes de um mesmo núcleo) como função do ângulo θ em que foram observadas, veremos que a distribuição é anisotrópica. Um esquema deste tipo de experiência é visto na Figura 1.2.

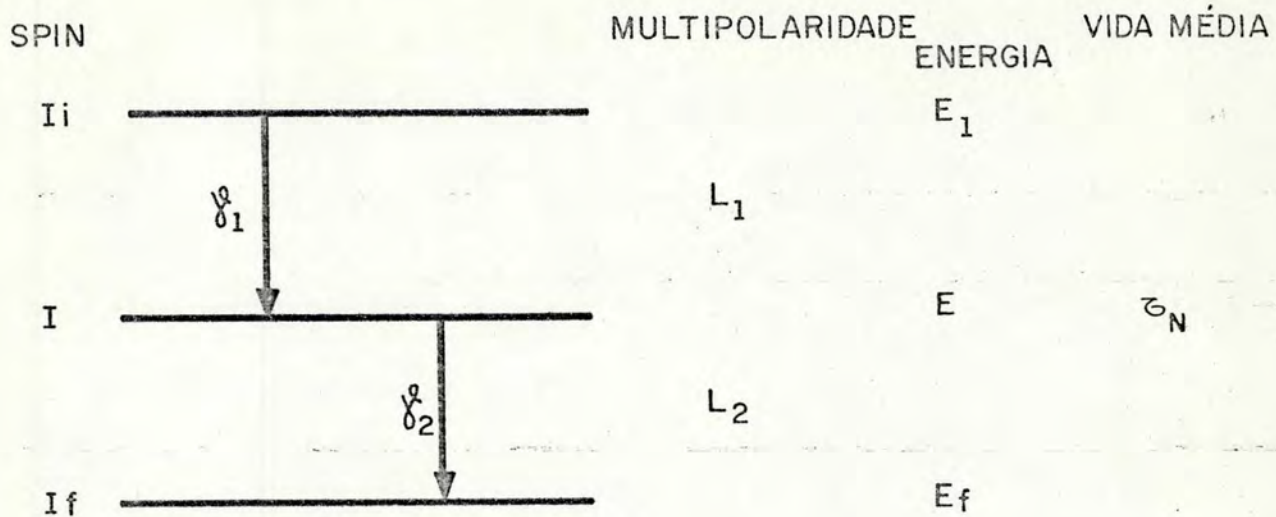


FIGURA 1.1 - Esquema de decaimento de um núcleo com parâmetros necessários à correlação angular

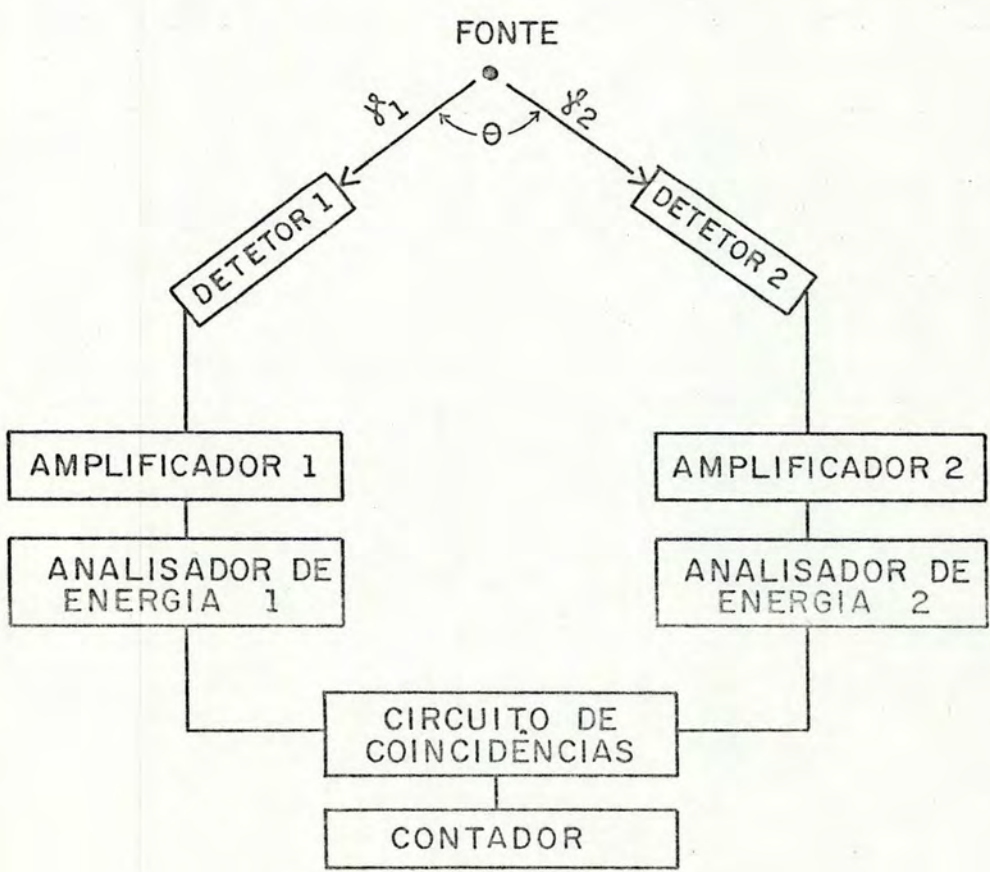


FIGURA 1.2 - Esquema básico de uma experiência de correlações angulares.

A função que descreve a distribuição angular é chamada correlação angular, sendo geralmente escrita como:

$$W(\theta) = \sum_{k \text{ par}}^{k \text{ m\AA}x} A_{kk} P_k(\cos \theta) \quad (\text{FRAUENFELDER, 1965})$$

O maior valor de k é determinado como $k_{\text{m\AA}x} = \text{m\AA}n(2I, 2L_1, 2L_2)$, onde I é o spin do estado intermediário e L_1 e L_2 são as ordens de multipolaridade dos estados inicial e final da cascata. $P_k(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre.

Os coeficientes A_{kk} na expansão são produtos de outros dois coeficientes

$$A_{kk} = A_k^{(1)} \cdot A_k^{(2)}$$

onde $A_k^{(1)}$ e $A_k^{(2)}$ correspondem às duas transições e dependem dos spins dos níveis e das multipolaridades envolvidas.

As correlações de interesse de um ponto de vista experimental podem ser expressas usando apenas dois parâmetros A_{22} e A_{44} . Normalizando a função correlação, tal que $A_{00} = 1$, teremos

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

Esta função descreve a situação na qual o núcleo não é perturbado enquanto se encontra no estado intermediário, recebendo por isto o nome de função correlação angular não perturbada.

II.2 Correlações Angulares Perturbadas

A correlação angular é alterada quando o núcleo no seu estado intermediário é perturbado através da interação dos momentos nucleares com campos extra-nucleares. Temos então as denominadas correlações angulares perturbadas.

Para uma amostra policristalina, cujos núcleos não têm orientação, temos:

$$W(\theta, t) = \sum_{k \text{ par}}^{k \text{ m\~{a}x}} A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos \theta)$$

onde $G_{kk}(t)$ são os fatores de perturbação.

Se, além de verificar a coincidência, conseguirmos medir o intervalo de tempo decorrido entre a emissão dos dois gamas da cascata, podemos obter a dependência temporal da correlação angular. A medição deste intervalo de tempo fica limitada pela resolução temporal (τ_R) do equipamento de medida. O estado intermediário da cascata tem uma vida média τ_N , sendo portanto a probabilidade de emissão de uma radiação gama em um tempo t dada por e^{-t/τ_N} .

A relação entre o tempo de resolução (τ_R) e o tempo de vida média (τ_N) leva a duas situações experimentais distintas para as correlações angulares observadas:

a) $\tau_N > \tau_R$. Neste caso é possível observar a evolução temporal da função correlação angular (Figura 1.3a). Este é o denominado Método Diferencial. A saída do conversor tempo-amplitude (CTA no diagrama da Figura 4.4) terá a forma mostrada na

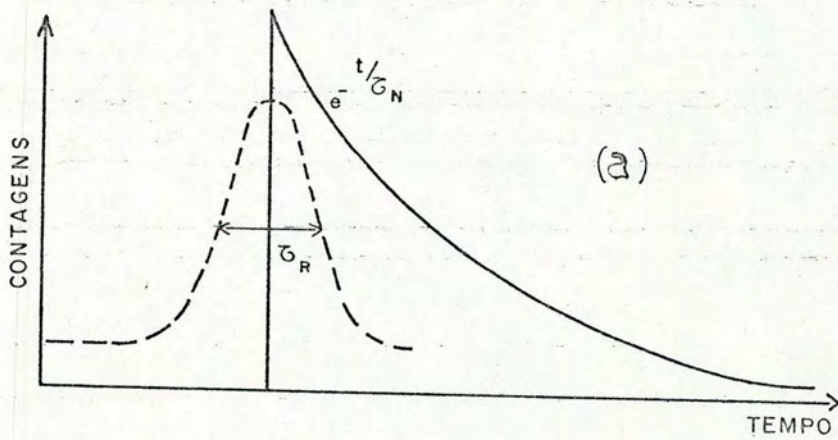
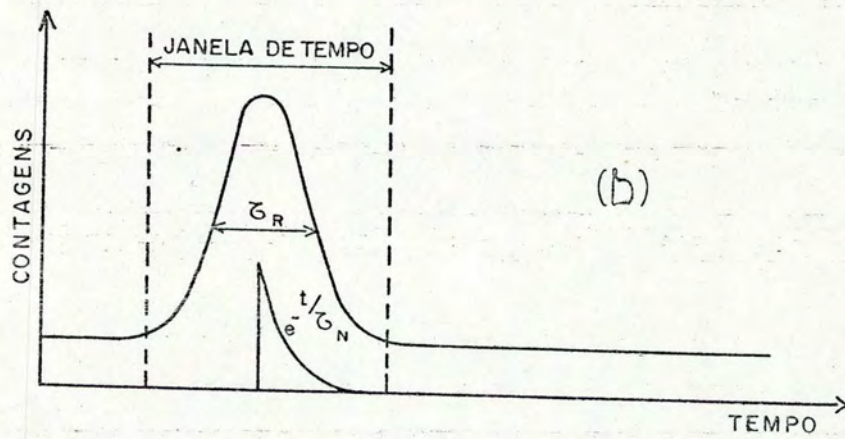


FIGURA 1.3 - Comparação entre tempo de Resolução (τ_R) e tempo de vida média (τ_N) que caracteriza os métodos diferencial e integral.

Figura 1.4a, da qual obtemos o fator $G_{kk}(t)$, que contém a dependência temporal. Considerando $k_{\text{m}ax} = 2$, temos o gráfico mostrado na Figura 1.4b.

b) $\tau_N < \tau_R$ (Figura 1.3b). Nesta situação os fatores de perturbação determinados são uma média de todas as perturbações ocorridas durante a vida do estado intermediário. Temos então o Método Integral.

II.3 Correlações Angulares em Campos Magnéticos

Como foi visto, a função correlação angular não perturbada é expressa como:

$$W(\theta) = \sum_{k \text{ par}}^{k \text{ m}ax} A_{kk} P_k(\cos \theta)$$

ou algumas vezes na forma equivalente

$$W(\theta) = \sum_{k \text{ par}}^{k \text{ m}ax} b_{kk} \cos(k \theta)$$

Então, se um campo magnético estático for aplicado perpendicularmente ao plano dos detetores em um tempo t , os núcleos terão precessionado de um $\Delta\theta = \omega_L t$ e a função correlação será então

$$W(\theta, \pm H, t) = \sum_{k \text{ par}}^{k \text{ m}ax} b_{kk} \cos k(\theta \pm \omega_L t)$$

sendo ω_L a frequência de Larmor, que por sua vez pode ser expressa por

$$\omega_L = - \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{H}}{I\hbar} = - g\mu_N \frac{H}{\hbar}$$

onde g é o fator giromagnético nuclear, I o spin do nível intermediário, μ_N o magneton nuclear e H o valor do campo magnético. Se for conhecido o valor do campo magnético aplicado, então podemos obter experimentalmente o fator g nuclear. Ao contrário, se g for um valor já conhecido, da medida experimental de ω_L obteremos o valor do campo H que atua no núcleo.

Nos casos de medida integral ($\tau_N < \tau_R$) supondo que a única perturbação seja o campo estático H , definimos

$$\overline{W(\theta, \pm H, t=\infty)} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} \sum_{k \text{ par}}^{k \text{ m\AA}x} b_{kk} \cos k(\theta \pm \omega_L t) e^{-t/\tau_N} dt$$

$$\overline{W(\theta, \pm H, t=\infty)} = \sum_{k \text{ par}}^{k \text{ m\AA}x} \frac{b_{kk} \cos k(\theta \pm \Delta\theta_k)}{[1 + (k\omega_L \tau_N)^2]^{1/2}}$$

onde $k\Delta\theta_k = \text{arc tg}(k\omega_L \tau_N)$. Nota-se então que a função correlação angular tem a mesma forma que no caso em que não existe perturbação, porém defasada de um ângulo $\Delta\theta_k$ e atenuada de um fator $[1 + (k\omega_L \tau_N)^2]^{-1/2}$.

O método diferencial ($\tau_N > \tau_R$) nos permite uma medida direta da frequência de Larmor e também permite separarmos diferentes tipos de interações, uma vez que uma distribuição de valores de H aparecerá como uma correspondente distribuição de valores de ω_L . A função correlação será, então,

$$W(\theta, \underline{+}H, t) = \sum_{\substack{k \text{ m\~{a}x} \\ k \text{ par}}} b_{kk} \cos k (\theta \pm \omega_L t) e^{-t/\tau_N}$$

considerando $k_{\text{m\~{a}x}} = 2$ e como \u00fanica perturba\u00e7\u00e3o o campo magn\u00e9tico est\u00e1tico, temos

$$W(\theta, \underline{+} H, t) = \left[1 + b_{22} \cos(2\theta \pm 2\omega_L t) \right] e^{-t/\tau_N}$$

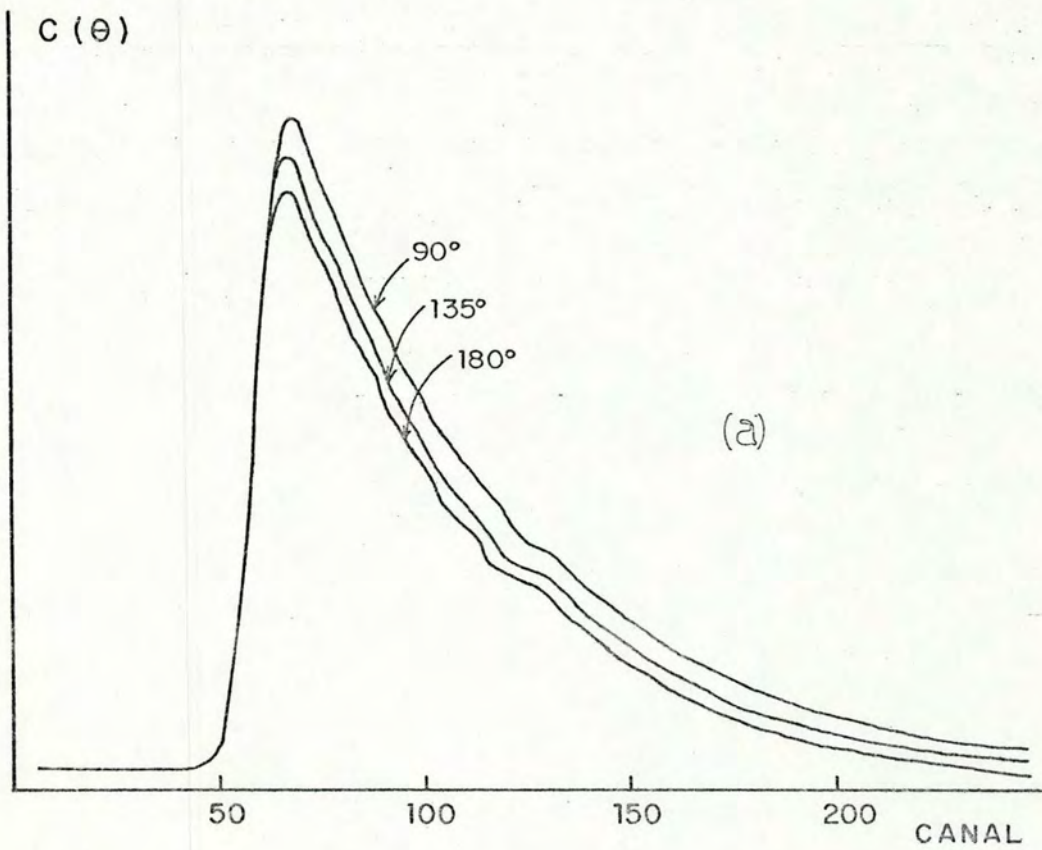
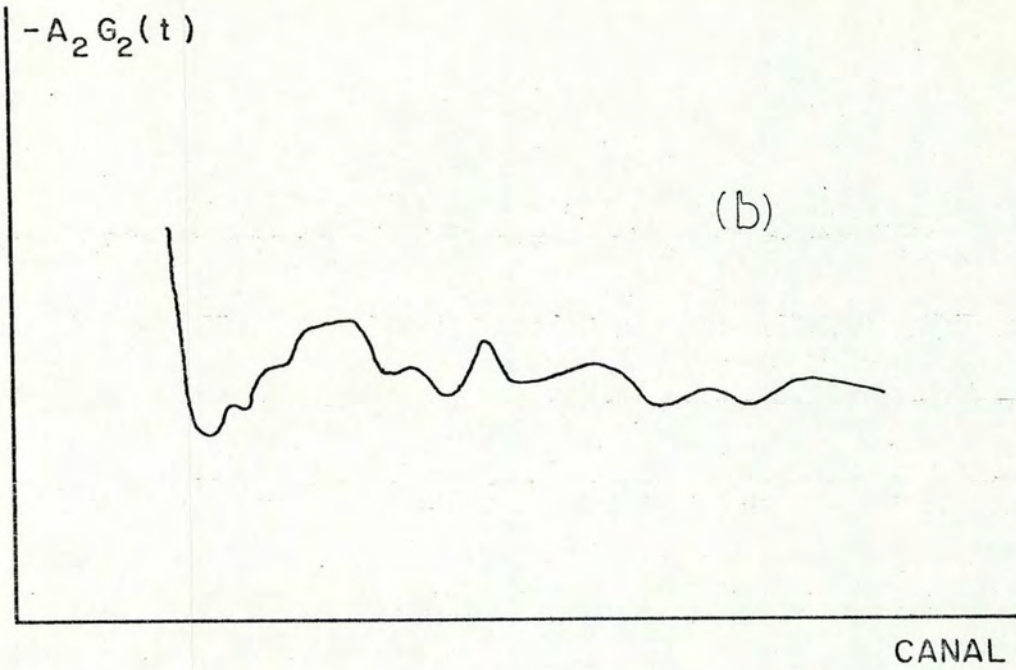


FIGURA 1.4 - Gráficos de saída do CTA (a) e do fator $A_2 G_2(t)$ (b).

III. INTERAÇÕES HIPERFINAS EM FERROMAGNETOS

As interações hiperfinas são as interações dos momentos elétrico e magnético nucleares com os campos eletromagnéticos devidos à coroa eletrônica, à rede cristalina que circunda o átomo e aos campos externos aplicados. Devido ao seu tamanho finito, à sua carga elétrica e à distribuição nem sempre esférica ou estacionária desta carga, os núcleos atômicos apresentam momentos eletromagnéticos estáticos. Experimentalmente, podemos medir as interações de monopolo elétrico (medidas de isomer shift por Espectroscopia Mössbauer), de quadrupolo elétrico e dipolo magnético (medidas de CAP e Espectroscopia Mössbauer) com a distribuição de cargas, o gradiente de campo elétrico e o campo magnético respectivamente. Abordaremos as interações dividindo-as em dois grandes grupos: interações magnéticas e elétricas.

III.1 Interações Magnéticas Hiperfinas

O Hamiltoniano de interação do momento magnético nuclear com um campo efetivo pode ser escrito como:

$$\mathcal{H} = - \vec{\mu}_I \cdot \vec{H}$$

O spin nuclear (\vec{I}) e o momento magnético associado ($\vec{\mu}_I$) são relacionados por

$$\vec{\mu}_I = \mu_N g_N \vec{I}$$

que permite escrever

$$\mathcal{H} = - g_N \mu_N \vec{I} \cdot \vec{H}$$

onde g_N = fator giromagnético nuclear

μ_N = magneton nuclear

O campo efetivo é o resultado da superposição de campos hiperfinais e contribuições externas.

O campo hiperfino (H_{HF}) pode ser melhor analisado e entendido desdobrando-o em diferentes contribuições em função de suas origens. Para tanto, diversas expressões têm sido propostas, sendo sugerida a seguinte, no caso de metais de transição (VAN DER WOUDE, 1974):

$$H_{HF} = H_C + H_{CON} + H_{NL} + H_L + H_{DIP}$$

onde:

H_C é o campo de contato de Fermi, que se origina da polarização de spin dos elétrons s das camadas internas, denominado caroço atômico. É proporcional à componente z do spin atômico.

$$H_C = g \mu_B A_C \overline{\langle S_z \rangle}$$

g = fator giromagnético eletrônico

μ_B = magneton de Bohr

A_C = constante de acoplamento hiperfino

H_{CON} é o termo devido à polarização de spin dos elétrons s da camada mais externa, ou seja, os elétrons de condução. Pode ser dividido em

$$H_{CON} = H_{CON,L} + H_{CON,NL}$$

$H_{CON,L}$ provém de efeitos de polarização dos elétrons s pelos elétrons d não pareados do próprio átomo. $H_{CON,NL}$ é devido à polarização s por elétrons de átomos vizinhos. Esta separação só é razoável quando os elétrons d forem bem localizados, tornando-se insatisfatória quando houver uma grande itinerância d.

H_{NL} é a contribuição denominada não local, devido a átomos vizinhos via dois mecanismos distintos: distorção devida à superposição dos orbitais s do caroço ($H_{NL,OV}$) ou campos dipolares dos momentos associados aos vizinhos ($H_{NL,DIP}$).

H_L é a contribuição orbital devida ao momento magnético orbital próprio do átomo. Pode ser expressa como

$$H_L = 2\mu_B m_l \langle r_d^{-3} \rangle$$

onde $\mu_B m_l$ é o momento magnético orbital.

H_{DIP} é o campo magnético dipolar em questão.

Em seguida, faremos considerações a respeito das magnitudes de cada termo e os valores obtidos para o Fe, o qual, sendo o caso mais estudado, servirá de base para comparação. Em Fe metálico H_C é da ordem de -110 a -120 KO_e / (elêtron 3d não pareado). Desde que o momento magnético do Fe em Fe metálico é $2,2\mu_B$, o qual entre 2 e $2,2\mu_B$ vêm de elétrons 3d não pareados, obtemos H_C entre -220 e -280 KO_e . Uma expansão das funções de onda 3d em Fe metálico relativo aos demais compostos iônicos, entretanto, deve resultar em um alto valor de H_C . Duff e Das (DUFF, 1971) mostram uma revisão das várias estimativas de H_C . De seus próprios cálculos de estrutura de banda eles obtiveram $H_C = -404$

KO_e , consideravelmente maior que o valor obtido ($H_C = -340 KO_e$) para o átomo livre usando Hartree-Fock não restrita (WATSON, 1961). Para nossos propósitos é suficiente tomar H_C entre 350 e 400 KO_e e considerar que esta é a contribuição dominante para H_{HF} . Desde que H_C é proporcional a $\overline{\langle S_z \rangle}$ a sua dependência da temperatura deve ser a mesma que a parte devida aos elétrons 3d não pareados.

O termo H_{CON} foi encontrado como igual a +30 KO_e por Duff e Das. Os autores desdobraram este valor em outros dois. Um para os elétrons 4s não pareados de valor +177 KO_e e outro para os elétrons 4s pareados igual a -144 KO_e (DUFF, 1971).

A contribuição $H_{NL,OV}$ pode ser aproximadamente calculada fazendo a hipótese de que os orbitais d tenham somente a componente $d_{3z^2-r^2}$ em superposição não nula com os orbitais ns do átomo central. Pode-se então escrever

$$H_{NL,OV} \approx (nd_z^{\uparrow 2} - nd_z^{\downarrow 2}) \left[\sum_n S_{ns}^{d_z^2} \phi_{ns}(0) \right]^2$$

onde nd_z^2 = número de ocupação do orbital $d_{3z^2-r^2}$

$$S_{ns}^{d_z^2} = \langle \psi_d | \phi_{ns} \rangle$$

ϕ_{ns} = função de onda dos orbitais ns

ψ_d = função de onda do orbital 3d

o valor obtido para $H_{NL,OV}$ é da ordem de 10 KO_e .

O termo $H_{NL,DIP}$ é zero no Fe puro devido à simetria cúbica. Em ligas nas quais átomos de Fe são substituídos por átomos não magnéticos, para vizinhos próximos da impureza, temos

$$H_{NL,DIP} \sim 2\mu_B (3 \cos^2 \theta - 1) \frac{\langle S_z \rangle}{r^3}$$

onde θ é o ângulo entre a direção de magnetização e a direção que conecta o átomo central e o átomo de impureza, e r é a distância entre eles. Para o primeiro vizinho com momento de $2\mu_B$ temos $H_{NL,DIP}$ da ordem de 2 KO_e .

O termo H_L é considerado independente do estado de ligação e pode, portanto, ser desconsiderado na discussão de variações do campo hiperfino em ligas.

O termo H_{DIP} é da ordem de 10 KO_e quando as funções de onda 3d do átomo de Fe central são distorcidas devido a simetrias não cúbicas.

Após estas considerações sobre a natureza e o valor de cada termo, é interessante determo-nos sobre o campo hiperfino nos núcleos de impurezas em matriz de metais de transição, principalmente o Fe, do qual se conhecem valores e algumas sistemáticas.

Outra razão para tal procedimento é, como será argumentado adiante, que o H_{HF} nas fases de Laves $A\text{Fe}_2$ é semelhante ao das ligas, permitindo em uma primeira consideração supor que os mecanismos de interação sejam similares.

Na Figura 2.1 temos um gráfico de campo magnético hiperfino no soluto H_{HF}^X em função do seu número atômico Z para ligas diluídas de Fe (VAN DER WOUDE, 1974).

Os mecanismos considerados para explicar esses valores de H_{HF}^X são:

1) Campo de contato resultante da polarização de spin dos elétrons de condução (PEC) por intermédio dos momentos magnéti-

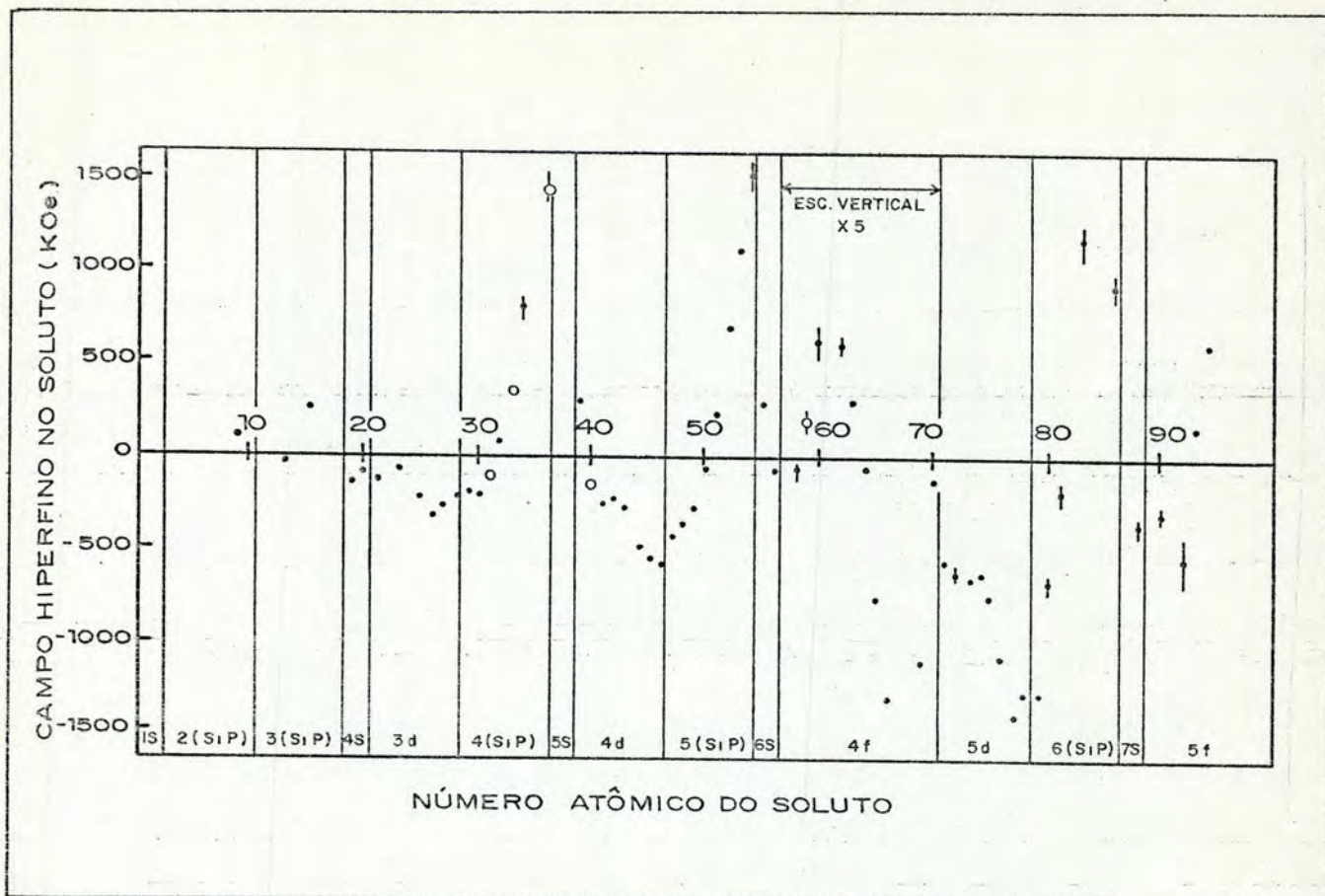


FIGURA 2.1 - Campos magnéticos no núcleo de impureza de ligas FeX. Círculos claros indicam que o sinal do campo ainda não foi determinado.

cos localizados nos átomos de Fe. Um Fe de spin para cima espalha diferentemente elétrons de condução de spin para cima e spin para baixo. Isto leva a uma PEC de natureza oscilatória, que pode ser descrita por uma interação RKKY (RUDERMAN, 1954, KASUYA, 1956, YOSIDA, 1957, KITTEL, 1968).

2) Uma polarização (PEC) resultando do potencial de impureza. Se os spins 3d estão preferencialmente polarizados para cima, então, através de uma interação de troca positiva entre 3d e 4s os elétrons 4s também estarão para cima ($n_{\uparrow} > n_{\downarrow}$). Os elétrons de spin para cima são, portanto, como que atraídos pelos 3d do Fe. O potencial elétrico V da impureza (função da diferença de carga ΔZ) é mais blindado por elétrons de condução de

spin para baixo do que de spin para cima, ou seja, nos sítios de impurezas resulta um maior número de spins para baixo. Através da interação de contato de Fermi, isto implica em um campo magnético $H_{HF}^X \propto (n^\uparrow |\psi^\uparrow(0)|^2 - n^\downarrow |\psi^\downarrow(0)|^2)$. Para grandes valores de ΔZ a diferença no potencial para spins para cima e para baixo é relativamente pequena, $|\psi^\uparrow(0)|^2 \approx |\psi^\downarrow(0)|^2$ e como $n^\uparrow > n^\downarrow$ campos positivos podem ser esperados. Se ΔZ é pequeno, o potencial no sítio de impureza visto pelos spins é dominado pela interação de exchange ($V_{\text{exch}} > V$). Os spins para baixo têm nos sítios de impureza um potencial muito mais atrativo do que os spins para cima, levando com isto a uma maior densidade de spin para baixo de que resulta H_{HF}^X negativo.

3) Efeitos de covalência tais como distorção de sobreposição e transferência de elétrons podem também contribuir para H_{HF}^X . A função de onda do elétron de spin para cima em uma camada s da impureza deve ser ortogonal às funções de onda dos spins 3d orientados para cima. A densidade de elétrons s é então aumentada através de distorção de sobreposição, a qual causa um campo de contato no núcleo de impureza de direção oposta aos spins 3d, ou seja, paralelo aos momentos magnéticos 3d. Desse modo, a distorção de sobreposição causa polarização de elétrons s em camadas externas da impureza, resultando enormes campos positivos no fim das séries 3(s,p), 4(s,p) e 5(s,p).

Destas colocações conclui-se que para ligas de Fe os campos hiperfinos magnéticos são devidos principalmente a duas importantes contribuições, H_C e H_{CON} . As variações observadas podem ser entendidas em termos da variação dos momentos magnéticos determinados largamente pela diferença $(n_{3s}^\uparrow - n_{3d}^\uparrow)$ e pela

densidade de spin dos elétrons s . Esta contribuição, como foi visto, pode nominalmente ser desdobrada em duas outras. Uma às associada a efeitos da variação da densidade de spin, devida somente a serem as bandas de condução spin polarizadas. Esta é a contribuição $H_{CON,L}$. A outra é devido a efeitos de polarização associados com as interações de troca com o momento localizado ou itinerante das impurezas ($H_{CON,NL}$).

III.2 Interações Hiperfinas Quadrupolares

A carga elétrica nuclear pode apresentar uma simetria não esférica, sendo esta não esfericidade descrita pela grandeza denominada momento de quadrupolo nuclear Q . Este momento quadrupolar pode interagir com a distribuição de cargas eletrônicas externas, produzida pela estrutura cristalina e caracterizada pelo tensor gradiente de campo elétrico (V_{ij}).

Se o tensor gradiente de campo elétrico for simétrico e de traço nulo, então usualmente se define (DE BENEDETTI, 1966)

$$eq = V_{zz}$$

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$$

e a expressão para o hamiltoniano de interação quadrupolar é es crita como

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left| 3(I_2^2 - I^2) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right|$$

onde

I = spin nuclear

V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} = componentes diagonais do tensor gradiente de campo elétrico

$$I_{\pm} = I_x \pm iI_y$$

η = parâmetro que indica o grau de assimetria

Se o gradiente for axialmente simétrico ($V_{zz} = V_{yy}$) teremos $\eta = 0$. Se houver simetria cúbica o gradiente será zero e a interação nula. Em metais de transição na fase ferromagnética, a interação quadrupolar pode ser normalmente considerada como perturbação à magnética.

IV. COMPOSTOS INTERMETÁLICOS TIPO FASES DE LAVES

IV.1 Propriedades Estruturais

Denomina-se fases de Laves (FL) ao grupo de compostos intermetálicos do tipo AB_2 , que possuem estrutura C15, C14 e C36, isomorfos respectivamente a $MgCu_2$, $MgZn_2$ e $MgNi_2$ (ver Tabela 3.1). Estas fases caracterizam-se pelo alto número de coordenação atômica, efetivamente CN16.

Estrutura do Tipo C15 ($MgCu_2$)

A estrutura C15 ($MgCu_2$) é cúbica, com oito fórmulas unitárias por célula, ou seja, 24 átomos por célula unitária (Figura 3.1). Pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}m - Oh^7$. A estrutura $MgCu_2$ pode ser considerada como a interpenetração de duas subestruturas formadas de átomos A e B respectivamente. Os átomos B ocupam os vértices de tetraedros, os quais estão ligados entre

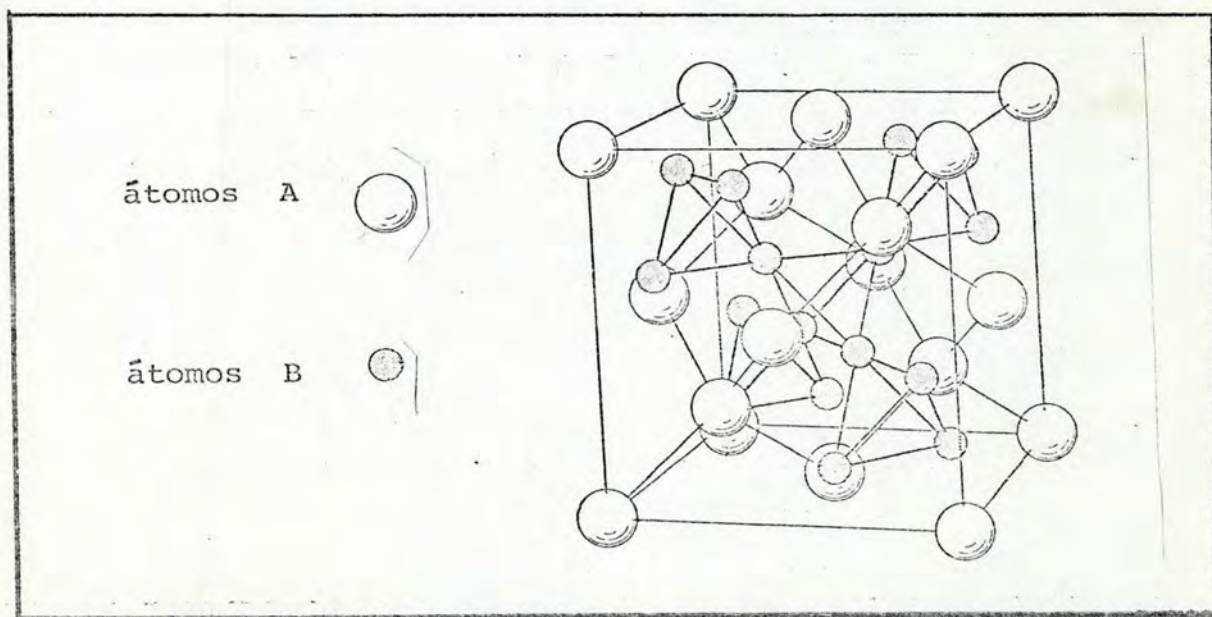


FIGURA 3.1 - Estrutura cúbica C15.

si pelas pontas (Figura 3.3a). Os átomos A que estão em uma estrutura cúbica do tipo diamante, ocupam os espaços entre os tetraedros. A coordenação de um átomo A é de quatro outros átomos A a uma distância $a\sqrt{3}/4$ e de doze átomos B a uma distância de a aproximadamente $a\sqrt{11}/8$. Cada átomo B tem como vizinhos seis átomos B a uma distância $a\sqrt{2}/4$ e seis átomos A a uma distância $a\sqrt{11}/8$.

Nos compostos magnéticos do tipo $MgCu_2$ existem três direções de magnetização fácil, que resultam em diferentes características para os sítios B.

a) Se a direção de magnetização for $\langle 111 \rangle$ (Figura 3.2a) então existem dois sítios B magneticamente não equivalentes. O gradiente de campo elétrico é axial no sítio I e forma um ângulo $\theta \approx 70^\circ 32'$ com a direção de magnetização. No sítio II o ângulo é zero. Dos quatro átomos de cada tetraedro, um ocupa o sítio II e três o sítio I. Os compostos $ZrFe_2$ e $TmFe_2$ são exemplos deste tipo de magnetização (WERTHEIM, 1964).

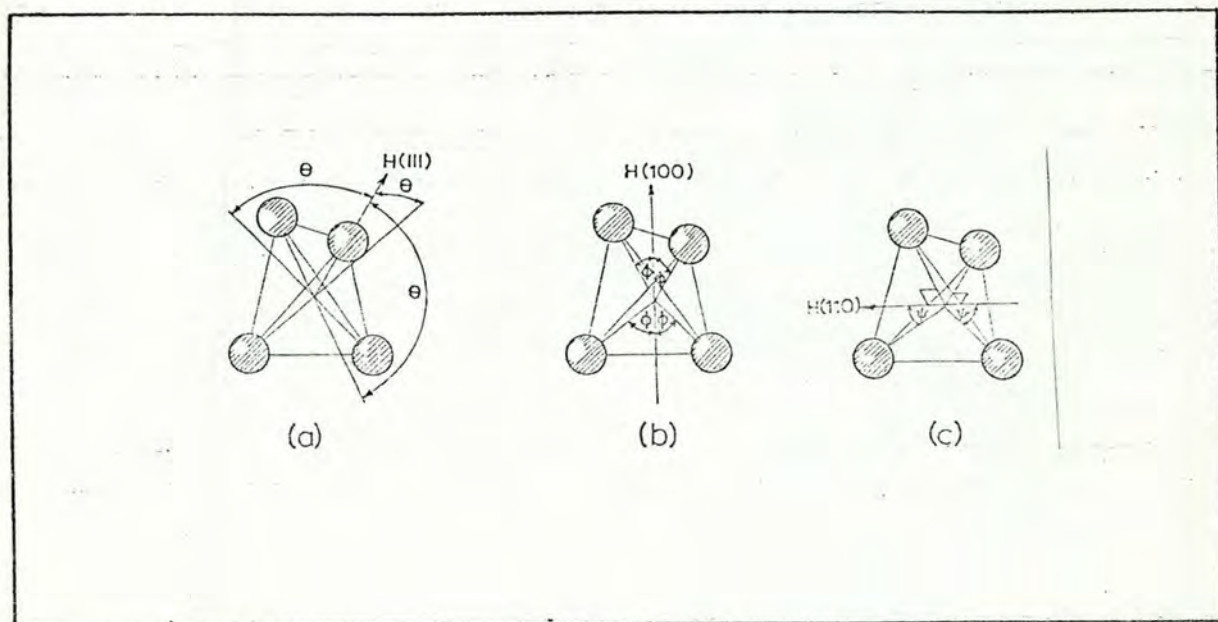


FIGURA 3.2 - Ângulos dos átomos B em relação aos eixos (111), (100) e (110) na estrutura C15.

b) Se a direção de magnetização for $\langle 110 \rangle$ (Figura 3.2c) então teremos ângulo $\theta_I = 35^\circ 16'$ (ângulo ψ na figura) e $\theta_{II} = 90^\circ$, porém com igual população de átomos B. Como exemplo deste comportamento temos SmFe_2 e LuFe_2 (TAYLOR, 1971).

c) Se, finalmente, a direção for $\langle 100 \rangle$ (Figura 3.2b), todos os sítios serão equivalentes (ângulo β na figura). São compostos deste tipo HoFe_2 e DyFe_2 (BOWDEN, 1968).

Estrutura do Tipo Cl4 (MgZn_2)

A estrutura do tipo Cl4 (MgZn_2) é hexagonal, com quatro fórmulas unitárias por célula e pertence ao grupo espacial $P6_3/mmc - D_{6h}^4$. Nesta estrutura os átomos estão arranjados em tetraedros que se ligam alternadamente base-a-base e ponta-a-ponta (Figura 3.3b). Os átomos A estão nos espaços entre os tetraedros e estes espaços têm a mesma forma que na estrutura MgCu_2 . Cada átomo A está coordenado de forma tetraedral a quatro outros átomos A, em um arranjo idêntico ao da estrutura hexagonal do tipo Wurtzita.

Estrutura do Tipo MgNi_2

A estrutura do tipo MgNi_2 (C36) é hexagonal com oito fórmulas unitárias por célula e pertence ao grupo espacial $P6_3/mmc - D_{6h}^4$. Os átomos B estão arranjados em tetraedros (Figura 3.3c) tal que se pode considerar uma forma intermediária entre as duas outras estruturas. Os átomos A estão coordenados tetrae

dralmente a outros quatro átomos A.

Na Tabela 3.1 estão sumariados os dados estruturais dos três tipos de estruturas mencionadas.

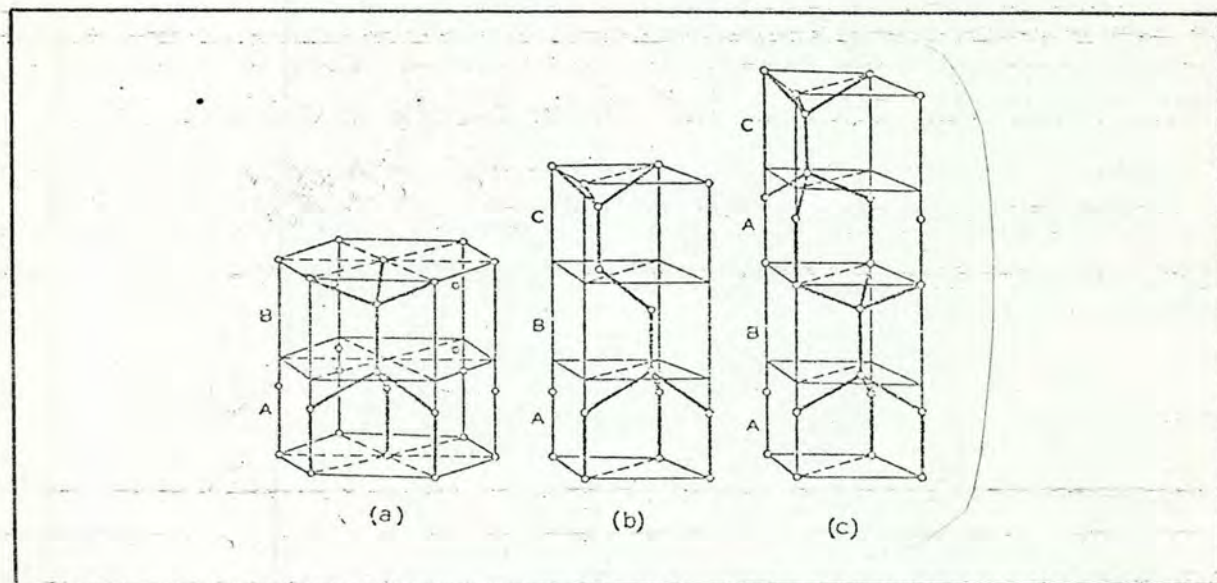


FIGURA 3.3 - Arranjo dos átomos A e B nas três estruturas das Fases de Laves.

A questão de entendimento de quais fatores favorecem a formação de uma das três estruturas permanece não resolvido completamente. Na descrição de um modelo de esferas rígidas, a razão ideal dos raios atômicos para a formação de compostos é $r_A/r_B = 1.225$. Na prática, entretanto, esta razão varia de 1.05 a 1.68 com contração ou expansão dos átomos para aproximação do valor ideal. Laves e Witte (LAVES, 1936) mostraram que para compostos pseudobinários não contendo metal de transição, a concentração eletrônica determina a fase a ser formada (Figura 3.4). Para o sistema $MgCu_2 - MgAl_2$, por exemplo, a estrutura será $MgCu_2$ se houver $1.33 \rightarrow 1.73$ elétrons de valência por átomo; estrutura tipo $MgNi_2$ se a relação for $1.84 \rightarrow 1.95$ e, finalmente, $MgZn_2$ se for $2.03 \rightarrow 2.05$.

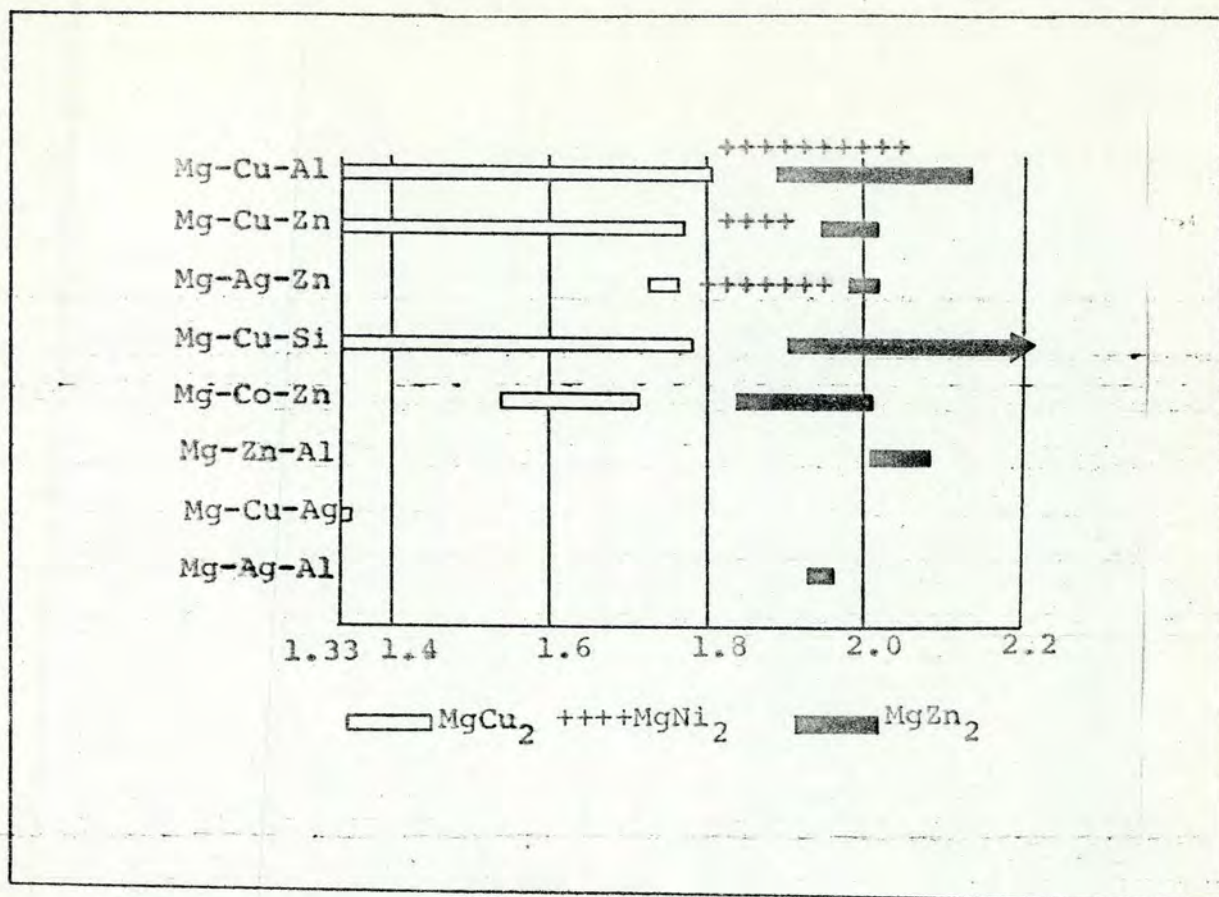


FIGURA 3.4 - Intervalos de homogeneidade em termos da concentração de várias ligas ternárias de magnésio

Nos compostos de metal de transição, esta consideração não é de todo válida, dada a dificuldade de caracterizar a relação elétrons de valência/átomo. Em anos recentes, várias tentativas têm ocorrido no sentido de formulação de teorias que ponderem este fato. Haydock e Johannes (HAYDOCK, 1975), usando o modelo de banda comum, determinaram a densidade de estados para as FL de metal de transição, obtendo curvas de estabilidade de fase (diferenças de energia coesiva) em função do preenchimento da banda d (Figura 3.5). No início do preenchimento da banda d (aumento de N) a estrutura $MgCu_2$ é mais estável até $N = 5.2$, onde $MgNi_2$ torna-se mais estável. Em $N = 10.2$ encontramos que $MgCu_2$ é estável, e quando $N = 14.6$ a estrutura $MgZn_2$ começa a

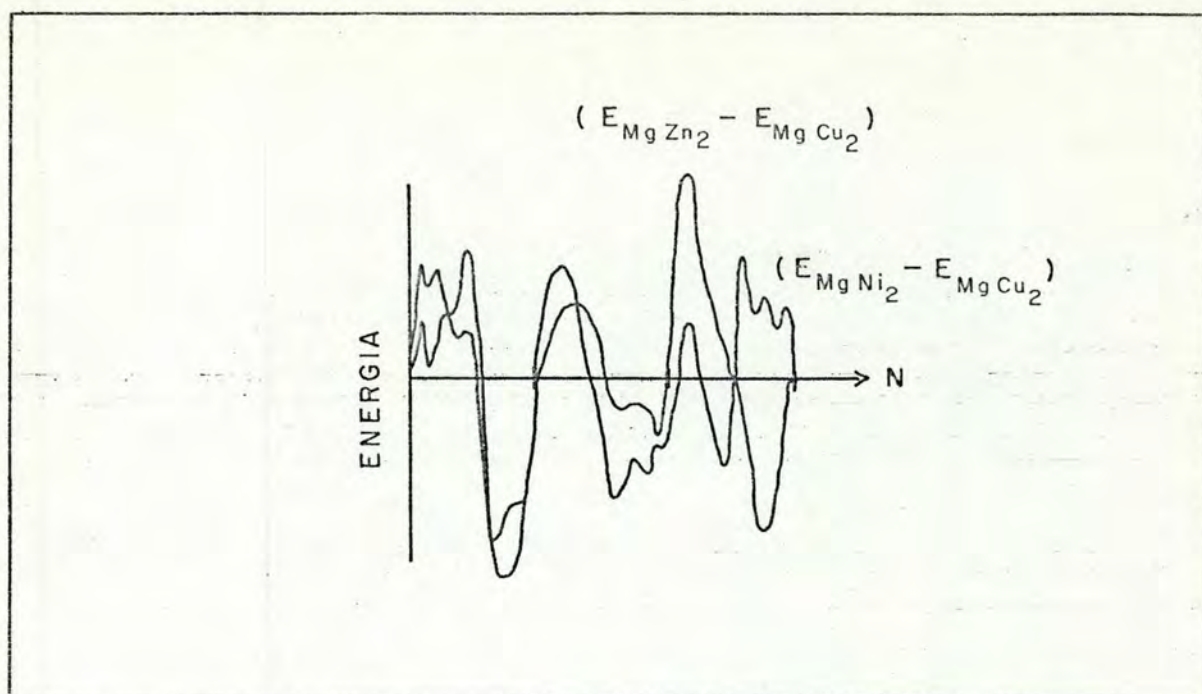


FIGURA 3.5 - Energia estrutural do $MgZn_2$ e $MgNi_2$ relativas ao $MgCu_2$ em função do número de elétrons d.

se tornar estável, passando a $MgNi_2$ quando $N = 20$, que se estende até $N = 20.8$, onde novamente $MgCu_2$ é a estrutura favorecida até $N = 23.1$ e a partir daí passando finalmente a $MgNi_2$.

Os autores ainda observam que, devido às densidades de estados possuírem um grande número de picos, entende-se a delicada dependência da estrutura em função da concentração eletrônica, e concluem que poucas regiões de estabilidade estrutural, variando com elétrons de valência/átomo, aparecem de diferentes empacotamentos, e que isto deve ser característico de vários sistemas de ligas de metal de transição e não somente das FL.

Uma forte evidência experimental, corroborando as hipóteses acima, foi obtida experimentalmente por Livi (LIVI, 1977) em trabalhos com o pseudobinário $(Fe, Si)_2Hf$.

ESTRUTURA	Grupo Espacial	Tipo de Átomo	Nº de Átomos	Notação de Wyckoff	Simetria de Ponto	Posições Equivalentes
		Mg	4	f	3m	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z.$
C 14	$P6_3/mmc$	Zn(1)	2	a	$\bar{3}m$	$0, 0, 0, ; 0, 0, \frac{1}{2}.$
(MgZn ₂)	D_{6h}^4	Zn(2)	6	h	mm	$x, 2x, \frac{1}{4}; 2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}; x, \bar{x}, \frac{1}{4}; \bar{x}, 2\bar{x}, \frac{3}{4}; 2x, x, \frac{3}{4}; \bar{x}, x, \frac{3}{4}.$ origem no centro ($\bar{3}m1$).
C 15	Fd3m	Mg	8	a	$\bar{4}3m$	$(0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) +$ $0, 0, 0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}.$
(Cu ₂ Mg)	O_h^7	Cu	16	d	$\bar{3}m$	$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}; \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}.$ origem em $\bar{4}3m$, a $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ do centro ($\bar{3}m$)
		Mg(1)	4	e	3m	$0, 0, z; 0, 0, z; 0, 0, \frac{1}{2} + z; 0, 0, \frac{1}{2} - z.$
		Mg(2)	4	f	3m	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z.$
C 36	$P6_3/mmc$	Ni(1)	6	g	2/m	$\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$
(MgNi ₂)	D_{6h}^4	Ni(2)	6	h	mm	$x, 2x, \frac{1}{4}; 2x, x, \frac{1}{4}; x, x, \frac{1}{4}; x, 2x, \frac{3}{4}; 2x, x, \frac{3}{4}; x, x, \frac{3}{4}.$
		Ni(3)	4	f	3m	como acima, origem em ($\bar{3}m1$)

IV.2 Propriedades Magnéticas

O magnetismo dos metais de transição e seus compostos é relativamente pouco entendido. Não existe uma teoria capaz de explicar coerentemente as propriedades magnéticas destes compostos, que incluem entre outras: o paramagnetismo de Pauli, o antiferromagnetismo e o ferromagnetismo forte e fraco. Uma abordagem teórica deve incluir muitos parâmetros, tais como: concentração de elétrons de condução, coordenação dos átomos de metal de transição, densidade eletrônica de estados e repulsão coulombiana.

A estrutura de bandas, da qual depende o comportamento magnético, é bastante sensível a todos estes fatores, além de depender da composição detalhada dos materiais.

Em anos recentes, extensivos estudos experimentais foram feitos em compostos intermetálicos, através de difração de neutrons, magnetização, análise termomagnética e medidas de campos hiperfinos, constituindo um grande acervo de informações, que permite, inclusive, o estabelecimento de algumas sistemáticas.

As fases de Laves AB_2 são o único tipo de composto que admite a existência dos diversos elementos das séries em sítios equivalentes da estrutura (A = Terra Rara ou metal de transição, B = metal de transição), o que permite um interessante estudo sistemático, inclusive os casos limite de $\mu_A = 0$, $\mu_B \neq 0$ e $\mu_A \neq 0$, $\mu_B = 0$.

A seguir, faremos um pequeno resumo de alguns estudos existentes com o propósito de evidenciar a complexidade dos com

portamentos magnéticos existentes e dos parâmetros que foram mencionados acima. Este procedimento nos dará elementos que irão auxiliar a interpretação dos nossos resultados.

Quando os elementos carregam momento, então deve-se esperar que a temperatura de ordenação magnética seja afetada pela interação A-B. No caso limite em que um dos elementos não tenha momento, temos uma maneira de obter informação sobre os mecanismos que determinam T_c . Estudos magnéticos de compostos de RNi_2 mostram que no estado paramagnético a susceptibilidade exibe um comportamento descrito pela lei de Curie-Weiss. Nos compostos YNi_2 e $LuNi_2$ (TAYLOR, 1971), nos quais a camada 4f é vazia ou completamente cheia, respectivamente, e, portanto, não carrega momento, espera-se que os átomos de Ni não possuam momento associado, devemos obter uma susceptibilidade independente da temperatura, o que de fato é observado. A não existência de momento magnético associado ao Ni é confirmado pelo resultado de que o momento molecular do $GdNi_2$ é muito próximo ao valor gJ do íon livre. A ausência de momento associado ao Ni, e o reduzido valor do momento associado aos íons de Fe e Co nos compostos RFe_2 e RCo_2 ($1,1\mu_B/Fe$ no $GdFe_2$ e $1,8\mu_B/Fe$ no $GdCo_2$) permitiram originalmente supor uma transferência de elétrons das TR para os MT, preenchendo os estados 3d supostos localizados (WALLACE, 1964). Nos compostos de Ni isto permitiria átomos de níquel neutros, com configuração $3d^{10}$ e sistemas de cobalto com configuração intermediária entre $3d^8$ e $3d^{10}$. Algumas evidências da localização do momento do MT foram baseadas em trabalhos que estabeleciam uma variação linear do campo do ^{57}Fe em função do momento do íon obti-

do de medidas magnetostáticas (WALLACE, 1964). Esta interpretação levava a admitir que o único termo a ser considerado como contribuição ao campo total era a polarização do caroço. Estudos posteriores mostraram que esta aproximação não é válida e que o campo hiperfino é aproximadamente independente do momento do íon Fe (BOWDEN, 1968).

Estudos dos sistemas pseudobinários $(Dy_{1-x}Y_x)Fe_2$ e $Gd(Co_{1-x}Ni_x)_2$ realizados por Pierce e Taylor (PIERCE, 1968a) indicaram uma variação não linear do momento do MT com a composição. Em ambas as séries o momento varia apreciavelmente sobre uma pequena extensão de composição, fato que é difícil de justificar em termos de transferência de elétrons para estados localizados 3d. Pierce e Taylor propuseram que os estados 3d dos átomos Ni, Co e Fe nestes compostos formam uma banda que carrega momento itinerante. Para confirmar esta hipótese os autores (PIERCE, 1968b) realizaram uma série de observações com o sistema $Y(Fe_{1-x}Co_x)_2$. Os resultados de magnetização obtidos estão mostrados na Figura 3.7 do próximo ítem, para comparação com outros resultados. A interpretação dada é de um gradual preenchimento da banda 3d quando cobalto é adicionado ao sistema. O repentino colapso para a composição de 20% de Fe pode ser atribuído ao desaparecimento da separação entre as duas 3d sub-bandas, devido a efeitos combinados do aumento da concentração de elétrons 3d e das interações de troca R-B e B-B, que dependem ambas do valor do momento do metal de transição.

Outras evidências para o momento itinerante foram obtidas por Slanicka et al (SLANICKA, 1971) em compostos pseudobinários

rios de terras raras pesadas com Fe, Ni e Co nas vizinhanças da composição pura RCo_2 . Neste trabalho, o autor observou um rápido decréscimo no momento total, que ocorre quando a concentração dos elétrons 3d decresce e esta variação é acompanhada por um súbito aumento de T_c . As variações observadas são interpretadas em termos de desenvolvimento do momento associado a 3d em função da estrutura e do campo de troca dos íons das TR na rede. Como os íons (TR) têm momento associado, a interação total deve ser a soma das interações de troca R-R, R-B e B-B, nas quais R-B ou B-B é dominante.

Dentro das interações mencionadas, resta a determinação do sinal de polarização devido aos íons. Observações realizadas em RA_2 (JACCARINO, 1961) mostraram que o spin do íon da TR polariza negativamente os elétrons de condução do próprio íon e também nos outros sítios de TR, bem como nos sítios vizinhos onde se encontram os alumínio.

Outras informações concernentes às propriedades magnéticas dos elétrons 3d em RB_2 podem ser obtidas pelo estudo da influência da pressão nestes compostos. Com este propósito, Brouha e Buschow (BROUHA, 1973) realizaram uma série de medidas nos compostos R_2Fe_{17} , R_6Fe_{23} , RFe_3 , RFe_2 ($R = Gd, Ho, Er, Th$ e Y) $CeFe_2$ e $ZrFe_2$. Os resultados obtidos (Figura 3.6) mostraram que T_c diminui quando a pressão aumenta ($dT_c/dP < 0$) para a série R_2Fe_{17} e R_6Fe_{23} e RFe_3 . Uma derivada positiva da pressão é obtida nos compostos RFe_2 . A interpretação possível é a seguinte. A distância entre átomos 3d tende a valores maiores quando a quantidade 3d diminui, levando a um acoplamento mais positivo (fer-

romagnético) entre os momentos. Porém, a energia de acoplamento não depende somente da distância, mas também do vetor de onda de Fermi k_F da banda 3d. Se considerarmos que a pressão aplicada produz uma desprezível transferência de elétrons s-d ou d-s, a quantidade k_F pode ser considerada não afetada por efeito de pressão, resultando, portanto, para T_C uma dependência somente da distância entre átomos 3d.

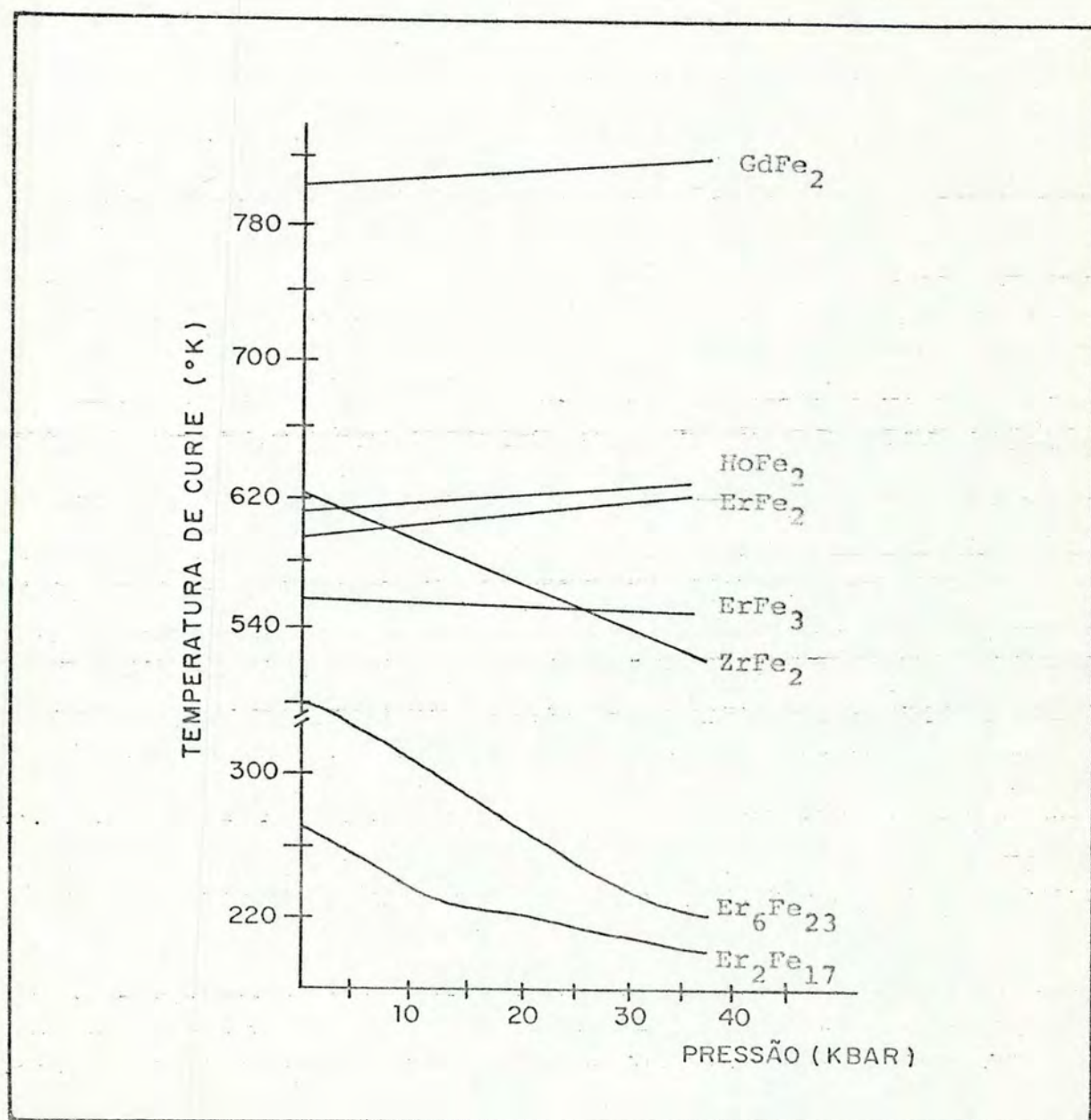


FIGURA 3.6 - Temperatura de Curie em função da pressão para alguns compostos intermetálicos de Fe.

Como T_c aumenta na série $R_2Fe_{17} \rightarrow R_6F_{23} \rightarrow RFe_3 \rightarrow RFe_2$, para a qual, a distância entre 3d aumenta devido à diminuição da quantidade relativa de Fe, devemos esperar a variação observada ($dT_c/dP < 0$), uma vez que sob pressão a distância 3d deve diminuir. A derivada positiva observada para RFe_2 provavelmente significa que a distância Fe-Fe ótima ocorre para um composto de fórmula entre RFe_3 e RFe_2 . Devido os elementos Ce e Zr terem um elétron de valência a mais que as TR, devemos considerar um valor menor de k_F nos seus compostos de Fe do que nos compostos R-Fe. A distância ótima deve então ser maior do que aquela mencionada nos intermetálicos R-Fe e, desde ponto de vista, é incompreensível porque $CeFe_2$ e $ZrFe_2$ têm uma dependência negativa da pressão (Figura 3.6).

Como conclusão desta secção, poderíamos dizer que estes compostos apresentam uma larga variedade de comportamento magnético, que é difícil de interpretar em termos das teorias existentes. Para os compostos com metais 3d sem momento, a interação de troca entre íons das TR é pequena e são baixas as temperaturas de transição magnética. As interações TR-MT e MT - MT são sem dúvida responsáveis pelas altas temperaturas de transição encontradas em compostos com Fe e Co. Entretanto, não é completamente claro qual destas interações envolvendo elétrons 3d é a mais importante. O comportamento do momento de metais de transição pode ser entendido, ao menos qualitativamente, em termos de momento itinerante associado com a banda 3d. A variação do momento é então devida ao preenchimento da banda e efeitos de troca, junto com a forma detalhada das bandas s-d do material. Existe considerável evidência de que as interações entre

ions TR-TR ocorrem através de uma interação indireta RKKY. O problema de determinar o sinal da polarização dos elétrons de condução é mais difícil do que no caso de elementos não magnéticos mencionados no início deste parágrafo. Muito poucos sistemas exibem uma concordância completa com as previsões da teoria RKKY e outros fatores devem ser considerados.

IV.3 Compostos AB₂ (A=Ti, Zr, Nb, Hf e B=V, Cr, Mn, Fe, Co)

Neste parágrafo, de modo análogo ao anterior, faremos um resumo de alguns estudos para intermetálicos fases de Laves AB₂, porém com A e B sendo metais de transição.

No sentido de determinar propriedades magnéticas e estruturais de TiFe₂-ZrFe₂, Piegger e Craig (PIEGGER, 1963) realizaram um estudo por magnetometria, efeito Mössbauer e raios-X. O titânio ([Ar]3d²4s²) e o zircônio ([Kr]4d²5s²) são elementos do grupo IV B da tabela periódica. TiFe₂ possui uma estrutura de fases de Laves C14, enquanto o ZrFe₂ tem estrutura C15. Apesar da similaridade química dos dois compostos, eles não exibem solubilidade contínua na fase sólida. Os resultados de difração de raios-X mostram que fases intermediárias não são formadas neste sistema e que ocorrem as duas fases terminais separadas por uma região de duas fases. A estrutura C14 é encontrada entre 0 e 60 mol % de ZrFe₂ e acima de 80 mol % só aparecem as linhas características da estrutura cúbica C15. Na fase antiferromagnética (TiFe₂) temos uma susceptibilidade de $12.7 \cdot 10^3$ emu/mole e na fase ferromagnética (ZrFe₂) temos um momento de $1.5\mu_B/\text{Fe}$.

A dependência do aspecto antiferromagnetismo/ferromagnetismo em TiFe₂ como função da concentração dentro de seu alcance de homogeneidade pode ser melhor entendida pelo trabalho de Nakamichi (NAKAMICHI, 1968) que mediu trinta amostras de Fe-Ti com composição entre 25 e 40% átomos de Ti. As curvas termomagnéticas das amostras de 25.4 a 29.1 % at. Ti sugerem a mistura de 2 fases ferromagnéticas com altas temperaturas de

Curie. Os exemplares contendo 30.8 a 32.2 % at. Ti mostram um de crêscimo de T_c com o aumento da concentração de Ti indicando a existência de ferromagnetismo. Quando temos Ti em excesso em composições de 33.3 a 25.3 % at. Ti, a curva de susceptibilidade versus temperatura apresenta um pico bem definido, indicando o aparecimento do antiferromagnetismo. Para concentrações maiores de 36.3 at.% Ti, parecem existir duas fases.

O favorecimento do ferromagnetismo na estrutura cúbica em relação à hexagonal é também comprovada para $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$. Os compostos com $x \leq 0.425$ (Cl5) são ferromagnéticos, enquanto com $x \geq 0.45$ (Cl4) são paramagnéticos (KANEMATSU, 1969). Portanto, de modo análogo aos compostos de Ti, T_c diminui com o acréscimo da quantidade de Nb. Isto permite considerar que a substituição de átomos de Zr por Nb tem efeito similar ao observado em experiências de pressão que apresentam para estes compostos $(dT_c/dP) < 0$. O autor sugere dois fatores como sendo importantes no aparecimento do momento magnético. Existem, como vimos, dois sítios para os átomos de Fe. Um localizado no topo dos tetraedros (sítios B na Figura 3.7). Neste sítio, o número de vizinhos é o mesmo nas duas estruturas (Figura 3.7b), e a simetria de ponto é $3m$ (ver Tabela 3.1). O outro tipo de sítio é localizado nas bases dos tetraedros. O número de vizinhos não é o mesmo nas duas estruturas (sítios B nas Figuras 3.7a e 3.7c), e a simetria de ponto é $2/m$ para Cl4 e mm para Cl5 (Tabela 3.1). Os campos internos em cada sítio do $ZrFe_2$ (Cl5) são:

sítio b	$3m$	223 kO_e
sítio b'	$2/m$	206 kO_e

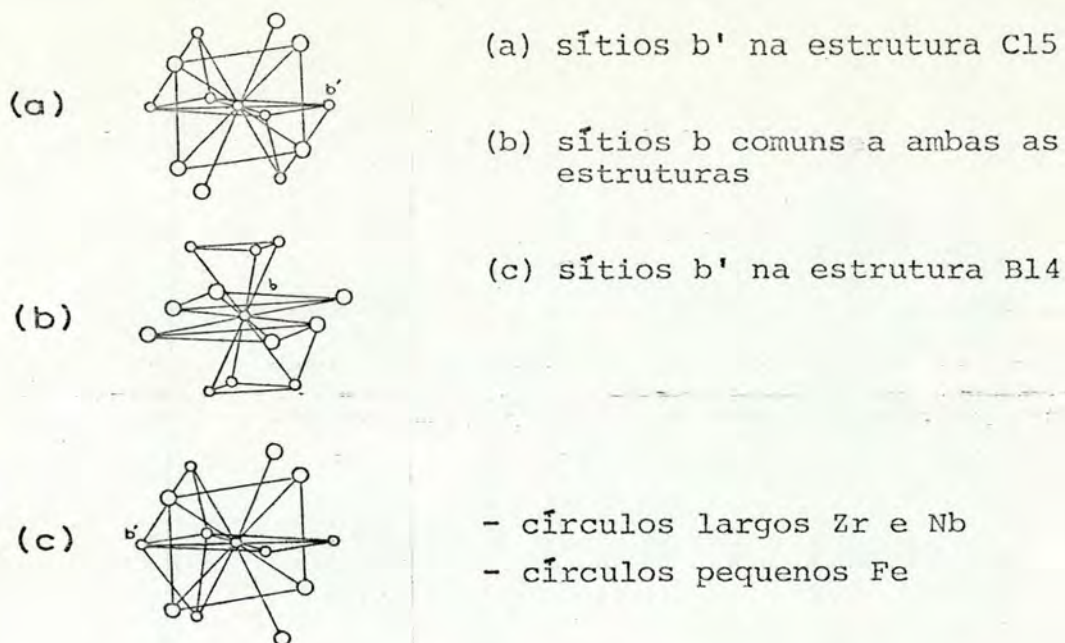


FIGURA 3.7 - Arranjos dos átomos vizinhos ao Fe nas Fases de Laves.

e para NbFe_2 de estrutura C14:

sítio b	3m	28 kO_e
sítio b'	mm	9 kO_e

Uma inversão é simetria comum em 3m e 2/m, porém mm não tem esta simetria, e isto pode ser importante no aparecimento do momento magnético. O outro fator considerado advém da diferente polarização dos Fe nas duas estruturas. Em C15, os sítios b são circundados por 6 Fe de campo interno da ordem 200 kO_e e em C14 também por 6 Fe, porém de campo 30 kO_e . Em consequência, a polarização magnética dos metais vizinhos deve ser fator importante na indução do momento magnético do metal de transição central.

Outra série de compostos a ser considerada é aquela realizada por Kanematsu et al. em sistemas pseudobinários $\text{Zr}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ e Co) (KANEMATSU, 1970) e (KANEMATSU, 1971).

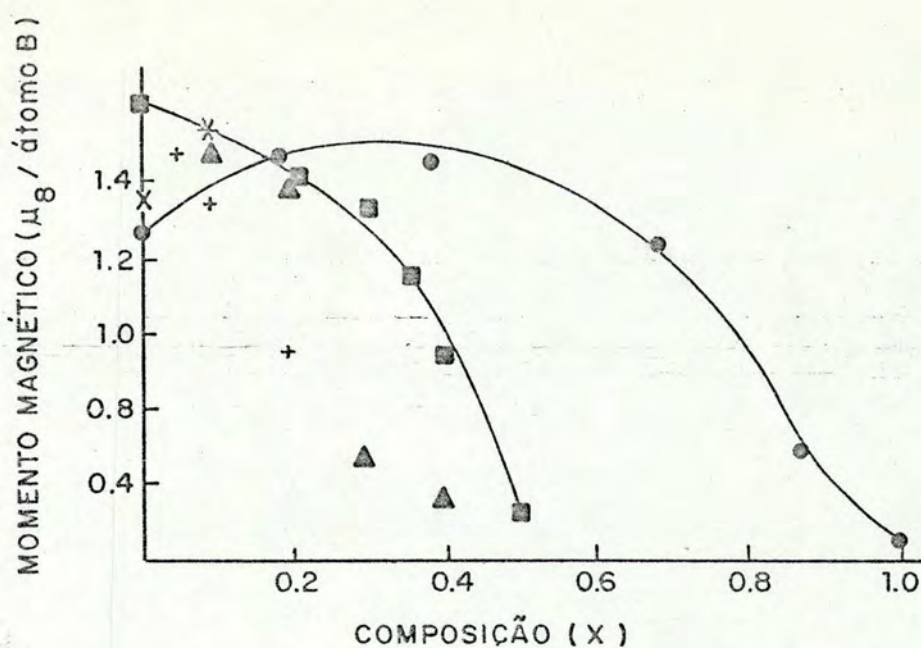
a) $\text{Zr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2$ e $\text{Zr}(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_2$ mudam de C15 para C14 com a diminuição da quantidade de Fe. As trocas de estrutura ocorrem aproximadamente para as composições $\text{Zr}(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})_2$ e

$Zr(Fe_{0.9}V_{0.1})_2$. Nestes compostos a simetria local dos vizinhos próximos do Fe tem efeito no momento magnético. Este efeito do V e Cr para o momento magnético do Fe (μ_{Fe}) deve ser local, isto é, átomos de V e Cr substituindo Fe devem influenciar somente os outros Fe que sejam os vizinhos mais próximos. As variações do momento nestes sistemas em função da composição é similar aos sistemas Fe-V e Fe-Cr (Figura 3.7), permitindo a interpretação de um momento magnético médio analogamente ao desenvolvido no modelo de banda para ligar de metal de transição.

b) $Zr(Fe_{1-x}Co_x)_2$ apresenta estrutura C15, sendo ferromagnético para $x < 0.6$ e paramagnético quando $x > 0.6$. $Zr(Fe_{1-x}M_N)_2$ tem a estrutura variando de C15 para C14 em função da composição. Para estes compostos (Figura 3.7) observa-se uma região linear (quando $x \leq 0.2$ para $Zr(Fe_{1-x}M_N)_2$ e quando $x \leq 0.3$ para $Zr(Fe_{1-x}Co_x)_2$) na dependência do momento com a composição. Os valores de momentos são então, respectivamente, $1.62\mu_B/Fe$, $0.62\mu_B/M_N$ e $0.62\mu_B/Co$. Esta semelhança entre valores é consistente com os resultados de campos hiperfinos no Fe, que são independentes de composição nestes mesmos intervalos de x.

Nos compostos com Co os resultados de Mössbauer mostram um significativo decréscimo do campo hiperfino quando $x \geq 0.4$, sugerindo que os momentos do Fe e Co variam com a composição e que são afetados pela configuração dos vizinhos.

Uma tentativa de interpretação dos mecanismos que regulam o preenchimento das sub-bandas d, é supor que o momento magnético seja determinado pela diferença das duas seguintes energias de interação: 1) uma interação de troca que induz momento; 2) uma oposta, tal como a interação elétron-fonon. No $ZrFe_2$ a



- + $Zr(Fe_{1-x}V_x)_2$ (KANEMATSU, 1969)
- $Zr(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ (KANEMATSU, 1971)
- $Zr(Fe_{1-x}Co_x)_2$
- ▲ $Y(Fe_{1-x}Co_x)_2$ (PIERCE, 1968 b)
- x $HfFe_2$ (ESTE TRABALHO)
- * $Zr_{0.9}Hf_{0.1}Fe_2$

FIGURA 3.8 - Valores de magnetização de compostos ferro-magnéticos AB_2 .

interação de troca seria dominante, enquanto no $ZrCo_2$ seria a e elétron-fonon, e que a diferença entre estas duas interações varia com a composição. Como esta diferença deve determinar uma diferença de energia entre as bandas de spin para cima e spin para baixo, os momentos médios do Fe e Co devem variar com a composição. De acordo com este modelo, podemos fazer uma representação esquemática (Figura 3.8) da banda d.

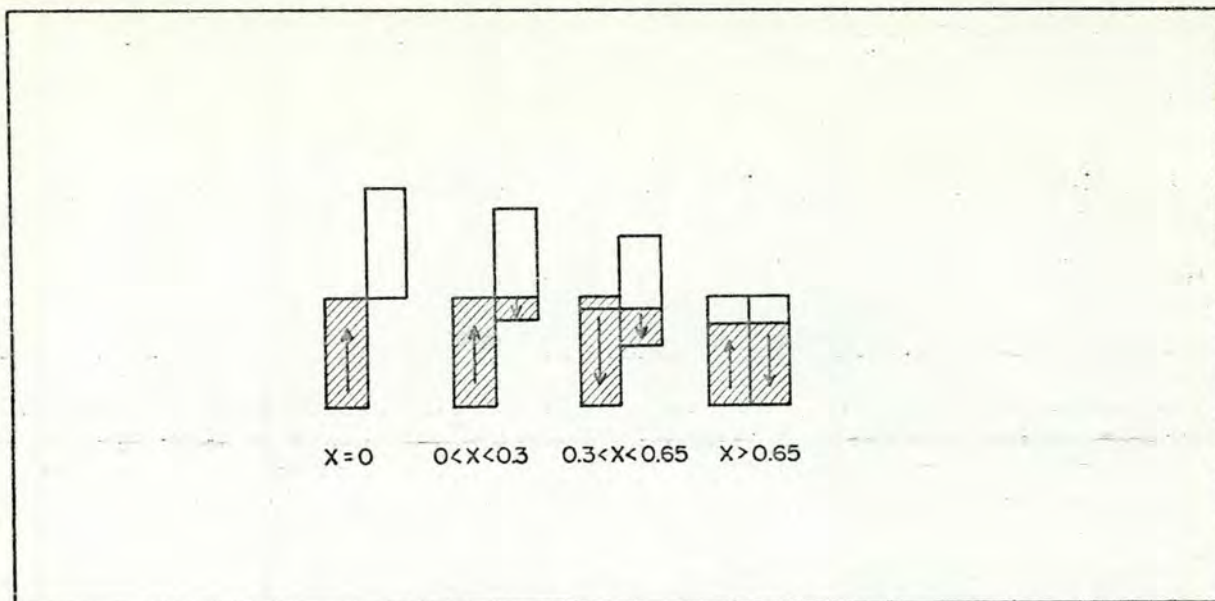


FIGURA 3.9 - Diagrama esquemático da banda em $Zr(Fe_{1-x}Co_x)_2$.

Se a diferença de energia entre as duas sub-bandas, tal que só temos uma delas populada, a troca de um átomo de Fe por Co faz o momento magnético decrescer na razão de $1\mu_B$. Esta é exatamente a situação que corresponde a compostos com $x < 0.3$, onde se nota uma dependência linear com a composição. Se a diferença de energia é menor e ambas as sub-bandas são parcialmente ocupadas, o momento é menor do que o valor médio do Fe = $1.62\mu_B$ e Co = $0.62\mu_B$. Nos compostos com $x > 0.65$ predomina a interação elétron-fonon e não é induzido momento.

Consideraremos agora o intermetálico $HfFe_2$. Este composto apresenta a particular possibilidade de observarmos interações hiperfinas em ambos os sítios A e B. Nos sítios A por PAC na cascata do ^{181}Ta e nos sítios B por espectroscopia Mössbauer nos núcleos de ^{57}Fe . Usualmente, o $HfFe_2$ é citado como tendo estrutura C15, embora existam referências para as estruturas C14 e C36. Resultados obtidos por raios-X, magnetometria, medidas de PAC e efeito Mössbauer (LIVI, 1976) mostram claramente que a fase cúbica do $HfFe_2$ não é estável, coexistindo com se

gregações de fase hexagonal. A quantidade de segregação depende do procedimento de preparação da amostra. As medidas de PAC a temperaturas acima do ponto Curie apresentaram uma interação quadrupolar elétrica com distribuição lorentziana em torno da frequência zero. Estas interações são esperadas quando em presença de impurezas de carga. Para baixas concentrações de impurezas a função distribuição de frequência deve ser parcialmente discreta (primeiros vizinhos) e parcialmente contínua. No modelo de ajuste usou-se uma distribuição contínua como boa aproximação. Abaixo de T_c as interações são magnéticas com distribuição simétrica de frequências em torno do valor central. Foi admitido que a fonte da distribuição simétrica de frequências é a mesma observada acima de T_c , atuando como perturbação à interação magnética.

As medidas por efeito Mössbauer à temperatura ambiente mostram um espectro similar ao $ZrFe_2$. Neste intermetálico de estrutura C15 existem 2 sítios não equivalentes para o Fe, conforme foi descrito no item 3.1. A razão de população é de 1:3 e devemos esperar a superposição de dois espectros magnéticos superpostos de seis linhas de ressonância cada um (WERTHEIM, 1962), com razão de intensidades relativas de 1:3. Os resultados observados são consistentes com esta previsão na amostra com baixa concentração de fase hexagonal e com razão inferior (1:1.75) em outra amostra, levando a interpretar esta diferença entre razões como devida a diferentes concentrações das fases C14 e C15 em cada amostra. Na Tabela 3.2 estão sumariados os valores de campos hiperfinos nos sítios de Hf obtidos para o $HfFe_2$.

TEMP. (°C)	FASE CÚBICA	FASE HEXAGONAL
20	130 ± 4	85 ± 5
123	120 ± 5	80 ± 5
187	116 ± 5	85 ± 5
252	86 ± 5	68 ± 5

TABELA 3.2 - Valores de campo hiperfino no sítio de Hf para o composto HfFe₂.

V. TRABALHO EXPERIMENTAL

V.1 Preparação da Amostra, Análise de Raios-X e Medida de Magnetização

A obtenção de $ZrFe_2$ apresenta dificuldades devido ao seu alto ponto de fusão ($\sim 1800^\circ C$) e à sua reatividade com os materiais normalmente utilizados como cadinho (SiO_2 , Al_2O_3). A amostra utilizada neste trabalho foi obtida por fusão em forno de arco com atmosfera de argônio, após uma pré-fusão em forno de indução. Os componentes utilizados foram metais de alta pureza (4N), sendo a estequiometria inicial controlada dentro de 0.02%. Após as fusões, a perda de massa foi da ordem de 0.1%. O recozimento da amostra foi feito em vácuo, a $1100^\circ C$ após lavagens com argônio. Análises por difratometria de raios-X confirmaram ser a estrutura cúbica $C15$ a única existente, com um parâmetro de rede $a = 7.0 \text{ \AA}$. Um indício de que o Hf está distribuído uniformemente é o fato de o pico (111) ter aparecido no difratograma com intensidade maior do que a prevista para o $ZrFe_2$ puro e sem alargamento de linha (Figura 4.1).

Na Figura 4.2 está a curva de magnetização à temperatura ambiente para a amostra recozida, que é a mesma dentro do erro experimental para a amostra não recozida. O valor de magnetização em saturação está apresentado na Figura 3.5 do item IV.3.

A ativação da amostra foi feita por bombardeamento de neutrons no reator do IEA de São Paulo, segundo a reação $^{180}_{Hf}(n, \gamma)^{181}_{Hf}$. A amostra utilizada, de aproximadamente 70 mg, foi irradiada durante 6 horas, tendo, ao fim deste período, uma atividade esperada de $25 \mu Ci$.

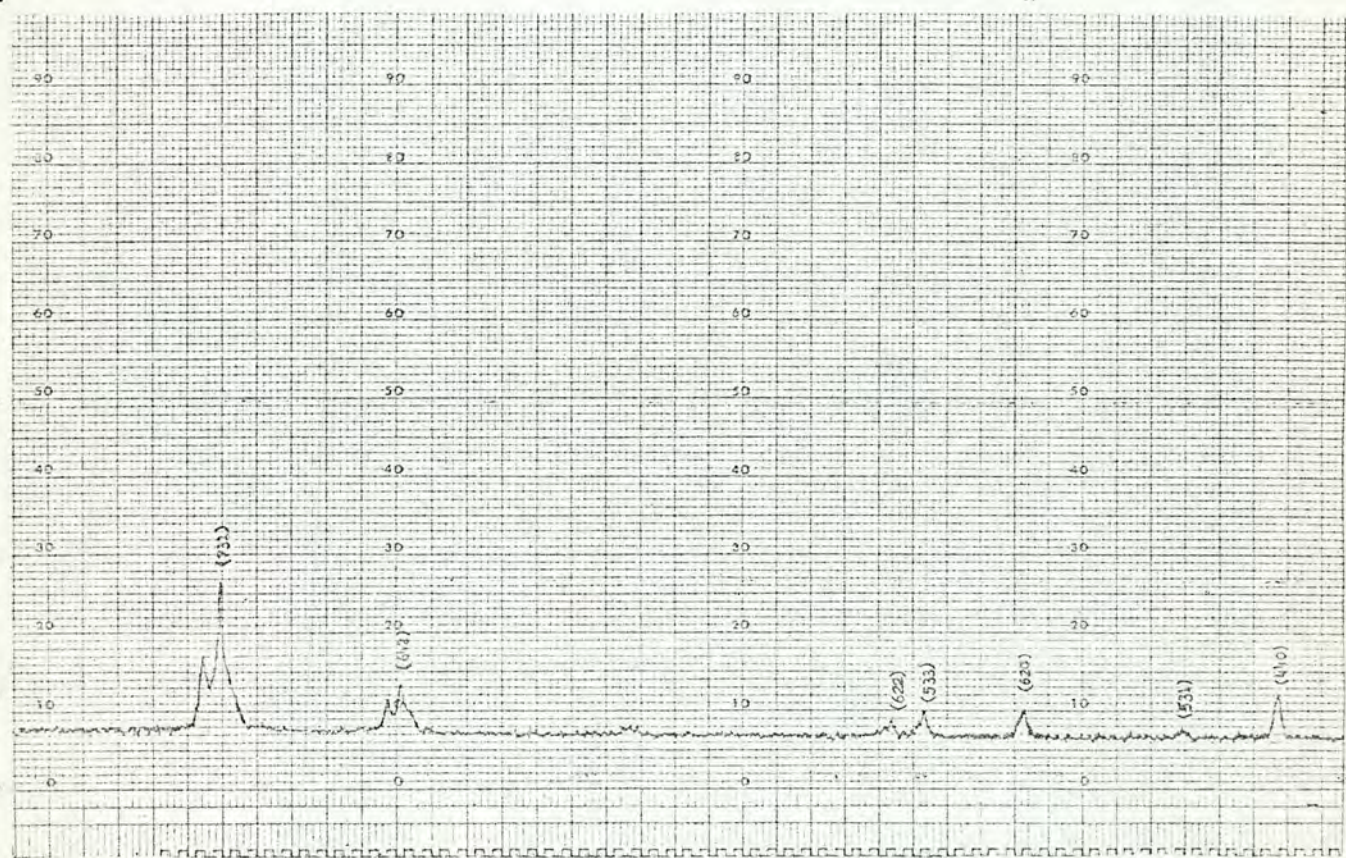
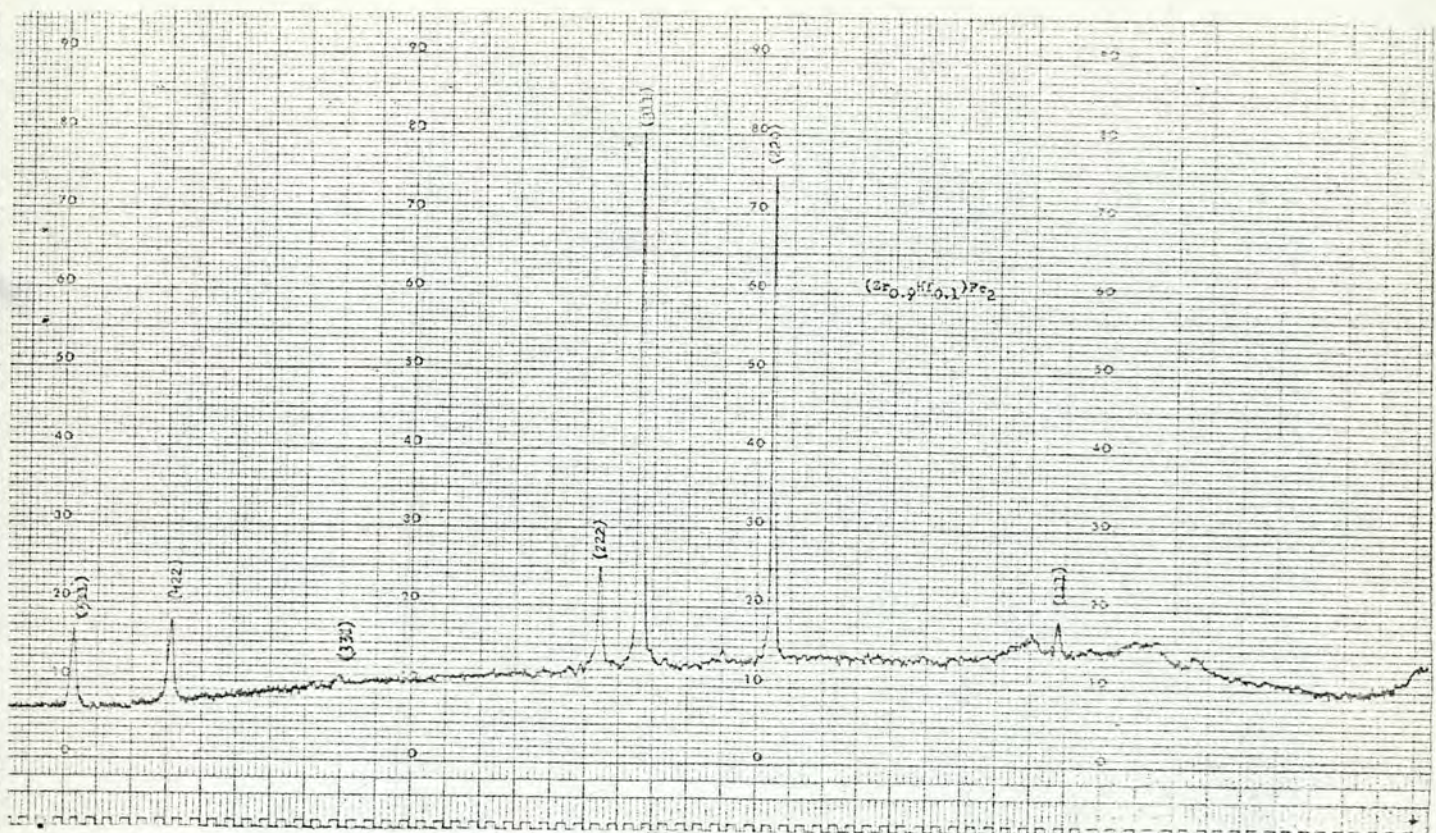


FIGURA 4.1 - Difratoograma obtido com radiação K_α (Co) para o $Zr_{0.9}Hf_{0.1}Fe_2$.

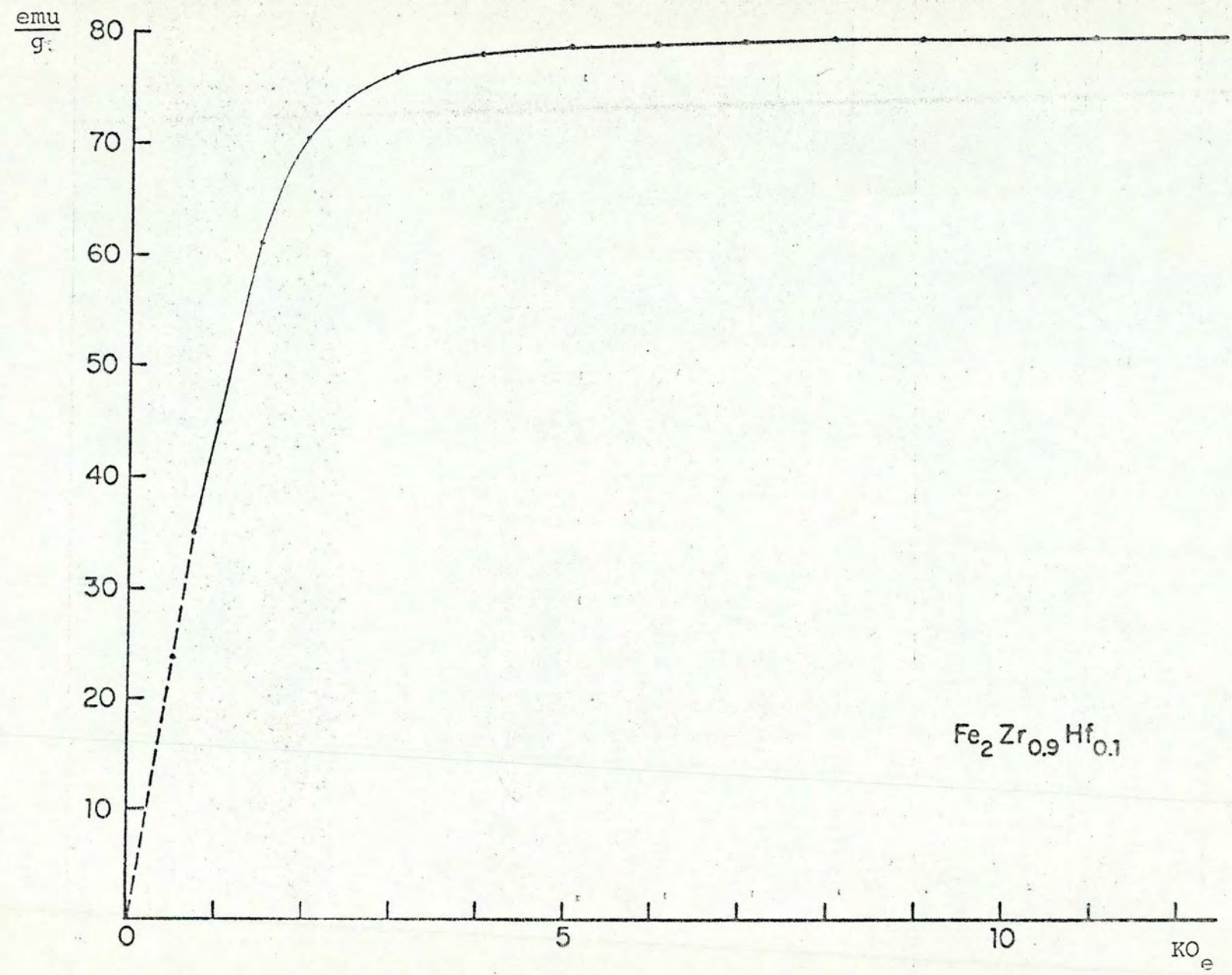


FIGURA 4.2 - Curva de magnetização à temperatura ambiente.

V.2 Medidas de Correlação Angular

V.2.1 Descrição do Procedimento de Medida

As medidas de CAP foram realizadas através do método diferencial citado no Capítulo II. A cascata utilizada é a 133-482 KeV do ^{181}Ta , populado pelo decaimento do ^{181}Hf . O esquema de desintegração correspondente pode ser visto na Figura 4.3. A meia vida do estado intermediário é igual a 10.6 ns, permitindo observar a evolução temporal da correlação durante 50ns.

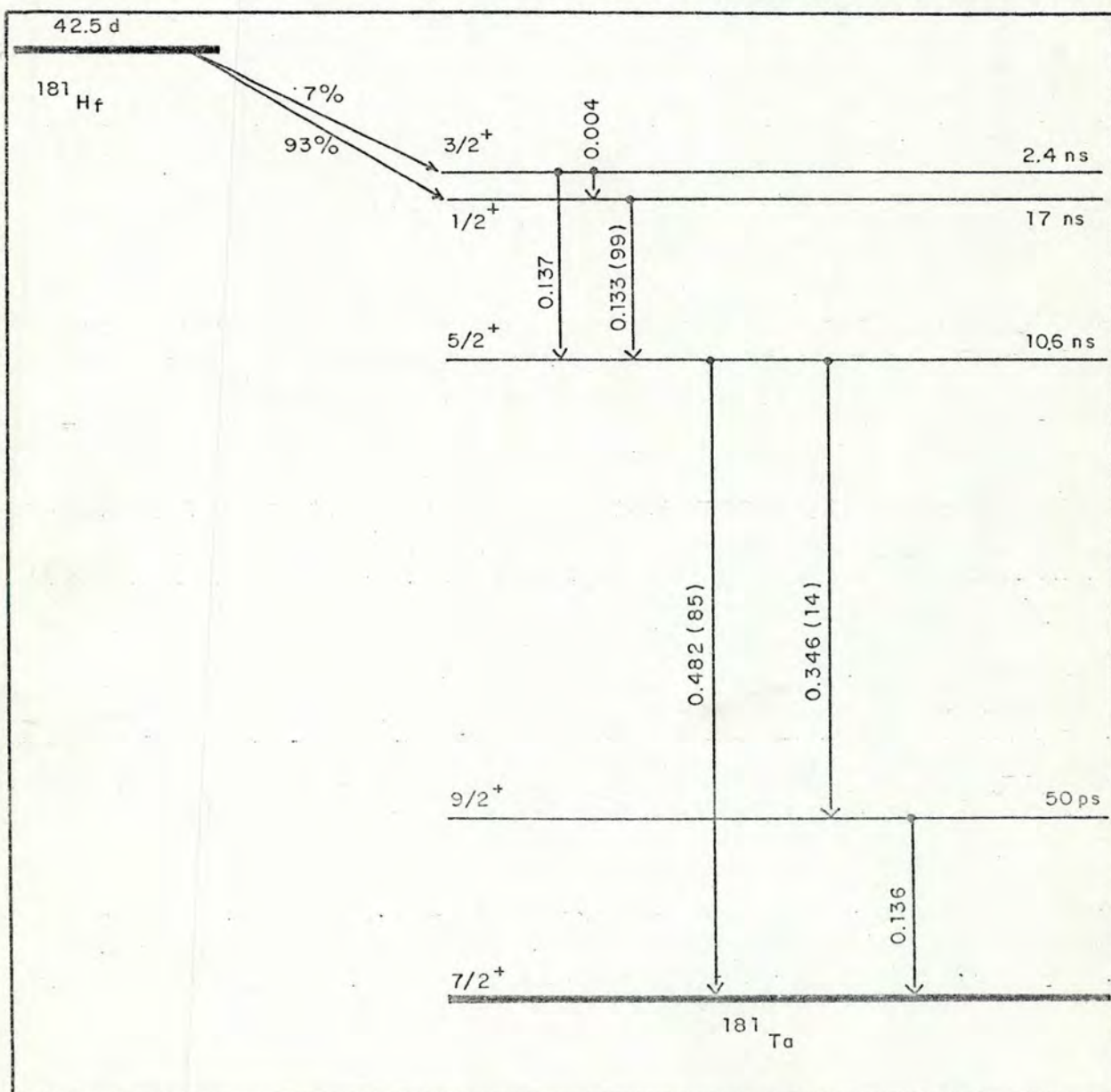


FIGURA 4.3 - Esquema de decaimento do ^{181}Hf .

Foi utilizado um equipamento diferencial, automatizado, com detetores de NaI de 1" x 2" e 3" x 3" respectivamente para os canais de baixa (133 KeV) e alta (482 KeV) energia com resolução em energia de 10% e 7% respectivamente. A resolução em tempo era da ordem de 2.5 ns. Um diagrama em bloco do equipamento usado em nossas medidas está apresentado na Figura 4.4.

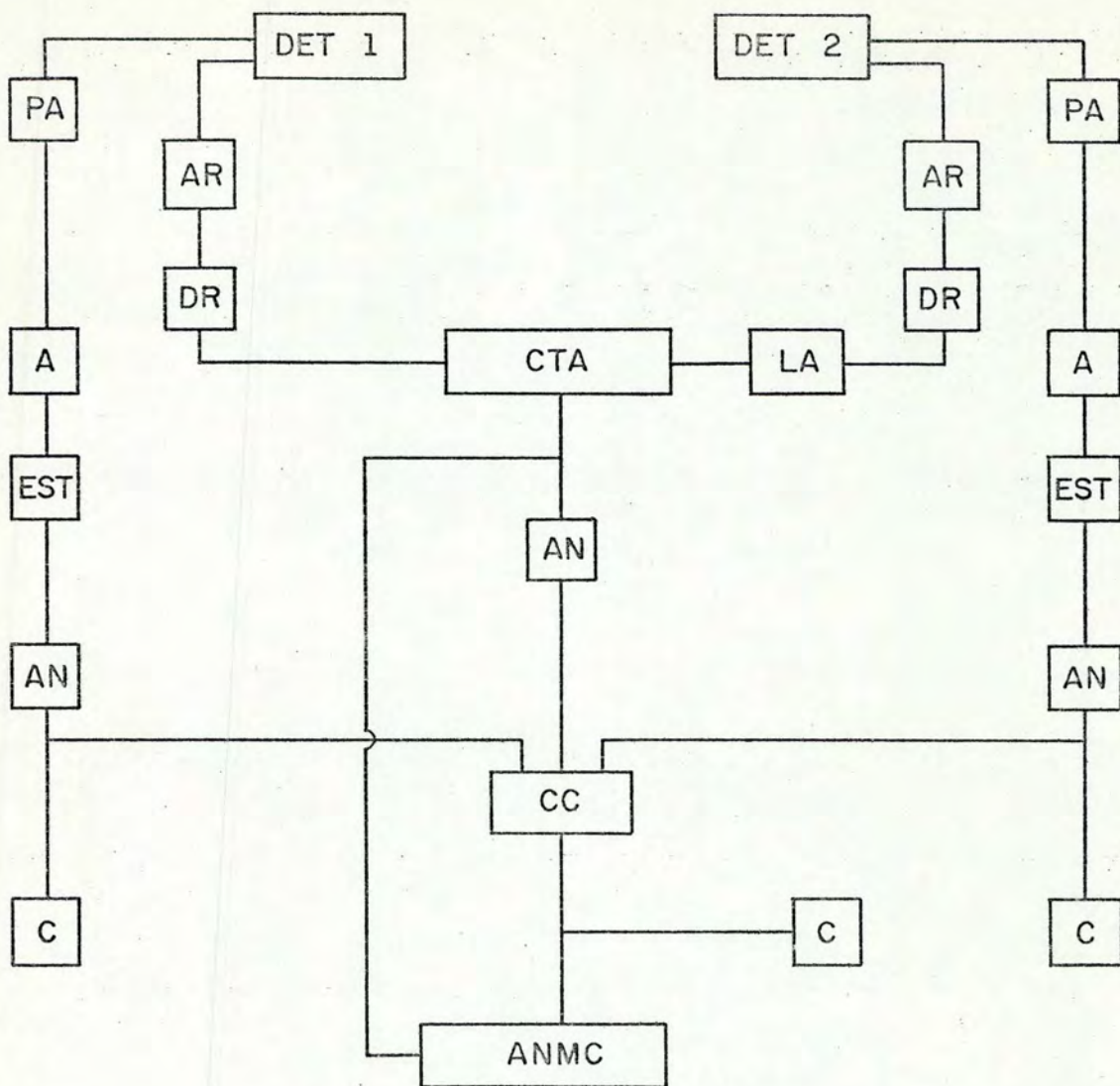
Os espectros em tempo a partir dos quais é obtida a função correlação angular eram acumulados nas secções de 256 canais cada uma, de um analisador multicanal. Cada ciclo completo compunha-se de medidas a 90° , 135° , 180° , 180° , 135° , 90° , com duração de 20 minutos em cada ângulo. Os dados acumulados, bem como os dados de contagens laterais, eram retirados a cada 24 horas sob forma de fitas de papel perfuradas. Estas fitas eram levadas a um computador para serem interpretadas através de um programa de redução de dados. O programa efetua correções de decentragens e de acidentais, fornecendo como saída a curva de $A_2G_2(t)$ com respectivos erros, sob a forma de fita perfurada, registro em gráfico e arquivo em disco magnético.

Através de uma análise das curvas de $A_2G_2(t)$ obtemos os valores de frequência de interação do momento magnético nuclear com o campo hiperfino que atua na região do núcleo. Essa análise foi feita através de um programa de ajuste de mínimos quadrados, que permite levar em conta as distribuições de frequência, bem como a resolução em tempo (finita) do equipamento, fazendo uma convolução analítica exata (ROGERS, 1975).

Para a medida em alta temperatura, a amostra foi colocada em uma câmara projetada com este fim (LIVI, 1974b). A estabilidade da temperatura foi melhor que 2°C .

As medidas com campo magnético polarizador externo foram feitas utilizando um pequeno eletroímã coaxial de baixo campo disperso.

As medidas sob pressão foram feitas em dispositivo desenvolvido por J.A.Jornada (JORNADA, 1973).



- A - Amplificador de impulsos
 AN - Analisador de amplitude de impulsos
 ANMC - Analisador multicanal
 AR - Amplificador rápido
 C - Contador de impulsos
 CL - Circuito de coincidências
 CTA - Conversor de tempo em amplitude tipo "Start-stop"
 DR - Discriminador rápido tipo LLT
 EST - Estabilizador de ganho
 LA - Linha de atraso
 PA - Pré-amplificador

FIGURA 4.4 - Diagrama em blocos do equipamento de medida.

V.2.2 Medidas à Temperatura Ambiente, Alta Temperatura, Campo Aplicado e Pressão Aplicada

A medida à temperatura ambiente fornecem resultados de alta estatística (300.000 contagens no pico de 90°). Da análise desta curva de $A_2G_2(t)$ (Figura 4.5) obteve-se o valor $\omega_L = 62.2 \cdot 10^6$ rad/s, que em conjunto com $g = 1.29$ resulta para $H_{HF} = 63 \text{ KO}_e$.

A determinação do sinal do campo hiperfino foi feita através da aplicação de campo polarizador externo. Quando uma amostra policristalina está submetida a um campo externo, podemos escrever o campo atuante em um núcleo como

$$H = H_{HF} + H_{\text{externo}} + \frac{4\pi}{3} M - D \cdot 4\pi M$$

onde

H_{HF} é o campo hiperfino, M é a magnetização macroscópica e D o fator de demagnetização. Pela aplicação de um campo externo pode-se, portanto, determinar o sinal do campo hiperfino, se pudermos observar as variações no campo total atuante no núcleo.

Nas Figuras 4.6 e 4.7 temos a curva de $A_2G_2(t)$ para o campo aplicado. Observa-se uma redução do valor do campo, ou seja, o campo hiperfino é negativo, se considerarmos o campo externo positivo. Duas formas de ajuste foram tentadas: primeiramente (Figura 4.6) considerou-se uma só frequência (2ω) e o resultado não foi satisfatório. Considerando-se a frequência 2ω mais a fundamental ω (Figura 4.7), temos um ajuste melhor. A interpretação dada é a de que o campo externo do eletroímã não sa

turou completamente a amostra, existindo, portanto, contribuição de um espectro cristalino.

A medida acima do ponto Curie foi feita com o propósito de verificar a existência de interações quadrupolares elétricas, que pudessem explicar a distribuição de ω na fase ferromagnética. Efetivamente, como pode ser visto na Figura 4.8, existe uma distribuição de frequência quadrupolares. Uma análise detalhada dos decaimentos das duas curvas ($A_2G_2(t)$) poderia mostrar se a distribuição de frequência magnética é devida somente à perturbação quadrupolar, ou se existem outras perturbações a considerar.

A medida de CAP sob pressão (Figura 4.9) indicou um aumento do campo hiperfino da ordem de 15% a 30 KBar.

20
 $-A_2 G_2(t)$

TEMP. AMB.



FIGURA 4.5 - Medida de CAP à temperatura ambiente.

$-A_2G_2(t)$

TEMP. AMB. - CAMPO EXTERNO

10 ns

CANAL →

50

100

150

FIGURA 4.6 - Medida de CAP com campo externo (19 ajuste).

$-A_2G_2(t)$

TEMP. AMB. - CAMPO EXTERNO

10 ns

50

100

150

CANAL →

FIGURA 4.7 - Medida de CAP com campo externo (29 ajuste).

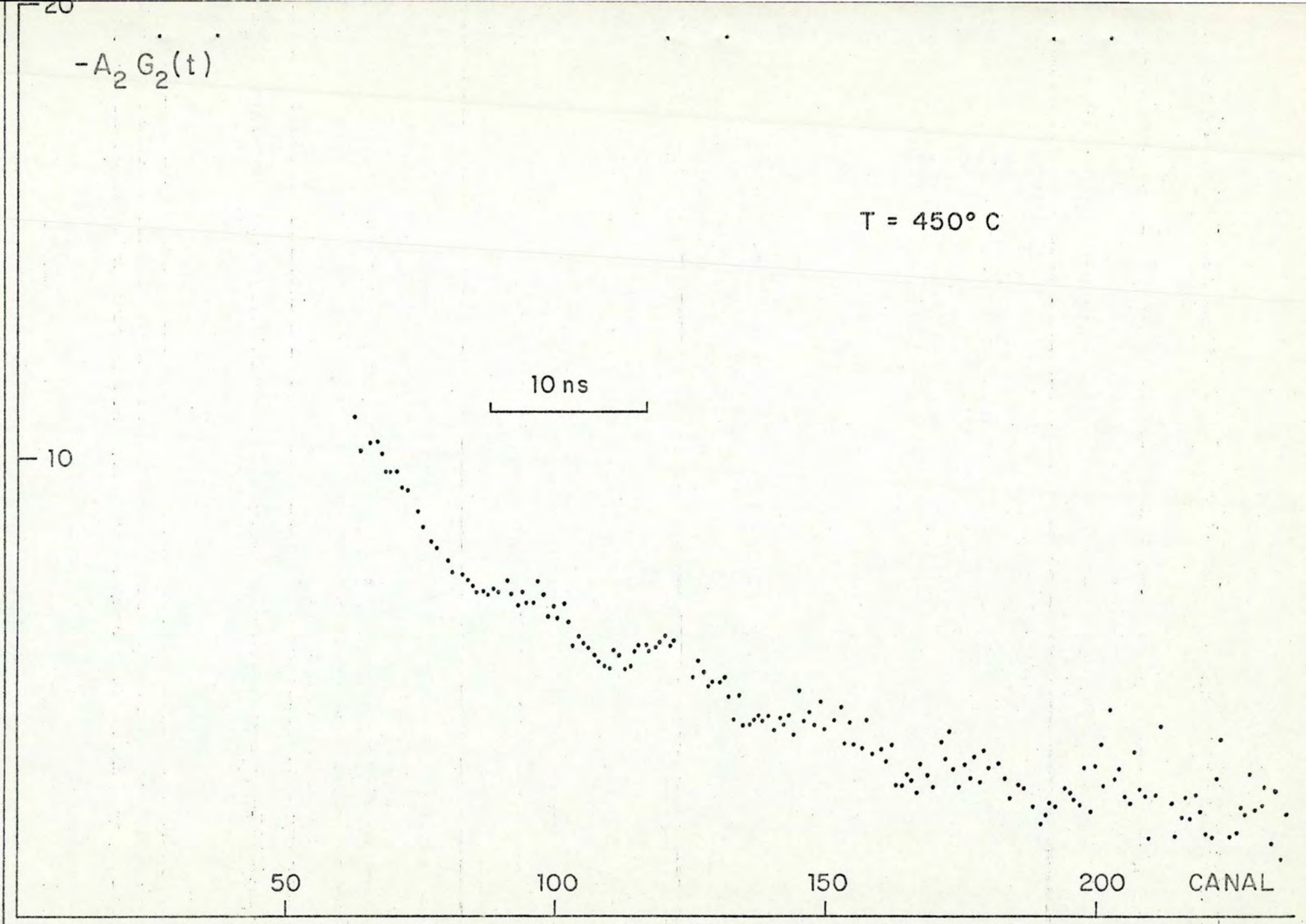


FIGURA 4.8 - Medida de CAP à alta temperatura.

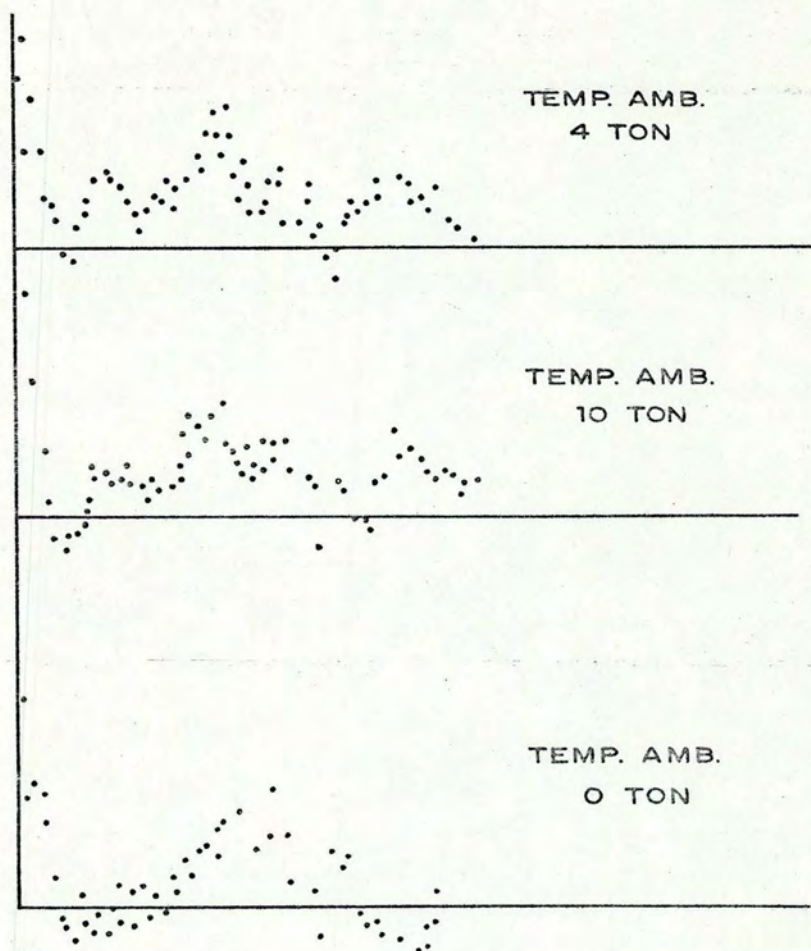


FIGURA 4.9 - Medida de CAP com pressão aplicada.

V.3 Resumo dos Resultados

Na Tabela 4.1 estão resumidos alguns resultados de campos hiperfinos e momentos magnéticos para os compostos $ZrFe_2$, $HfFe_2$ e $Zr_{0.9}Hf_{0.1}Fe_2$. Os valores de campos hiperfinos nos sítios de Fe foram obtidos por espectroscopia Mössbauer, enquanto que nos sítios de Hf por CAP. O campo para o Zr em $ZrFe_2$ foi obtido por NMR. A variação positiva do campo hiperfino com a pressão para $ZrFe_2$ também foi obtida por NMR, enquanto o nosso resultado para $Zr_{0.9}Hf_{0.1}Fe_2$ foi através de CAP sob pressão.

TABELA 4.1

H_{ch} no sítio B (KO_e)	COMPOSTO	SÍTIO I (= $70^{\circ}32'$)	SÍTIO II (= 0°)	TEMP ($^{\circ}K$)	REFERÊNCIA
	ZrFe ₂	-223	-206	4.2	(WERTHEIM, 1964)
		-204 ± 4	-186 ± 4	300	(SWARTZENDRUBER, 1968)
	HfFe ₂	-179 ± 2	-173 ± 3	300	(LIVI, 1976)

H_{ch} no sítio A (KO_e)	COMPOSTO	TEMP ($^{\circ}K$)	REFERÊNCIA
	HfFe ₂	-130 ± 4	300 (LIVI, 1976)
	(Hf,Zr)Fe ₂	-63 ± 1	300 (ESTE TRABALHO)
	ZrFe ₂	125	4.2 (BETSUYAKU, 1964)

$H_{ch} = H_{ch}$ (Pressão)	COMPOSTO	REFERÊNCIA
	ZrFe ₂ $\frac{\partial H_{HF}}{\partial P} > 0$	(WEISMANN, 1969)
	(Hf,Zr)Fe ₂ $\frac{H_{HF}(30 \text{ KBar})}{H_{HF}(0 \text{ KBar})} = 1.15$	(ESTE TRABALHO)

CAMPOS HIPERFINOS (H_{ch}) EM INTERMETÁLICOS AB₂

Momentos magnéticos μ_B /at Fe	COMPOSTO	REFERÊNCIA
	HfFe ₂	1.35 (LIVI, 1976)
	(Hf,Zr)Fe ₂	1.51 (ESTE TRABALHO)
	ZrFe ₂	1.57 (PIEGGER, 1963)

MAGNETIZAÇÃO EM INTERMETÁLICOS AB₂

VI. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A técnica de CAP tem a característica de, quando aplicada a problemas de estado sólido, permitir a observação de campos hiperfinos locais. Além disso, admite o emprego de baixas concentrações dos elementos de prova que nos dão a informação, de modo a não mudar a estrutura cristalina, bem como não alterar sensivelmente as propriedades observadas por outras técnicas que não são microscópicas.

O nosso estudo foi iniciado em parte nessa premissa, quando se pensou na substituição de alguns átomos de Zr do intermetálico $ZrFe_2$ por átomos de Hf, obtendo com isso resultados locais sobre o campo hiperfino nos sítios de Zr. A solubilidade do Hf em Zr é total e a nossa hipótese inicial de troca substitucional foi confirmada pelas medidas de raios-X, conforme citado no Capítulo anterior. Esta indicação de troca substitucional também aparece em compostos do tipo $(Zr_{1-x}Hf_x)Zn_2$ (OGAWA, 1968).

Como se observa da Tabela 4.1, o campo hiperfino nos sítios do Fe nestes intermetálicos (AFe_2) depende muito pouco do elemento A. Uma constância de deslocamentos isoméricos também é observada nos compostos intermetálicos e ligas de Fe com metais do grupo 3d (WERTHEIM, 1964), como também na série $(Zr_xNb_{1-x})Fe_2$ (TANAKA, 1968). Esta relativa independência do campo hiperfino e do deslocamento isomérico permite considerar que os átomos de Fe têm uma configuração semelhante e, consequentemente, admitir que as origens dos campos hiperfinos nos

intermetálicos são as mesmas que nas ligas de Fe.

Uma abordagem semi quantitativa dos nossos resultados pode ser feita usando o modelo sugerido por Gomes e Guimarães (GOMES, 1974). Dentro deste modelo o campo hiperfino do Fe é considerado como devido à polarização do caroço induzido pelos elétrons d (esta contribuição foi denominada H_C na expressão para campo hiperfino apresentada na página 15 do Capítulo III). Dado que a magnetização s (m^s) é antiparalela à magnetização d (m^d), as duas contribuições para o campo hiperfino nos átomos de Fe, têm o mesmo sinal.

Denominando a soma destas duas contribuições de campo hiperfino efetivo (H_{Ch}^{Fe}), podemos escrever

$$H_{Ch}^{Fe} = -A^{Fe}(Z) m^s - k_{ML} m^d$$

onde

$A(Z)$ = constante de acoplamento hiperfino, expressa em MO_e / elétron s

k_{ML} = constante de acoplamento do momento local

k_{ML} é igual a $50 KO_e/\mu_B$, $400 KO_e/\mu_B$ e $1000 KO_e/\mu_B$ para as três séries de transição respectivamente (CAMPBELL, 1969).

Dentro do modelo, a magnetização m^s é escrita como $m^s = \alpha m^d$. Considerando $A^{Fe}(Z) = 1.78 MO_e/\text{elétron s}$, temos

$$H_{Ch}^{Fe} = - 1.78 \alpha m^d - 50 m^d$$

Primeiramente, vamos considerar o composto $HfFe_2$. Da Tabela 4.1 observamos que $H_{Ch}^{Fe} = - 179 KO_e$ e $m = 1.35 \mu_B/\text{átomo B}$. Isto le-

va a $\alpha = 0.046$. O campo, nos sítios do Hf, por sua vez, é expresso por

$$H_{Ch}^{Hf} = - A^{Hf}(Z)m^s = - A^{Hf}(Z) am^d$$

ou seja, que o campo é devido somente aos elétrons s. Dentro do modelo, esta suposição é baseada no argumento de que, devido à diferença de energia entre estados 5d do Hf e 3d do Fe, os elétrons d estão localizados nos sítios de Fe. Este modelo explica razoavelmente os parâmetros hiperfinos para outras fases de Laves, como, por exemplo, para o $GdFe_2$ (GOMES, 1974). Então, utilizando o valor experimental $H_{Ch}^{Hf} = -135 \text{ KO}_e$ e o valor $\alpha=0.046$ obtido acima, tiramos $A^{Hf}(Z) = 2.17 \text{ MOe/e.s.}$ Este valor para a constante de acoplamento para o Hf difere dos valores até agora sugeridos (CAMPBELL, 1969), (SHIRLEY, 1965). No entanto, deve ser notado que estes valores foram obtidos através de extrapolações sem estimativas de confiabilidade, supondo a existência de somente um elétron de condução s por átomo. O valor exato do número de elétrons deve ser obtido através de cálculos detalhados de estrutura de banda, inexistentes até o momento. Resolvemos então manter o nosso valor obtido de $A^{Hf}(Z)$ e ver se com ele ajustamos de modo coerente nossos demais resultados experimentais.

A verificação imediata pode ser feita utilizando os valores experimentais do composto $ZrFe_2$ ($H_{Ch}^{Fe} = -200 \text{ KO}_e$ e $m = 1.57 \mu_B/\text{átomo B}$) (Tabela 4.1).

Da expressão para o H_{Ch}^{Fe} apresentada acima, obtemos $A^{Fe}(Z) = 1.7 \text{ MOe/e.s.}$ em concordância com o valor tabulado de

1.78 MOe/e.s utilizado como dado inicial, mostrando assim uma consistência para os valores de α , m e H_{Ch} considerados.

O campo nos sítios de Zr (em $ZrFe_2$), por sua vez, pode ser entendido da seguinte maneira. Supondo inicialmente que não existam elétrons d nos sítios de Zr, ou seja, que $ZrFe_2$ fosse análogo a $HfFe_2$, teríamos para o campo hiperfino que vamos denominar de $H_{Ch}^{Zr}(s)$

$$H_{Ch}^{Zr}(s) = - A^{Zr}(Z) \alpha m^d$$

Adotando $A^{Zr}(Z) = 0.7 MOe/e.s$ de modo a manter o mesmo valor relativo entre as constantes de acoplamento tabuladas por Campbell, obtemos $H_{Ch}^{Zr}(s) = -52 KO_e$. Este campo seria, portanto, devido somente à magnetização m^s ($m^s = \alpha m^d$) devida aos elétrons $3d$ do Fe. No entanto, a analogia entre $HfFe_2$ e $ZrFe_2$ não é completamente válida, uma vez que a diferença de energia entre estados $3d$ (Fe) e $4d$ (Zr) é menor do que a diferença de energia entre estados $3d$ e $5d$ no $HfFe_2$. É razoável, então, esperar que exista uma magnetização m^d devida aos elétrons d nos sítios de Zr.

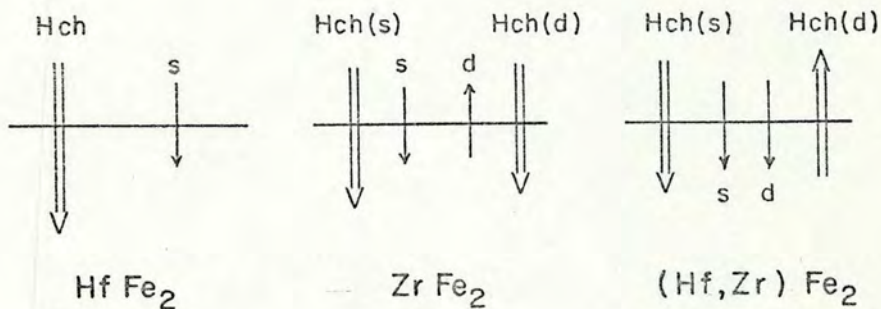
Utilizando o valor $-100 KO_e$ para o H_{Ch} (efetivo) do Zr em $ZrFe_2$ tirado de extrapolação do valor $-125 KO_e$ (Tabela 4.1) a $4^{\circ}K$, ficamos, então, para $H_{Ch}^{Zr}(d)$ com o valor $-48 KO_e$, ou seja

$$H_{Ch}^{Zr}(d) = H_{Ch}^{Zr}(\text{efetivo}) - H_{Ch}^{Zr}(s) = -48 KO_e = -x k_{ML} m^d$$

onde x , portanto, seria a contribuição à magnetização d dos elê

trons d localizados nos sítios de Zr. Calculando, obtemos $x = 0.076$, que resulta uma magnetização igual a $0.12\mu_B/\text{átomo A}$.

Agora, considerados os dois compostos terminais, poderíamos pensar na substituição de átomos de Zr por Hf. Se esta substituição não alterar a banda, tendo que o nosso composto ($\text{Zr}_{0.9}\text{Hf}_{0.1}\text{Fe}_2$) estaria no limite de validade desta suposição, obteríamos o seguinte esquema



ou seja, a introdução de Hf significaria uma magnetização d na mesma direção da magnetização s , e como o campo devido a d tem sinal oposto, o campo efetivo para os sítios A (Zr substituído por Hf) seria menor.

Calculando então o campo devido somente à magnetização s neste composto, usando os valores da Tabela 4.1, teremos

$$H_{\text{Ch}}^{\text{Hf}}(s) = -A^{\text{Hf}}(Z) m^s = -150 \text{ KO}_e$$

A contribuição positiva devido a d seria, então

$$-H_{\text{Ch}}^{\text{Hf}}(\text{efetivo}) = -H_{\text{Ch}}^{\text{Hf}}(s) + H_{\text{Ch}}^{\text{Hf}}(d)$$

Como $H_{Ch}(\text{efetivo}) = -63KO_e$, obtemos $H_{Ch}^{Hf}(d) = 87 KO_e$.

Este valor resulta para $m^d = 0.087\mu_B/\text{átomo A}$, menor, portanto, do que no composto puro $ZrFe_2$ ($m^d = 0.12\mu_B/\text{átomo A}$) como seria razoável admitir, dada a existência de átomos de Hf.

A tentativa de usar os valores de $A(Z)$ tabelados por Campbell, leva a valores de campos hiperfinos calculados consideravelmente diferentes dos valores experimentais.

Um modelo alternativo para interpretação dos resultados de campos hiperfinos em ligas de Fe é sugerido por Stearns (STEARNS, 1976). Neste modelo, os elétrons d podem passar facilmente entre celas atômicas adjacentes, porém nestas celas mantêm o caráter atômico elementar.

Em uma série de metal de transição o número de elétrons d itinerantes diminui com o aumento do número atômico Z . Entretanto, mesmo no final da série haveria alguns elétrons d itinerantes (da ordem de 5% do total de elétrons d).

Uma interação de troca entre elétrons d itinerantes e localizados é que seria responsável pelas variações observadas dos momentos magnéticos e campos hiperfinos.

Não nos foi possível fazer uma apreciação quantitativa dentro deste modelo, uma vez que a expressão apresentada para campos hiperfinos envolve parâmetros relativos a perturbações de momentos nos átomos de Fe, devido a outros elementos que se encontram nas camadas vizinhas. Para átomos de Zr e Hf não estão determinadas estas perturbações e, portanto, não é viável qualquer análise quantitativa.

O presente trabalho já está sendo estendido den-

tro da série $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$ para vários valores de x . A concentração $x = 0.1$ é entendida como limite de validade de modelos de banda comum entre eles o adotado em nossa análise.

Dos resultados de compostos com $x < 0.1$ esperamos testar tais modelos, e de compostos com $x > 0.1$ obter evidências que possam sugerir outros modelos para a interpretação do comportamento magnético e sua dependência com a estabilidade estrutural.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BETSUYAKU, H. & KOMURA, S. 1964 J. Phys. Soc. Japan 19, 1262.
- BROUHA, M. & BUSCHOW, K.H.J. 1973 J. Appl. Phys., 44 1813.
- BOWDEN, G.J.; BUNBURY, D.S.T.; GUIMARÃES, A.P. 1968 J. Appl. Phys., 39 1323.
- BUSCHOW, K.H.J. 1975 J. Less-Com. Metals, 43 55
- CAMPBELL, I.A. 1969 J. Phys. C: Solid St. Phys. 2 1338.
- DeBENEDETTI, S.; BARROS, F.S.; HOY, G.R. 1966 Ann. Rev. Nucl. Sci., 16 31.
- DUFF, K.J. & DAS, T.P. 1971 Phys. Rev., B3 2294.
- FRAUENFELDER, H. & STEFFEN, R.M. 1965 Alpha, beta and gamma-ray spectroscopy. Amsterdam, North-Holland.
- GOMES, A.A. & GUIMARÃES, A.P. 1974 J. Phys. F: Metal Phys. 4 1454.
- HAYDOCK, R. & JOHANNES, R.L. 1975 J. Phys. F: Metal Phys. 5 2055.
- JACCARINO, V. 1961 J. Appl. Phys., 32 1025.
- JORNADA, J.A.H. 1973 Efeito de altas pressões sobre a interação quadripolar elétrica no háfnio. Porto Alegre, Instituto de Física UFRGS (Dissertação de mestrado).
- KANEMATSU, K. 1969 J. Phys. Soc. Japan 27 849.
- KANEMATSU, K. & FUJITA, Y. 1970 J. Phys. Soc. Japan 29 864.
- KANEMATSU, K. 1971 J. Phys. Soc. Japan 31 1355.
- KASUYA, T. 1965 Prog. Theor. Phys. 10 45.
- KITTEL, C. 1968 Solid state physics. New York, Academic Press v.3 p.1.
- LAVES, F. & WITTE, H. 1936 Mettalwirtschaft 15 840.
- LIVI, F.P. 1974a Estudo experimental de interações magnéticas em soluções sólidas diluídas e em compostos intermetálicos. Porto Alegre, Instituto de Física UFRGS (Tese de doutorado).

- LIVI, F.P. 1974b Uma câmara de alta temperatura para medidas de CAP (não publicado).
- LIVI, F.P.; ROGERS, J.D.; VICCARO, P.J. 1976 Phys. Stat. Sol. (a) 37 133.
- LIVI, F.P. 1977 Solid St. Commun. 22 107.
- NAKAMICHI, T. 1968 J. Phys. Soc. Japan 25 1189.
- OGAWA, S. 1968 J. Phys. Soc. Japan 25 109.
- PIEGGER, E. & CRAIG, R.S. 1963 J. Chem. Phys. 39 137.
- PIERCE, A.R. & TAYLOR, K.N.R. 1968a J. Appl. Phys. 39 1096.
- PIERCE, A.R. & TAYLOR, K.N.R. 1968b J. Phys. C: Solid St. Phys. 1 1112.
- ROGERS, J.D. & VASQUEZ, A. 1975 Nucl. Instr. Meth. 130 539.
- RUDERMAN, M.A. & KITTEL, C. 1954 Phys. Rev. 96 99.
- SHIRLEY, D.A. & WESTENBARGER, G.A. 1965 Phys. Rev. 138 A170.
- SLANICKA, M.I.; TAYLOR, N.R.; PRIMAVESI, G.J. 1971 J. Phys. F: Metal Phys. 1 679.
- STEARNS, M.B. 1976 Phys. Rev. B13 1183.
- SWARTZENDRUBER, L.J. & BENNETT, L.H. 1968 J. Appl. Phys. 39 1323.
- TANAKA, M.; IIO, N.; TOKORO, T.; KANEMATSU, K. 1968 J. Phys. Soc. Japan 25 1541.
- TAYLOR, K.N.R. 1971 Adv. Phys. 20 551.
- VAN VUCHT, J.H.N. 1976 Philips Tech. Rev. 36 136.
- VAN DER WOUDE, F. & SAWATZKY, G.A. 1974 Phys. Reports 12C 337.
- WALLACE, W.E. 1964 J. Chem. Phys. 41 3857.
- WATSON, R.E. & FREEMAN, A.J. 1961 Phys. Rev. 123 2027.
- WEISMAN, I.D.; SWARTZENDRUBER, L.J.; BENNETT, L.H. 1969 Phys. Rev. 177 465.
- WERTHEIM, G.K.; JACCARINO, V.; WERNICK, J.H. 1964 Phys. Rev. 135 A151.
- WERTHEIM, G.K. & WERNICK, J.H. 1962 Phys. Rev. 125 1937.
- YOSIDA, K. 1957 Phys. Rev. 106 803.