

*SERGIO IVAN DE ARAUJO*

ESTUDO DOS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS PSEUDO-BINÁRIOS

$Gd(Al_xFe_{1-x})_2$  ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Tese de

MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, 04 de Setembro de 1980

- a Nazareth, Carlos Eduardo e Alexandre
- a meus pais

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Alberto Passos Guimarães Filho, por seu total apoio e estímulo como Orientador e ainda pelos úteis conselhos na ordenação e apresentação desse trabalho.

- À Profa. Elisa B. Saitovitch, pelos primeiros conhecimentos ministrados da Técnica do Efeito Mössbauer e por seu constante incentivo na realização desse trabalho.

- Ao Prof. Augusto Batista, do I.E.N., pelas análises de Raios-X das amostras.

- Às colegas de laboratório, Rosa B. Scorzelli e Isabel Azevedo, pelo apoio e colaboração prestados.

Agradeço ainda a:

- Henrique Duarte, pela sua dedicação constante no laboratório, principalmente no sistema de baixas temperaturas.

- Luiz Reis e todo o G.P.D., pela eficiente assistência nos trabalhos com o computador.

- Eduardo Styzei, pelo trabalho de encapsulamento das amostras.

- Helena de Souza Ferreira, pelo eficiente trabalho de datilografia.

Gostaria, também, de estender meu agradecimento a todos aqueles com quem pude aprender e que, de alguma forma, colaboraram na realização desse trabalho.

## SUMÁRIO

|  | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| AGRADECIMENTOS .....   | iii         |
| RESUMO .....   | iv          |
| LISTA DE FIGURAS .....   | vi          |
| <br>   |             |
| <u>INTRODUÇÃO</u> .....  | 1           |
| <u>CAPÍTULO 1</u> - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER .....                             | 4           |
| 1.1 - RESSONÂNCIA FLUORESCENTE E EFEITO MÖSSBAUER .....                        | 4           |
| 1.2 - INTERAÇÕES HIPERFINAS .....  | 7           |
| 1.2.1 - Deslocamento Isomérico .....   | 10          |
| 1.2.2 - Interação Quadrupolar .....  | 15          |
| 1.2.3 - Interação Magnética .....  | 22          |
| <br>   |             |
| <u>CAPÍTULO 2</u> - COMPOSTOS INTERMETÁLICOS .....                             | 30          |
| 2.1 - METAIS E LIGAS .....   | 30          |
| 2.2 - AS FASES DE LAVES .....  | 32          |
| 2.3 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS .....  | 38          |
| 2.3.1 - Propriedades Magnéticas dos Compostos Pseudo-Bi<br>nários .....        | 42          |
| 2.4 - INTERAÇÕES HIPERFINAS .....  | 44          |
| <br>   |             |
| <u>CAPÍTULO 3</u> - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....                            | 50          |
| 3.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS .....   | 50          |
| 3.2 - INSTRUMENTAÇÃO MÖSSBAUER .....   | 53          |
| 3.3 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....  | 56          |
| 3.4 - DETERMINAÇÃO DAS ESTRUTURAS .....  | 57          |
| 3.5 - TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS .....                                 | 58          |
| <br>   |             |
| <u>CAPÍTULO 4</u> - RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....                             | 64          |
| 4.1 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS .....  | 64          |
| 4.2 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....   | 73          |
| 4.2.1 - Direções de Magnetização e Interações Hiperfi-<br>nas Magnéticas ..... | 73          |
| 4.2.2 - Deslocamentos Isoméricos e Interações Quadrupo-<br>lares .....         | 78          |
| <br>   |             |
| <u>CONCLUSÃO</u> .....   | 81          |
| <u>BIBLIOGRAFIA</u> .....  | 83          |

LISTA DE FIGURAS

| <u>Fig.</u>  | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| 1.2.1.1 - Deslocamento isomérico .....   | 14          |
| 1.2.2.1 - Coordenadas retangulares do ponto p .....  | 16          |
| 1.2.2.2 - Interação quadrupolar dos níveis do $^{57}\text{Fe}$ .....   | 20          |
| 1.2.3.1 - Desdobramento hiperfino dos níveis nucleares do $^{57}\text{Fe}$ .....   | 24          |
| 1.2.3.2 - Desdobramento hiperfino dos níveis do $^{57}\text{Fe}$ com $V_{ZZ} // H_{hf}$ ,<br>$V_{ZZ} = 0$ e $V_{ZZ} \perp H_{hf}$ .....  | 26          |
| 2.2.1 - Estrutura cristalina das fases de Laves tipo $\text{MgCu}$ (a); tipo<br>$\text{MgZn}_2$ (b); tipo $\text{MgNi}_2$ (c) .....  | 34          |
| 2.2.2 - Estrutura da célula unitária das fases de Laves cúbicas ti-<br>po $\text{MgCu}_2$ .....  | 35          |
| 2.2.3 - Direções de magnetização dos compostos magnéticos tipo $\text{MgCu}_2$   | 35          |
| 2.2.4 - Tipos de coordenação das fases de Laves: (a) hexagonal, tipo<br>Wartzita - $\text{MgZn}_2$ ; (b) cúbica, tipo diamanta - $\text{MgCu}_2$ ; (c)<br>mistura das formas (a) e (b) - $\text{MgNi}_2$ ..... | 37          |
| 3.1.1 - Esquema do decaimento do $^{57}\text{Co}$ .....  | 51          |
| 3.2.1 - Diagrama de bloco do sistema Mössbauer adotado .....   | 54          |
| 3.4.1 - Parâmetros de rede dos compostos intermetálicos pseudo-biná-<br>rios $\text{Gd}(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ .....   | 59          |
| 4.1.1 - Espectros Mössbauer a 4,2 K dos compostos $\text{Gd}(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ con-<br>centrados em Fe .....  | 65          |
| 4.1.2 - Espectros Mössbauer a 4,2 K dos compostos $\text{Gd}(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ con-<br>centrados em Al .....  | 66          |
| 4.1.3 - Campos hiperfinos a 4,2 K nos compostos $\text{Gd}(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ , con-<br>centrados em Fe para diferentes configurações de vizinhos de<br>Fe .....                                   | 67          |
| 4.1.4 - Campos hiperfinos a 4,2 K nos compostos $\text{Gd}(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ concen-<br>trados em Al, para 0,1 e 2 configurações de vizinhos de Fe..  | 69          |
| 4.1.5 - Interação quadrupolar elétrica a 4,2 K nos compostos   |             |

|   |    |
|---|----|
| Gd( $Al_xFe_{1-x}$ ) <sub>2</sub> concentrados em Fe, para diferentes configurações de vizinhos de Fe. Mostra-se uma típica barra de erros.   | 70 |
| 4.1.6 - Larguras de linha nos espectros Mössbauer nos compostos Gd( $Al_xFe_{1-x}$ ) <sub>2</sub> , em função da concentração .....   | 71 |
| 4.1.7 - Deslocamentos isoméricos a 4,2 K nos compostos Gd( $Al_xFe_{1-x}$ ) <sub>2</sub> , concentrados em Fe, relativos a uma fonte <sup>57</sup> Co(Rh), para diferentes configurações de vizinhos de Fe. Mostra-se uma típica barra de erros .....   | 72 |
| 4.1.8 - Momento magnético por átomo de Fe: (Δ) medido por Besnus e colaboradores em 1979; (O) campos hiperfinos magnéticos médios calculados a partir dos campos hiperfinos correspondentes a diferentes configurações de vizinhos de Fe, nos compostos Gd( $Al_xFe_{1-x}$ ) <sub>2</sub> ..... | 73 |

"Nil sapientiae odiosius  
-acumine nimio"

*Sêneca*

## RESUMO

A série de compostos intermetálicos pseudo-binários  $Gd(Al_xFe_{1-x})_2$  foi estudada por espectroscopia Mössbauer, na região de concentração onde a cristalização se dá no sistema cúbico, tipo  $MgCu_2$ .

Os espectros experimentais são complexos e foram analisados em termos de sete configurações possíveis de primeiros vizinhos de Fe (0,1,2,...,6). Na região rica em Fe ( $0,25 \geq x \geq 0,05$ ), o espectro associado a seis vizinhos de Fe mostra um campo hiperfino magnético constante e uma interação quadrupolar elétrica decrescente. Na região rica em Al ( $0,75 \leq x \leq 0,90$ ) a análise dos espectros torna-se mais difícil; nesta faixa de concentração, o campo hiperfino do  $^{57}Fe$ , que corresponde à configuração mais provável, ou seja, zero vizinhos de Fe, mostra uma mudança de sinal.

São, ainda, realizadas estimativas das contribuições dos elétrons s e d ao campo hiperfino, em diferentes concentrações.



## INTRODUÇÃO

A importância dos efeitos de configurações locais ou distribuição de vizinhos, em sistemas de ligas contendo um elemento de transição capaz de transportar um momento magnético, foi discutida por Jaccarino e Walker, em 1965<sup>(1)</sup>. Modelos baseados na idéia da formação descontínua dos momentos<sup>(1)</sup> foram, então, sucessivamente aplicados a vários sistemas contendo Fe e Ni<sup>(2,3)</sup>.

Estes modelos, nos quais o momento do Fe depende de maneira crítica da distribuição de seus vizinhos, permitem, por exemplo, descrever satisfatoriamente o comportamento magnético das ligas desordenadas Fe-Al<sup>(4)</sup>.

As interações magnéticas que ocorrem em compostos intermetálicos do tipo R-M, onde R é uma terra rara e M é um elemento de transição 3d, têm apresentado constante interesse<sup>(5,6,7)</sup> e, em particular, aqueles compostos nos quais um dos elementos é gradualmente substituído por um terceiro elemento, sendo preservado o tipo estrutural do composto e que recebem a denominação de "compostos pseudo-binários"<sup>(8,9)</sup>.

O presente trabalho objetiva estudar, por espectroscopia Mössbauer, os campos hiperfinos e interações quadrupolares no  $^{57}\text{Fe}$  dos compostos pseudo-binários  $\text{Gd}(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ , correlacionando-os aos efeitos locais dos vizinhos de Fe. Tais compostos cristalizam-se no sistema cúbico, tipo  $\text{MgCu}_2$  para as seguintes faixas de concentração:  $x \leq 0,28$  e  $x \geq 0,55$ <sup>(10)</sup>. Na faixa in

termediária de concentração, tais compostos apresentam estrutura hexagonal, tipo  $MgZn_2$ , segundo trabalhos de Oesterreicher e Wallace; de 1967<sup>(11)</sup> e Dwight e colaboradores, de 1973<sup>(10)</sup>.

Medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas nos compostos iso-estruturais  $Y(Al_xFe_{1-x})_2$ , por Van der Kraan e colaboradores, em 1977<sup>(12)</sup> e Besnus e colaboradores, em 1978<sup>(13)</sup>, assim como no  $Dy(Al_xFe_{1-x})_2$ , por Maletta e colaboradores, em 1974<sup>(14)</sup>. Os espectros Mössbauer de  $^{57}Fe$  que aparecem nestes trabalhos, semelhantes aos espectros obtidos no presente trabalho, mostram um colapso gradual das linhas individuais, com o crescimento da concentração de  $Al$ .

No sistema com  $Y$ , os espectros foram ajustados supondo-se um modelo de dois conjuntos de seis linhas cada<sup>(13)</sup>. Maletta e colaboradores<sup>(14)</sup> ajustaram os espectros de  $Dy(Al_xFe_{1-x})_2$  considerando somente as três mais prováveis configurações de vizinhos de  $Fe$ . Nenhuma menção é feita às interações quadrupolares, nestes espectros.

No presente trabalho, os espectros analisados por espectroscopia Mössbauer consistem na superposição de sete conjuntos de espectros, que correspondem às sete configurações possíveis de primeiros vizinhos de  $Fe$  (0,1,2,...,6, vizinhos de  $Fe$ ), cada um destes sete espectros contendo seis linhas, estando as intensidades dos dubletes na razão 3:2:1. Os espectros Mössbauer revelam-se complexos, sendo que, para concentrações de  $Al$  iguais ou maiores que 75%, os espectros não são resolvidos.

Os parâmetros obtidos a partir dos ajustes, tais como campos hiperfinos magnéticos, deslocamentos isoméricos e interações quadrupolares, mostram uma certa regularidade de variação em relação à concentração  $x$ .

A partir do campo hiperfino medido nos núcleos de Al no  $GdAl_2$ , por Dormann e Buschow, em 1973<sup>(15)</sup>, fazemos uma estimativa das contribuições dos elétrons s e d ao campo hiperfino, no sítio do Fe, no composto  $Gd(Al_xFe_{1-x})_2$ , nos limites da concentração, ou seja, para  $x = 0,05$  e  $x = 0,90$ , em relação ao número n de vizinhos de Fe.

A seguir, no Capítulo 1, procuramos fazer um estudo retrospectivo da espectroscopia Mössbauer e suas aplicações, correlacionando-as ao estudo dos compostos intermetálicos.

No Capítulo 2, fazemos uma análise mais detalhada dos compostos intermetálicos e suas propriedades, incluindo um estudo sobre campos hiperfinos.

No Capítulo 3, apresentamos o procedimento experimental que foi seguido no presente trabalho, indicando o processo utilizado nos ajustes dos dados obtidos por computador.

Finalmente, no Capítulo 4, após a exposição dos resultados obtidos, fazemos uma discussão dos mesmos, destacando os resultados de campo hiperfino.

Concluindo, há uma pequena análise crítica do trabalho ora apresentado, onde procuramos definir nossas pretensões para futuras pesquisas.

## CAPÍTULO 1

### ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

#### 1.1 - RESSONÂNCIA FLUORESCENTE E EFEITO MÖSSBAUER

Os fenômenos de emissão e absorção ressonante de fótons, genericamente denominados fenômenos de ressonância fluorescente, podem ocorrer em todos os sistemas microscópicos quantizados, tais como moléculas, átomos e núcleos.

No final do século passado, em 1894, Lord Rayleigh<sup>(16)</sup> previu que o espalhamento ressonante poderia ocorrer em sistemas atômicos, baseado na emissão, pelos átomos, de espectros de linhas características. Entretanto, somente em 1904, foi demonstrado o fenômeno da ressonância fluorescente em sistemas atômicos, por P.W. Wood<sup>(17)</sup>. Em 1929, W. Kuhn<sup>(18)</sup> sugeriu que o fenômeno poderia ser observado nas transições nucleares. Entretanto, suas experiências não tiveram o êxito desejado, pois, a substituição de níveis atômicos pelos níveis nucleares, assim como a da radiação luminosa pela radiação gama, não ocasionava a superposição das linhas de emissão e absorção e, em consequência, não era observada a absorção ressonante.

Outros métodos que permitissem observar a ressonância fluorescente foram tentados, como os de P.B. Moon<sup>(19)</sup>, que empregava ultra centrifugadores, e K.G. Malmfords<sup>(20)</sup>, que utilizava excitação térmica. Eram, entretanto, métodos que limitavam

a ressonância nuclear fluorescente a níveis de vida curta, por não obterem ressonância com a largura natural e, em consequência, proporcionando baixas resoluções.

Durante os anos 1957 - 1959, Rudolf L. Mössbauer<sup>(21)</sup>, na época trabalhando em Heidelberg, utilizando o método de excitação térmica para investigar o espalhamento nuclear ressonante da radiação gama de 129 keV do  $^{191}\text{Ir}$ , observou, na região de baixa temperatura (80 K), que a absorção ressonante aumentava quando a temperatura diminuía, comportamento este que estava em desacordo ao que era esperado. Prosseguindo com suas experiências, ele também observou que a ressonância era completamente destruída se a fonte de radiação fosse deslocada em relação ao absorvedor de uma velocidade de 4 cm/s, modificando a energia dos fótons de um fator  $E_0 v/c$  igual a  $10^{-6}$  eV, ou seja, a energia equivalente à largura natural da radiação gama ( $\Gamma$ ).

$E_0$  - energia de excitação ( $E_0 = E_2 - E_1$ )

$v$  - velocidade do deslocamento fonte/absorvedor

Estava, assim, evidenciado pela primeira vez, que uma radiação gama não deslocada por efeito de recuo, conservava sua largura natural.

Para explicar estas aparentes anomalias, Mössbauer baseou-se na teoria de Lamb<sup>(22)</sup> para ressonância de neutrons em cristais: estando os núcleos ligados à rede cristalina, a energia de recuo do núcleo emissor é transferida ao cristal como um todo, o que torna a energia de recuo desprezível.

Nos cristais, temos que considerar, além da perda de energia por recuo, os processos energéticos que levem a possíveis alterações do estado vibracional das redes, podendo, daí, reduzir a energia cedida à radiação gama.

O efeito Mössbauer é portanto, o fenômeno da emissão e absorção ressonante de radiação gama sem recuo. Em outras palavras, é o fenômeno da emissão e absorção de fótons por um núcleo numa rede sólida, sem excitação de fonons (vibração dos átomos na rede).

Muito mais importante que a emissão sem recuo da radiação gama, é o fato de que a radiação gama do efeito Mössbauer possui uma largura de linha ( $\Gamma$ ) natural determinada inteiramente pela vida média ( $\tau$ ) do núcleo no estado excitado.

Tomemos, por exemplo, o  $^{57}\text{Fe}$ , isótopo dos mais usados em espectroscopia Mössbauer. A radiação gama de 14,4 keV, emitida como resultado da transição do estado 3/2 para o estado 1/2, tem uma largura de linha ( $\Gamma$ ) de  $4,19 \times 10^{-9}$  eV, perfeitamente determinada pela vida média do núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  no estado excitado ( $\tau = 9,77 \times 10^{-8}$  s).

Com base nos dados acima, podemos dizer que a largura de linha relativa à radiação gama de 14,4 keV emitida pelo núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  é:

$$\frac{\Gamma}{E} = \frac{4,19 \times 10^{-9}}{14,4 \times 10^3} = 10^{-13}$$

Isto significa que podemos medir a energia da radiação gama e, por conseguinte, os níveis nucleares, com uma precisão de uma parte em  $10^{13}$ , razão pela qual o efeito Mössbauer deixou de ser uma simples curiosidade de laboratório para se tornar numa poderosa e indispensável técnica usada, atualmente, em diversos domínios da Ciência, como Física Nuclear, Física dos Sólidos, Biofísica, Química e outros.

## 1.2 - INTERAÇÕES HIPERFINAS

Devido às suas características peculiares, a técnica de espectroscopia Mössbauer permite-nos estudar, com precisão, as interações existentes entre o núcleo e os elétrons, resultantes do acoplamento entre os momentos eletromagnéticos dos núcleos e os campos eletromagnéticos criados pelos elétrons atômicos e suas cargas envolventes. São interações de natureza puramente eletromagnética, comumente denominadas interações hiperfinas, pois, as energias envolvidas são muito pequenas e, por conseguinte, os espaçamentos dos níveis também o são.

A espectroscopia Mössbauer veio, assim, juntar-se a outras técnicas para o estudo das interações hiperfinas, como ressonância paramagnética eletrônica, ressonância magnética nuclear, correlação angular perturbada, etc.

Os primeiros parâmetros hiperfinos obtidos e analisados por espectroscopia Mössbauer referem-se ao  $^{57}\text{Fe}$  em uma matriz de ferro metálico, realizados por Hanna e colaboradores em 1960<sup>(23)</sup>. Foram resultados que obtiveram ampla repercussão, tanto em Física Nuclear como na Física do Estado Sólido.

Em um átomo livre, o acoplamento hiperfino do momento de dipolo magnético e quadrupolo elétrico do núcleo com a nuvem eletrônica, é expresso pelo momento angular total do átomo:

$$\vec{F} = \vec{I} + \vec{J} \quad (1.2.1)$$

onde  $\vec{I}$  é o vetor momento angular do spin do núcleo e  $\vec{J}$  é o momento angular total eletrônico.

Esta interação conduz ao aparecimento de uma estrutura hiperfina. O operador da interação magnética pode ser escrito

to como:

$$H_{\text{mag}} = - \vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 \quad (1.2.2)$$

$\vec{\mu}$  é o momento magnético dipolar do núcleo:

$$\vec{\mu} = g \mu_N \frac{\vec{I}}{\hbar} \quad (1.2.3)$$

onde:

$g$  é o fator giromagnético do núcleo, conhecido como fator  $g$ .

$\mu_N$  é o magneton nuclear.

$$\vec{I} = \sqrt{I(I+1)} \hbar .$$

A direção do campo magnético  $\vec{H}_0$ , produzido pela nuvem eletrônica é a mesma do vetor  $\vec{J}$ , ou seja:

$$\vec{H}_0 = \frac{\langle H_0 \rangle}{J \hbar} \vec{J} \quad (1.2.4)$$

O valor médio  $\langle H_0 \rangle$  do campo magnético é definido pelo elemento de matriz:

$$\langle H_0 \rangle = \langle J, J | \hat{H}_0 | J, J \rangle \quad (1.2.5)$$

Então, o operador da interação magnética se escreve:

$$H_{\text{mag}} = - \vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = - \frac{\mu \langle H_0 \rangle}{\hbar^2 I \cdot J} \vec{I} \cdot \vec{J} \quad (1.2.6)$$

pois

$$\vec{\mu} = \frac{\mu}{I \hbar} \vec{I} .$$

Os momentos angulares dos elétrons nos átomos e os momentos angulares dos núcleos são da mesma ordem de magnitude (aproximadamente  $\hbar$ ). Como o momento angular total para o átomo,



com módulo  $\sqrt{F(F+1)} \hbar$ , é resultante da adição do vetor momento angular total  $\vec{I}$ , de módulo  $\sqrt{I(I+1)} \hbar$ , com o vetor momento angular eletrônico  $\vec{J}$ , de valor numérico  $\sqrt{J(J+1)} \hbar$ , podemos escrever:

$$H_{\text{mag}} = - \frac{\mu \langle H_0 \rangle}{2 \cdot \hbar^2 I \cdot J} (\vec{F}^2 - \vec{I}^2 - \vec{J}^2) \quad (1.2.7)$$

Os auto-valores do operador de interação são:

$$E_{\text{mag}} = - \frac{\mu \langle H_0 \rangle}{2 I \cdot J} \left\{ F(F+1) - I(I+1) - J(J+1) \right\} \quad (1.2.8)$$

Geralmente, as interações hiperfinas são expressas em função dos três primeiros momentos eletromagnéticos do núcleo, a saber:

- O momento de monopolo elétrico, ou seja, a carga nuclear que conduz à interação designada por E0.
- O momento de dipolo magnético (interação M1).
- O momento de quadrupolo elétrico (interação E2).

São interações independentes, cujo hamiltoniano total é:

$$H(\text{total}) = H(E0) + H(M1) + H(E2) \quad (1.2.9)$$

A seguir, abordaremos separadamente:

- A interação E0, que conduz ao deslocamento isomérico dos espectros Mössbauer.
- A interação quadrupolar.
- A interação magnética hiperfina.

### 1.2.1 - Deslocamento Isomérico

Tendo em vista que o núcleo é circundado por uma nuvem eletrônica com a qual interage eletrostaticamente, podemos calcular a energia de interação usando, em princípio, um argumento clássico: o de considerar o núcleo como uma esfera uniformemente carregada, imersa em uma nuvem de elétrons s. Qualquer mudança na densidade de elétrons s resultará numa alteração da interação coulombiana, que se manifesta por um deslocamento dos níveis nucleares. Este efeito é considerado como sendo uma parte da interação hiperfina elétrica, podendo ser chamado "*interação de monopolo elétrico*", por analogia com o desdobramento quadrupolar elétrico. Entretanto, o termo "*deslocamento isomérico*" é mais usado, porque o efeito depende da diferença dos raios nucleares, no estado fundamental e no estado excitado isomérico<sup>(24)</sup>.

O deslocamento isomérico por espectroscopia Mössbauer foi observado inicialmente por O.C. Kistner e A.W. Sunyar<sup>(25)</sup>, tendo sido previamente detectado em espectroscopia ótica por A.C. Melissinos e S.P. Davis<sup>(26)</sup>, que observaram um deslocamento nas linhas espectrais quando o núcleo encontrava-se em um estado excitado isomérico.

As funções de onda eletrônica são estabelecidas para um núcleo pontual, em interação coulombiana com os elétrons. O potencial  $V(r,0)$  entre um núcleo de carga  $Ze$ , de raio  $R = 0$  e um elétron a uma distância  $r$ , é:

$$V(r,0) = - \frac{Ze^2}{r} \quad (1.2.1.1)$$

Entretanto, o núcleo tem uma dimensão finita, cujo raio  $R$  é, aproximadamente,  $R = r_0 A^{1/3}$ , sendo  $A$  o número de nu-

cleons e  $r_0$  compreendido entre 1,2 e 1,5 fermi (fm). (1 fm =  $10^{-13}$  cm).

A interação entre o núcleo de raio R e o elétron é descrita por uma lei coulombiana. Uma vez que o elétron penetra no volume de distribuição da carga nuclear, ele é submetido a um potencial de atração cada vez menor e  $V(r,R)$  tende para um valor finito  $V(0,R)$ , que depende do raio nuclear.

Então, a diferença de energia eletrostática de dois núcleos isoméricos, de raios  $R_1$  e  $R_2$ , pode ser escrita como:

$$\delta E = \int_0^{\infty} \rho(\vec{r}) \left[ V(r, R_2) - V(r, R_1) \right] d^3\vec{r} \quad (1.2.1.2)$$

sendo  $\rho(\vec{r})$  a densidade de carga eletrônica no ponto  $\vec{r}$ . A integração se estende a todo o volume nuclear.

A expressão do deslocamento isomérico se estabelece calculando, para cada nível, a diferença de energia entre o núcleo real e os elétrons e o núcleo pontual em interação com os elétrons.

O potencial eletrostático de um núcleo pontual é dado pela eq. (1.2.1.1). Por conveniência, chamaremos  $V_{pt}$  a este potencial.

O potencial de um núcleo finito, que chamaremos  $V_f$ , é dado por:

$$V_f = - \frac{Z e^2}{R} \left[ \frac{3}{2} - \left( \frac{r^2}{R^2} \right) \right] \quad (1.2.1.3)$$

para  $r \leq R$ . Se  $r \geq R$ ,  $V_f = - Ze^2/R$ .

Assim sendo, podemos escrever a eq. (1.2.1.2) da forma seguinte:

$$\begin{aligned}
 \delta E &= \int_0^{\infty} \rho (V_f - V_{pt}) 4\pi r^2 dr = \\
 &= - \frac{4\pi\rho Z}{R} \frac{e^2}{R} \int_0^R \left( \frac{3}{2} - \frac{r^2}{2R^2} - \frac{R}{r} \right) r^2 dr = \\
 &= - \frac{2\pi}{5} Z e^2 \rho R^2 = \\
 &= \frac{2\pi}{5} Z e^2 |\psi(0)|^2 R^2 \tag{1.2.1.4}
 \end{aligned}$$

onde  $-e|\psi(0)|^2$  é uma forma alternativa para se exprimir a densidade de carga eletrônica  $\rho$ .

A expressão para variação de energia da radiação gama devido à interação eletrostática pode ser escrita de forma análoga à eq. (1.2.1.4), devendo-se levar em conta a diferença entre dois termos, escritos para o núcleo no estado fundamental e no estado excitado:

$$\begin{aligned}
 \delta E &= \delta E_{exc.} - \delta E_{fund.} = \\
 &= \frac{2\pi}{5} Z e^2 |\psi(0)|^2 (R_{exc.}^2 - R_{fund.}^2) \tag{1.2.1.5}
 \end{aligned}$$

Para se observar mudanças em  $|\psi(0)|^2$ , o deslocamento energético da eq. (1.2.1.5) é quase desprezível, em termos da precisão dos instrumentos que fornecem uma medida absoluta da energia. Ele se torna mensurável por espectroscopia Mössbauer porque, com este método, comparamos a energia da transição nuclear em uma fonte com a de um absorvedor. Por esta técnica, na qual adotamos uma substância conveniente como fonte padrão, podemos medir pequenas diferenças de energia das radiações gama quando fonte e absorvedor pertencem a substâncias diferentes.

Por exemplo, no caso do  $^{57}\text{Fe}$ , a energia de transição  $\bar{\epsilon}$  de 14,4 keV medindo-se, porém, diferenças de energia da ordem de  $10^{-10}$  eV (aproximadamente,  $10^{-4}$  cm $^{-1}$ ).

O deslocamento relativo à substância padrão  $\bar{\epsilon}$  é obtido escrevendo-se a diferença da eq. (1.2.1.5), agora para uma fonte padrão e um absorvedor. Teremos, então:

$$D.I. (\text{desloc. isomérico}) = \frac{2\pi Z e^2}{5} (R_{\text{exc.}}^2 - R_{\text{fund.}}^2) \left\{ \begin{array}{l} |\psi(0)|^2_{\text{absorv.}} - |\psi(0)|^2_{\text{fonte}} \end{array} \right\} \quad (1.2.1.6)$$

$$D.I. \approx \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \left( \frac{\delta R}{R} \right) \left\{ \begin{array}{l} |\psi(0)|^2_{\text{absorv.}} - |\psi(0)|^2_{\text{fonte}} \end{array} \right\} \quad (1.2.1.7)$$

onde  $\delta R = R_{\text{exc.}} - R_{\text{fund.}}$ .

Esta equação é composta por dois fatores: um deles contém, somente, parâmetros nucleares, em particular a diferença entre o raio do estado excitado isomérico e o do estado fundamental. O outro fator contém a densidade de energia eletrônica no núcleo que é, basicamente, um parâmetro atômico, uma vez que é afetado pelo estado de valência do átomo.

Se tivermos  $R_{\text{fund.}}^2 > R_{\text{exc.}}^2$  e se  $|\psi(0)|^2_{\text{fonte}} > |\psi(0)|^2_{\text{abs.}}$ , o deslocamento isomérico é positivo ( $\delta > 0$ ).

A densidade total de elétrons  $s$  no átomo é expressa por:

$$|\psi(0)_s|^2 = |\psi(0)_s|^2_{\text{camadas internas}} + |\psi(0)_s|^2_{\text{camadas externas}} \quad (1.2.1.8)$$

A contribuição das camadas internas é a mesma, quer na fonte ou no absorvedor, não contribuindo para o deslocamen-

to isomérico. As camadas externas s podem sofrer efeitos de blindagem das camadas p ou d, que participam da ligação química do átomo. Diferenças nas configurações p ou d entre fonte e absorvedor dão origem a diferenças na configuração s e interferem no deslocamento isomérico.

Na Fig. 1.2.1.1 podemos observar um deslocamento isomérico típico. O efeito da interação de monopolo elétrico é deslocar níveis nucleares; estes deslocamentos são muito pequenos, se comparados à energia total da radiação gama.

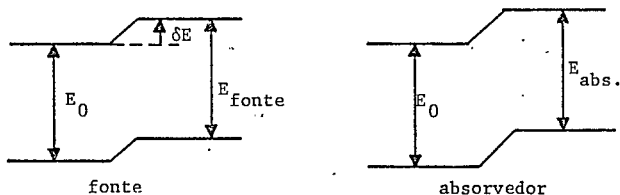


Fig. 1.2.1.1 - Deslocamento Isomérico

O deslocamento isomérico por espectroscopia Mössbauer tem sido medido em uma larga faixa de compostos. Um dos estudos mais interessantes é o do relacionado com os compostos intermetálicos de terras raras.

Os primeiros resultados de deslocamento isomérico em intermetálicos com terras raras foram obtidos por G.K. Wertheim e J.H. Wernick, em 1962<sup>(27)</sup>.

Um trabalho mais completo e atual, envolvendo várias terras raras, entre as quais o Gd, é o de K. Tomala e colaboradores, de 1977<sup>(28)</sup>.

### 1.2.2 - Interação Quadrupolar

No parágrafo anterior, ao analisarmos o efeito do deslocamento isomérico, supusemos o núcleo esférico e a densidade de carga uniforme. Se estas condições não forem satisfeitas, aparecem outros efeitos que são, na verdade, termos de ordem superior na expansão em multipolo da interação eletrostática. Estes termos não deslocam os níveis nucleares, porém, causam um desdobramento dos mesmos.

Um termo a ser considerado na interação de um núcleo com a carga eletrônica que o circunda é o resultante da interação do momento de quadrupolo nuclear,  $Q$ , com o gradiente de campo elétrico,  $q$ ; a este termo denominamos "*interação quadrupolar*".

O momento de quadrupolo nuclear expressa o desvio do núcleo da simetria esférica. Para um núcleo de forma achatada, o momento de quadrupolo nuclear é negativo; um núcleo de forma alongada tem momento de quadrupolo nuclear positivo. Núcleos cujo spin ( $I$ ) é zero ou  $1/2$ , são esfericamente simétricos, tendo um momento de quadrupolo nuclear nulo (<sup>29</sup>). Por isso, o estado fundamental do  $^{57}\text{Fe}$ , com  $I = 1/2$ , não possui desdobramento quadrupolar.

O gradiente de campo elétrico é obtido, aplicando-se o operador gradiente às três componentes do campo elétrico.

O tensor gradiente de campo elétrico é importante em espectroscopia Mössbauer. Num campo elétrico homogêneo, o tensor é nulo. A interação quadrupolar se manifesta desde que o núcleo se encontre num campo elétrico inhomogêneo, resultante de efeitos estruturais e químicos, dos quais destacamos:

— O gradiente de campo elétrico (G.C.E.) proveniente

da distribuição assimétrica dos elétrons de valência no átomo estudado, ao qual chamaremos  $q_{val}$ .

- O G.C.E. proveniente da distribuição assimétrica das cargas dos átomos e dos íons nas vizinhanças do átomo, chamado  $q_{rede}$ .
- O G.C.E. proveniente dos elétrons de condução nos metais, ou  $q_c$ .

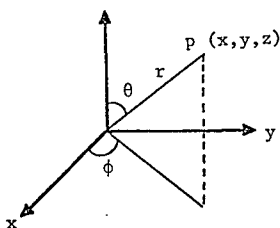
Os elétrons e as cargas exteriores, através de um efeito suplementar, podem polarizar as camadas eletrônicas ocupadas; a deformação do caroço atômico modifica o G.C.E. e, por isto, introduz-se termos corretivos, os fatores de Sternheimer<sup>(30)</sup>.

Então, o G.C.E. total será:

$$q_{total} = q_{val}(1-R) + q_{rede}(1-\gamma_{\infty}) + q_c(1-R') \quad (1.2.2.1)$$

onde  $(1-R)$ ,  $(1-\gamma_{\infty})$  e  $(1-R')$  são os fatores de Sternheimer.

Para obtermos a expressão analítica do tensor G.C.E., consideremos uma carga pontual,  $p$ , em um sistema de eixos tri-retangulares, cuja origem está no centro do núcleo. As coordenadas de  $p$  são  $r$ ,  $\theta$  e  $\phi$ , como mostra a Fig. 1.2.2.1.



$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$$

$$x = r \operatorname{sen}\theta \cos\phi$$

$$y = r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi$$

$$z = r \operatorname{cos}\theta$$

Fig. 1.2.2.1 - Coordenadas retangulares do ponto  $p$ .



O potencial criado pela carga  $p$  no sítio do núcleo  $\bar{e}$ :

$$V = \frac{p}{r} \quad (1.2.2.2)$$

O campo elétrico  $E$  pode ser escrito como:

$$E = - \vec{\nabla}V = - (\hat{i} V_x + \hat{j} V_y + \hat{k} V_z) \quad (1.2.2.3)$$

onde:

$$V_x = \frac{\partial V}{\partial x} = pxr^{-3}$$

$$V_y = \frac{\partial V}{\partial y} = pyr^{-3}$$

$$V_z = \frac{\partial V}{\partial z} = pzzr^{-3}$$

O G.C.E.  $\bar{e}$  é um tensor com nove componentes:

$$\text{G.C.E.} = \vec{\nabla}E = - \vec{\nabla}^2V = - \vec{\Delta}V = - \begin{vmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{vmatrix} \quad (1.2.2.4)$$

$$\text{sendo } V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$$

Como  $V_{ij} = V_{ji}$ , o tensor compreende seis componentes intermediárias, cujas expressões, em coordenadas polares, são:

$$\left[ \begin{array}{l} V_{xx} = p (3 \text{ sen}^2 \theta \text{ cos}^2 \phi - 1) r^{-3} \\ V_{yy} = p (3 \text{ sen}^2 \theta \text{ sen}^2 \phi - 1) r^{-3} \\ V_{zz} = p (3 \text{ cos}^2 \theta - 1) r^{-3} \\ V_{xy} = V_{yx} = p (3 \text{ sen}^2 \theta \text{ sen} \phi \text{ cos} \phi) r^{-3} \\ V_{xz} = V_{zx} = p (3 \text{ sen} \theta \text{ cos} \theta \text{ cos} \phi) r^{-3} \\ V_{yz} = V_{zy} = p (3 \text{ sen} \theta \text{ cos} \theta \text{ sen} \phi) r^{-3} \end{array} \right] \quad (1.2.2.5)$$

Através de uma escolha conveniente de eixos, o tensor

pode ser diagonalizado, de modo a poder ser completamente especificado por três componentes:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}, \quad \frac{\partial^2 V}{\partial z^2},$$

genericamente expressas por:

$$V_{XX}, \quad V_{YY}, \quad V_{ZZ}.$$

Os três  $V_{ij}$ ,  $i \neq j$ , foram substituídos por três ângulos de Euler, que melhor definissem a orientação do sistema de eixos principais em relação ao sistema inicial.

Estas três componentes não são independentes; entre tanto, uma vez que elas devem obedecer à equação de Laplace na região onde a densidade de carga desaparece, podemos escrever:

$$V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0 \quad (1.2.2.6)$$

A rigor, a densidade de carga dos elétrons  $s$  do átomo em cujo sítio nuclear o gradiente de campo está sendo medido não desaparece, porém, uma vez que os elétrons  $s$  têm uma distribuição esfericamente simétrica, eles não contribuem para o gradiente de campo.

Então, o tensor  $\bar{e}$  inteiramente determinado por dois parâmetros, que são:  $V_{ZZ} = eq$  e  $\eta$ , denominado parâmetro de asimetria, definido por:

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}.$$

As componentes são escolhidas de modo que:  $|V_{ZZ}| > |V_{XX}| \geq |V_{YY}|$ , tomando-se  $0 \leq \eta \leq 1$ .

A interação entre o momento de quadrupolo elétrico  $\mu$

clear e o gradiente de campo elétrico  $\vec{E}$  expressa pelo hamiltoniano:

$$H = Q \cdot \vec{\nabla} E \quad (1.2.2.7)$$

onde

$$Q_{ij} = \int \rho x_i x_j d^3x$$

ou

$$H = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (1.2.2.8)$$

onde:

$$I_{\pm} = I_x \pm i I_y$$

$$\frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) = \eta (I_x^2 - I_y^2)$$

$I_x$ ,  $I_y$  e  $I_z$  são os operadores de spin nuclear.

As auto-energias podem ser obtidas construindo-se uma matriz ( $\tilde{H}$ ), compreendendo os elementos  $\langle m_i | \tilde{H} | m_j \rangle$ . Podemos escrever o determinante:

$$|\tilde{H} - E\tilde{I}|_{ij} = \tilde{H}_{ij} - E\delta_{ij} \quad (1.2.2.9)$$

onde  $\tilde{I}$  é a matriz unitária. O desenvolvimento deste determinante conduz a um polinômio em  $E$ , cujas  $2I+1$  raízes são as auto-energias procuradas.

O hamiltoniano de interação pode ser aplicado ao nível nuclear fundamental e ao nível excitado. Se fizermos  $\frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} = A$ , teremos:

$$H = A \left[ 3I_z^2 - I(I+1) \right] + \frac{A\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \quad (1.2.2.10)$$

Para uma série de núcleos importantes em espectroscó-

pia Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{197}\text{Au}$ , etc.), a transição se efetua entre um nível (fundamental) de spin  $I = 1/2$ , para o qual  $\tilde{H} = 0$  e um nível (excitado) de spin  $I = 3/2$ . Desde que o G.C.E. possui simetria axial,  $\eta = 0$  e a matriz de interação do nível  $I = 3/2$  é diagonalizável e se escreve:

$$\left( \frac{3m}{2} \middle| \frac{\tilde{H}}{\hbar} \middle| \frac{3m'}{2} \right) = \begin{matrix} & m & 3/2 & 1/2 & -1/2 & -3/2 \\ m' & 3/2 & \left| \begin{array}{cccc} 3A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3A & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3A & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3A \end{array} \right. & & & \end{matrix} \quad (1.2.2.11)$$

Deduzem-se, daí, os auto-valores da energia de interação quadrupolar para os níveis  $m = -1/2$  e  $m = -3/2$ :

$$\left. \begin{aligned} E_{\pm 1/2} &= -3A = -\frac{e^2 q Q}{4} \\ E_{\pm 3/2} &= 3A = \frac{e^2 q Q}{4} \end{aligned} \right\} \quad (1.2.2.12)$$

onde  $e^2 q Q$  é a constante de acoplamento quadrupolar.

A Fig. 1.2.2.2 representa a interação quadrupolar para os níveis do  $^{57}\text{Fe}$ .

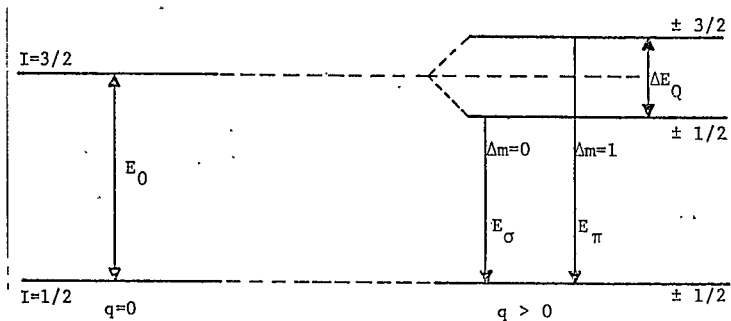


Fig. 1.2.2.2 - Interação quadrupolar dos níveis do  $^{57}\text{Fe}$ .

A transição  $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ , que é uma transição mista, com  $\Delta m = 0, -1$  ou  $1$ , representada, por convenção, como  $\Delta m = 0$ , é a transição  $\sigma$  de energia  $E_{\sigma} \cdot \Delta m = M = m - m'$ .  $M$ , o número quântico magnético total, é a componente do momento angular  $\vec{L}$  sobre o eixo de quantização.

$$E_{\sigma} = E_0 - \frac{e^2 q Q}{4} \quad (1.2.2.13)$$

A transição  $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$  é a transição  $\pi$  de energia  $E_{\pi}$ :

$$E_{\pi} = E_0 + \frac{e^2 q Q}{4} \quad (1.2.2.14)$$

A distância  $\Delta E_Q = E_{\pi} - E_{\sigma}$  entre as duas raias, chamada "desdobramento quadrupolar" ou "dublete quadrupolar" vale:

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{2} \quad (1.2.2.15)$$

Então, o espectro Mössbauer do absorvedor, relativo a uma fonte de radiação única, compreende duas raias que são inteiramente resolvidas se  $\Delta E_Q \geq 2\Gamma$ .

Módulando-se convenientemente a energia dos fótons da fonte, consegue-se estabelecer a ressonância para as transições  $\sigma$  e  $\pi$ . A largura do dublete pode ser então escrita como:

$$\Delta E_Q = E_0 \frac{v}{c} \quad (1.2.2.16)$$

onde  $v$  é a velocidade da fonte em relação ao absorvedor para a qual se dá o desdobramento.

Em unidade de velocidade, o desdobramento quadrupolar vale:

$$\epsilon (\text{mm/s}) = \frac{c}{E_0} \frac{e^2 q Q}{2} \quad (1.2.2.17)$$

Um cuidadoso trabalho de interação quadrupolar medido no  $^{57}\text{Fe}$  foi realizado por R. Ingalls, em 1964<sup>(31)</sup>, que observou, também, a dependência com a temperatura do desdobramento quadrupolar em uma série de compostos ferrosos. Estudos mais detalhados sobre G.C.E. no  $^{57}\text{Fe}$  foram efetuados por Walter Künding em 1967<sup>(32)</sup>.

Em 1964, G.K. Wertheim e colaboradores<sup>(33)</sup> obtiveram resultados do desdobramento quadrupolar em ligas ferromagnéticas.

Medidas de interações hiperfinas em compostos intermetálicos entre o Gd e metais de transição 3d, por efeito Mössbauer, foram efetuadas por K. Tomala e colaboradores, em 1977<sup>(28)</sup>.

### 1.2.3 - Interação Magnética

Sem dúvida, a mais conhecida das interações hiperfinas e de maiores aplicações ao magnetismo é a que provém da interação entre o momento de dipolo nuclear,  $\vec{\mu}$ , e o campo magnético  $\vec{H}_n$ , devido aos próprios elétrons dos átomos e/ou a um campo aplicado externamente.

O hamiltoniano desta interação pode ser escrito como sendo:

$$H_{\text{mag}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_n = -g_n \mu_n \vec{I} \cdot \vec{H}_n \quad (1.2.3.1)$$

onde  $g_n$  é o fator de desdobramento ou fator giromagnético;  $\mu_n$  é o magneton nuclear e  $\vec{I}$  é o spin nuclear;  $\vec{\mu}$  é o momento magnético nuclear e  $\vec{H}_n$  é o campo magnético efetivo atuando no núcleo.

Os níveis nucleares com spin  $\vec{I}$  se desdobram em  $(2I+1)$

níveis igualmente espaçados, correspondentes aos valores de  $m_I = I, I-1, I-2, \dots, -I$ . Então, os níveis de energia que são obtidos em consequência da interação são:

$$E_m = - \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{H}_n m_I}{I} = - g_n \mu_n \cdot \vec{H}_n m_I \quad (1.2.3.2)$$

O desdobramento entre níveis adjacentes é  $\mu_n g_n \vec{H}_n$  e o desdobramento total é  $2g_n \mu_n \cdot \vec{H}_n \cdot \vec{I}$ .

Em experiências de ressonância magnética, observam-se transições entre subníveis do mesmo estado. Em espectroscopia Mössbauer, observam-se transições entre um dos subníveis do estado excitado e um subnível do estado fundamental. Em estudos de ressonância magnética nuclear, a regra de seleção  $\Delta m_I = \pm 1$  é satisfeita, enquanto que, pela técnica Mössbauer, as regras de seleção são determinadas pela natureza da transição, como por exemplo, se a transição é de dipolo magnético ou de quadrupolo elétrico. Se a interação é de dipolo magnético (M1), como no caso da radiação gama de 14,4 keV do  $^{57}\text{Fe}$ , as regras de seleção que determinam a transição são:  $\Delta m_I = \pm 1$  ou 0 (zero). As probabilidades de transição das possíveis transições são dadas pelos coeficientes de Clebsch-Gordan.

Na Fig. 1.2.3.1, observamos o desdobramento hiperfino dos níveis nucleares do  $^{57}\text{Fe}$ , onde são mostradas as transições permitidas.

Hã dois parâmetros que informam sobre as propriedades magnéticas da amostra em estudo, que são:

- a) - As posições das linhas, dando informação a respeito do desdobramento do estado excitado  $\mu_1 H_n$  e do estado fundamental  $\mu_0 H_n$ .

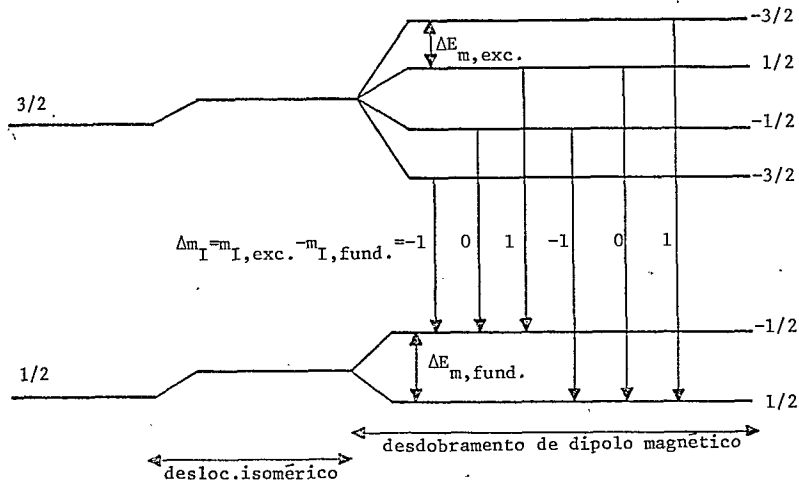


Fig. 1.2.3.1 - Desdobramento hiperfino dos níveis nucleares do  $^{57}\text{Fe}$ .

b) - A intensidade relativa das linhas, informando sobre a polarização.

Se o núcleo possui interação magnética hiperfina e interação de quadrupolo elétrico simultaneamente, o desdobramento dos estados não se dá em intervalos regulares e o espectro não é simétrico. Assim, os dados referentes ao campo hiperfino,  $H_{hf}$ , e à interação de quadrupolo elétrico, podem ser obtidos a partir dos hamiltonianos  $H_{exc.}$  e  $H_{fund.}$  para a interação hiperfina nos estados excitado e fundamental, como indicados abaixo:

$$\left. \begin{aligned} H_{exc.} &= H_{exc. \text{ mag.}} + H_{exc. \text{ Q}} \\ H_{fund.} &= H_{fund. \text{ mag.}} + H_{fund. \text{ Q}} \end{aligned} \right\} \quad (1.2.3.3)$$

onde os índices mag. e Q referem-se respectivamente, às componentes magnética e quadrupolar da interação.



Contudo, ainda que seja relativamente fácil escrever estes hamiltonianos, não conseguiremos soluções fechadas. Entretanto, casos especiais que são de particular interesse, apresentam soluções simples.

Vamos definir a razão entre a energia de interação quadrupolar e a magnética como sendo:

$$\lambda = \frac{e^2 q Q / 2I(2I-1)}{\mu H_n / I} \quad (1.2.3.4)$$

Se  $\theta$  o ângulo entre a direção do campo hiperfino ( $H_{hf}$ ) é o eixo principal ( $V_{ZZ}$ ) do tensor gradiente de campo elétrico axialmente simétrico, podemos escrever os auto-valores da eq. (1.2.3.3) em aproximação de 1ª ordem como:

$$E_{m_I} = -\mu H_n \left[ \frac{3m_I}{2} - (-1)^{|m_I|+1/2} \lambda \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right] \quad (1.2.3.5)$$

onde:  $m_I = I, I-1, I-2, \dots, -I$

$$\mu H_n \gg e^2 q Q .$$

Uma forma mais geral do hamiltoniano da interação magnética e quadrupolar combinada é dada por J.P. Adloff<sup>(34)</sup>.

Na Fig. 1.2.3.2, podemos observar o desdobramento hiperfino dos níveis nucleares do  $^{57}\text{Fe}$ , quando  $V_{ZZ}$  é paralelo a  $H_{hf}$ ,  $V_{ZZ} = 0$  e quando  $V_{ZZ}$  é perpendicular a  $H_{hf}$ , sendo que, no último caso, observam-se, também, as possíveis transições proibidas.

É no estudo do magnetismo que o efeito Mössbauer em - contra uma de suas maiores aplicações, devido, principalmente, a dois fatores:

- a) - O  $^{57}\text{Fe}$  e alguns átomos de terras raras têm estados excitados nucleares de baixa energia que os

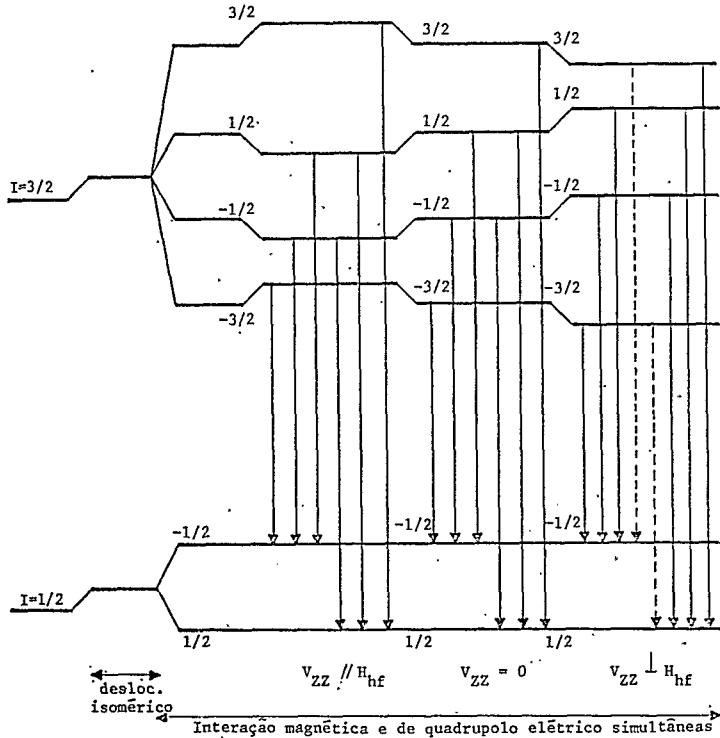


Fig. 1.2.3.2 - Desdobramento hiperfino dos níveis do  $^{57}\text{Fe}$  com  $V_{ZZ} \parallel H_{hf}$ ,  $V_{ZZ} = 0$  e  $V_{ZZ} \perp H_{hf}$ .

tornam apropriados para medidas Mössbauer.

- b) - O ferro, algumas de suas ligas e compostos, assim como os metais de terras raras e seus compostos, apresentam propriedades magnéticas interessantes.

A seletividade e a facilidade com que o efeito Mössbauer pode ser observado para o  $^{57}\text{Fe}$ , permite o estudo das inte

rações magnéticas hiperfinas em todos seus aspectos, nos metais 3d, suas ligas e compostos.

Apesar da interação hiperfina ter sido detetada em muitos sistemas através de outras técnicas, como difração de neutrons e medidas de calor específico nuclear, a espectroscopia Mössbauer tornou-se um poderoso instrumento para a observação direta do desdobramento dos níveis nucleares e determinação do campo hiperfino.

Um dos trabalhos pioneiros do emprego do efeito Mössbauer em questões relacionadas ao magnetismo, foi o da determinação do campo hiperfino no ferro metálico<sup>(23)</sup>, cujos resultados foram confirmados por medidas de ressonância magnética nuclear<sup>(35)</sup>.

Uma grande quantidade de informações sobre campos hiperfinos para átomos de ferro em uma ampla variedade de compostos metálicos foi, a partir de então, observada. Por exemplo, a determinação do campo hiperfino no cobalto e níquel<sup>(36)</sup>, foi seguida por um estudo completo das ligas ferro-cobalto e ferro-níquel<sup>(37)</sup>, assim como em ligas de cobre-níquel<sup>(38)</sup>.

Igualmente, foram investigados campos hiperfinos distintos associados com muitos problemas de vizinhança local existentes em ligas diluídas de ferro<sup>(39,40)</sup>, ou seja, soluções diluídas de elementos, considerados como impurezas, no ferro. Resultados importantes foram obtidos para ligas diluídas de ferro com impurezas de germânio, estanho, titânio, vanádio, cromo, manganês e rutênio<sup>(33)</sup>. Um trabalho recente, que estuda o problema de distribuição de vizinhos de Fe em ligas, por espectroscopia Mössbauer, é o de H. Shiga e Y. Nakamura, de 1978<sup>(41)</sup>.

A exploração das propriedades magnéticas dos metais de terras raras e seus compostos via Mössbauer, oferece grandes possibilidades. Em primeiro lugar, cada elemento de terra rara possui, pelo menos, um isótopo no qual ocorrem transições gama com possibilidades de serem detetadas por efeito Mössbauer. Isto é devido, principalmente, à existência de níveis de energia nuclear bem baixa, para núcleos na região fortemente deformada. Além disso, em muitos casos, para um mesmo isótopo, existe mais de uma transição gama que pode ser usada pela espectroscopia Mössbauer. Em segundo lugar, os íons das terras raras dispõem de uma extensa variedade de propriedades magnéticas interessantes, nas ligas formadas com terras raras. As medidas Mössbauer das interações hiperfinas nestas ligas, propiciam uma considerável informação a respeito de seu comportamento magnético, que não conseguimos obter por outras técnicas.

No caso de isótopos de terras raras, as informações mais interessantes são obtidas a partir do estudo de duas classes de compostos: as amostras ferro-terra rara (27,42) e os compostos intermetálicos das fases de laves cúbicas ferro-terra rara (43,44).

As interações hiperfinas em compostos de terras raras são caracterizadas por grandes desdobramentos, que correspondem à existência de campos magnéticos altos (45,46).

O campo hiperfino do núcleo da terra rara pode ser expresso segundo S. Ofer e colaboradores (47) como:

$$H_{ef} = H^{4f} + H^{\text{caroço}} + H^{\text{cond.}} + H^{\text{dip.}} + H^{\text{local}} \quad (1.2.3.6)$$

onde:

- $H^{4f}$  é o campo produzido pelos elétrons 4f.
- $H^{\text{caroço}}$  é a contribuição ao campo, devido à polarização do caroço do núcleo.
- $H^{\text{cond.}}$  é o campo produzido pelos elétrons de condução.
- $H^{\text{dip.}}$  é o campo de dipolo.
- $H^{\text{local}}$  é o campo que provém de algum tipo de campo externo aplicado.

Em compostos de terras raras magneticamente ordenadas, o campo magnético efetivo ( $H_{ef}$ ) nos núcleos das terras raras é proporcional ao momento magnético iônico, daí ocasionando uma variação de temperatura semelhante àquela do momento magnético (48).

Para um estudo mais detalhado dos compostos intermetálicos das fases de Laves cúbicas com terras raras, torna-se necessário investigar o efeito da vizinhança do íon de ferro sobre o campo atuando no núcleo das terras raras (13,41). Maiores considerações a respeito, serão efetuadas mais adiante, no Capítulo 4.

## CAPÍTULO 2

### COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

#### 2.1 - METAIS E LIGAS

Os metais, em sua forma pura, raramente são usados em aplicações industriais ou mesmo científicas porque, entre outras desvantagens, ou são excessivamente flexíveis ou demasiadamente quebradiços. Assim é que, por exemplo, devemos dissolver, ou fundir, carbono e outros metais ao ferro, a fim de transformá-lo em aço; o alumínio torna-se mais rijo se a ele adicionarmos, por fusão, cobre e silício, entre outros elementos; uma fusão de cobre e zinco resulta no latão. Todos estes casos são exemplos de ligas metálicas, nas quais átomos de um ou mais elementos são dissolvidos em um metal.

Uma liga metálica é uma solução sólida. Ela difere de um composto químico pois, nela, a concentração dos componentes (solvente e soluto) pode variar, enquanto que, em um composto químico, esta concentração é fixa. Entretanto, quando dois ou mais metais são fundidos juntos, eles podem ou não formarem uma liga e, se o fizerem, isto não quer dizer que, pelo resfriamento, seja obtida uma solução sólida homogênea.

Em uma liga metálica, os átomos do soluto podem ocupar posições nos interstícios ou nos sítios regulares da rede. No primeiro caso, a liga é "intersticial" como, por exemplo, o

carbono no aço. No segundo caso, a liga é "*substitucional*", como o zinco no cobre, formando o latão. Uma liga intersticial só poderá ser formada se os átomos do soluto forem suficientemente pequenos, a fim de poderem penetrar nos interstícios sem despend~~er~~er uma grande quantidade de energia. Em geral, a solubilidade intersticial em metais é limitada, pois, os átomos, em um metal, são relativamente compactos.

Em uma liga substitucional, os átomos do soluto ocupam os sítios regulares da rede, mais ou menos ao acaso. Quanto mais átomos do soluto forem adicionados, mais sítios serão ocupados e o cristal simplesmente cresce em tamanho. A estrutura cristalina permanece inalterada exceto, talvez, por uma pequena mudança na constante da rede. Este tipo de liga é chamado de "*solução sólida primária*". Em alguns casos, entretanto, a estrutura cristalina pode sofrer uma mudança, se a concentração do soluto tornar-se apreciável; neste caso, a liga é uma "*solução sólida secundária*". Em geral, quando a estrutura cristalina da solução é diferente da estrutura dos metais componentes, diz-se que a solução está numa "*fase intermediária*".

Há muitos fatores que determinam a estrutura das ligas, incluindo os raios atômicos dos átomos constituintes e suas energias de excitação, porém, um fator que é determinante é o número de elétrons de valência presente.

Quando uma pequena quantidade de um metal multivalente é adicionada a um metal monovalente, o número de elétrons cresce e, para ligas suficientemente diluídas, crescem as forças de coesão. A experiência mostra que, à medida que a densidade de estados cresce com o acréscimo da concentração eletrônica, as ligas são estáveis, porém, tão logo seja alcançada uma con -

centração para a qual a densidade de estados diminua com o acréscimo da concentração, as ligas tornam-se instáveis e passam para uma forma diferente (homogênea ou heterogênea). Este comportamento é razoável, uma vez que uma alta densidade de estados significa que um elétron extra pode ser adicionado, com um pequeno acréscimo em energia. Quando a densidade de estados é pequena, a adição de um elétron extra resulta em um grande acréscimo em energia, sendo então, provável que hajam outras estruturas.

Uma vez que a densidade de estados alcance um máximo, quando os níveis de energia tocam os limites da zona de Brillouin, é de se esperar que as propriedades das ligas sejam fortemente influenciadas pela relação entre os maiores níveis de energia ocupados e os limites da zona de Brillouin.

## 2.2 - AS FASES DE LAVES

As fases de Laves são compostos intermetálicos do tipo  $AB_2$ , compreendendo três tipos de estrutura cristalina: C15, C14 e C36, isomorfos, respectivamente a  $MgCu_2$ ,  $MgZn_2$  e  $MgNi_2$ .

Em 1937, Friauf<sup>(49)</sup>, ao estudar o sistema Mg-Zn, foi quem primeiro identificou uma fase de Laves com estrutura  $AB_2$ , assim denominada em homenagem a F. Laves<sup>(50)</sup> que formulou um esboço completo de suas propriedades. São conhecidos cerca de trezentos compostos binários deste tipo, constituindo-se, como um grupo, uma das fases de maior ocorrência entre os intermetálicos.

As fases de Laves são caracterizadas pela forma extre



mamente compacta pela qual os átomos constituintes são agrupados. Inicialmente, pensava-se que o tamanho relativo dos átomos A e B era um fator determinante em sua formação. Atualmente, acredita-se que muitos outros fatores estejam em jogo. Existem evidências de que a concentração dos elétrons de valência seja um dos fatores relevantes (veja o parágrafo 2.1). Por concentração de elétrons de valência entende-se a relação entre o número total de elétrons fora das camadas fechadas e o número de átomos.

Considerando os átomos dos constituintes A e B como esferas rígidas, em um modelo de acomodação das mesmas, a razão ideal dos raios atômicos para a formação das fases de Laves é:

$$r_A/r_B = 1,225 \quad (2.2.1)$$

sendo, no entanto, conhecidos exemplos em que esta razão varia de 1,05 a 1,68<sup>(51)</sup>. Um estudo detalhado das contrações e expansões dos átomos componentes, de modo a permitir a formação de fases de Laves foi feito por Dwight<sup>(51)</sup>, em 1961 e Edwards<sup>(52)</sup>, em 1972.

A estrutura tipo  $MgCu_2$  é a mais frequente entre as fases de Laves e, de fato, forma o maior grupo conhecido de compostos intermetálicos binários isoestruturais. Em um trabalho de Nevitt<sup>(53)</sup>, de 1963, onde duzentos e vinte e três compostos foram apresentados, cento e cinquenta e dois possuem estrutura tipo  $MgCu_2$ , sessenta e sete têm estrutura tipo  $MgZn_2$  e quatro apresentam estrutura tipo  $MgNi_2$ .

A estrutura tipo  $MgCu_2$  é cúbica, com vinte e quatro átomos por célula unitária. É uma estrutura resultante da inter

penetração de duas subestruturas formadas pelos átomos A(Mg) e B(Cu), respectivamente. Os átomos B(Cu) ocupam os ângulos dos tetraedros, ligados entre si pelas pontas, como mostra a Fig. 2.2.1(a). Nos espaços entre os tetraedros, estão os átomos A(Mg), que são os maiores.

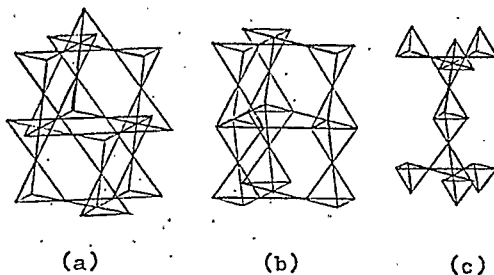


Fig. 2.2.1 - Estrutura cristalina das fases de Laves Tipo  $MgCu_2$  (a) ; Tipo  $MgZn_2$  (b); Tipo  $MgNi_2$  (c).

A disposição dos átomos A tem uma estrutura cúbica do tipo diamante. A coordenação de um átomo A é de quatro outros átomos A a uma distância de  $a\sqrt{3/4}$ , mais doze átomos a uma distância ligeiramente menor que  $a\sqrt{11/8}$ . Cada um dos átomos B tem como vizinhos seis átomos B a uma distância de  $a\sqrt{2/4}$  e seis átomos A a uma distância de  $a\sqrt{11/8}$ .

A Fig. 2.2.2 mostra a estrutura da célula unitária do  $MgCu_2$ , segundo Wernick<sup>(54)</sup>.

Nos compostos magnéticos do tipo  $MgCu_2$  existem três direções de fácil magnetização, como mostra a Fig. 2.2.3.

De acordo com a direção de magnetização, os sítios ocupados pelos átomos B apresentam diferentes características:

- (a) - magnetização segundo uma direção  $\langle 111 \rangle$ , que coincide com um eixo ternário dos tetraedros de átomos B.

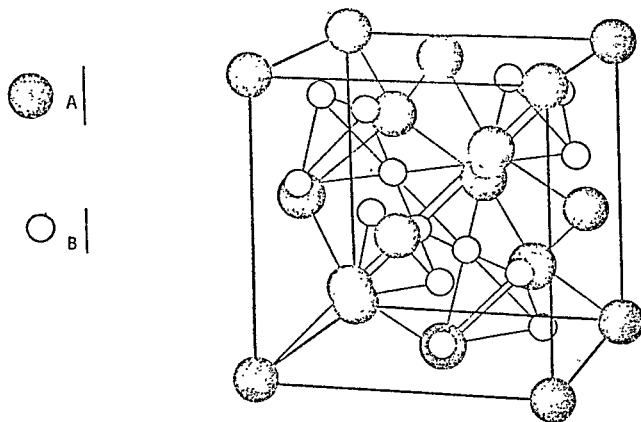


Fig. 2.2.2 - Estrutura da célula unitária das fases de Laves cúbicas tipo  $MgCu_2$ .

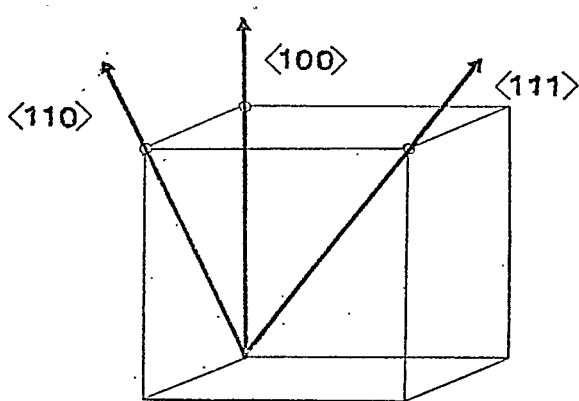


Fig. 2.2.3 - Direções de magnetização dos compostos magnéticos tipo  $MgCu_2$ .

Quando a magnetização é segundo este eixo, os sítios B não são equivalentes, existindo dois tipos: em um deles, (I), o gradiente de campo elétrico é axial e forma um ângulo  $\theta = 70^\circ$  com a direção de magnetização; no outro sítio (II)  $\theta = 0^\circ$ . O campo hiperfino é, também, diferente nos dois sítios. A diferença é da ordem dos campos dipolares iônicos. Dos quatro átomos de

cada tetraedro, um ocupa um sítio II e três ocupam sítios I. Como exemplos deste tipo de magnetização, citamos o  $ZrFe_2$  e o  $TmFe_2$ , segundo Bowden (44).

(b) - Magnetização ao longo de um eixo  $\langle 101 \rangle$ .

Neste caso, os sítios são igualmente populados, com  $\theta_I = 35^\circ 16'$  e  $\theta_{II} = 90^\circ$ . Como exemplo, citamos o  $LuFe_2$  segundo Guimarães (45).

(c) - Magnetização em uma direção  $\langle 100 \rangle$ .

Neste caso, todos os sítios dos átomos B são equivalentes. Têm este comportamento o  $HoFe_2$  e o  $DyFe_2$ , segundo Bowden (44).

A estrutura do tipo  $MgZn_2$  tem doze átomos por célula unitária. Os átomos B (Zn) estão dispostos em tetraedros que se ligam alternadamente base a base e ponta a ponta, como mostra a Fig. 2.2.1(b). Os átomos A (Mg), que são os maiores, estão nos espaços entre os tetraedros. Cada átomo A está coordenado de forma tetraedral a quatro outros átomos A, em arranjo semelhante ao da estrutura hexagonal do tipo wurtzita.

A estrutura do tipo  $MgNi_2$  tem vinte e quatro átomos por célula unitária. Os átomos B (Ni) estão dispostos em tetraedros, em uma forma intermediária às estruturas anteriores, como mostra a Fig. 2.2.1(c). Os átomos A (Mg) estão coordenados de forma tetraedral a quatro outros átomos A, de uma forma que é, também, uma mistura das anteriores (cúbica, tipo diamante, no  $MgCu_2$  e hexagonal, tipo wurtzita, no  $MgZn_2$ ), como mostra a Fig. 2.2.4.

As três estruturas estão relacionadas entre si, podendo-se considerar a estrutura tipo  $MgNi_2$  como uma forma de tran-

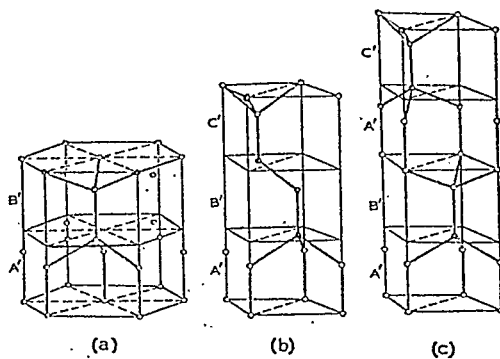


Fig. 2.2.4 - Tipos de coordenação das fases de Laves: (a) hexagonal, tipo Wartzita -  $MgZn_2$ ; (b) cúbica, tipo diamante -  $MgCu_2$ ; (c) mistura das formas (a) e (b) -  $MgNi_2$ .

sição entre as outras duas. Em todas elas, o número de vizinhos mais próximos é o mesmo, ou seja, 4A e 12B para os átomos A e 6A e 6B para os átomos B. As Figs. 2.2.4 e 2.2.2 mostram a disposição dos átomos A e B, nas três estruturas, respectivamente, segundo Wernick<sup>(54)</sup>.

As primeiras fases de Laves contendo terras raras foram estudadas em 1943 por Klemm e colaboradores<sup>(55)</sup>. A crescente utilidade dos metais de terras raras, a descoberta de que eles formavam fases de Laves com os metais nobres<sup>(56)</sup> e com os elementos de transição 3d e com o alumínio<sup>(57,58,59)</sup>, proporcionou um crescente interesse pelas propriedades destes compostos intermetálicos, tendo sido já identificados cerca de uma centena de compostos do tipo  $MgCu_2$  contendo uma terra rara e Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Ir, Pt, Rh.

O interesse em estudar as fases de Laves contendo terras raras provém, em parte, da conveniência de se ter lantanídeos em estruturas isomorfas. A ocorrência de compostos do tipo

$MgCu_2$  fornece um meio adequado para o estudo das terras raras com simetria cúbica no estado metálico.

Citamos, como exemplo, o problema do ordenamento de spin, que pode ser muito complexo em alguns metais de terras raras, enquanto que as propriedades magnéticas da maior parte das fases de Laves têm sido satisfatoriamente explicadas em termos do simples acoplamento ferro ou antiferromagnético.

### 2.3 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

As interações magnéticas que ocorrem em compostos intermetálicos do tipo R-M, onde R é uma terra rara e M é um elemento de transição 3d, podem ser resumidas em três tipos:

2.3.a - A interação R-R.

2.3.b - A interação M-M.

2.3.c - A interação R-M.

Faremos, a seguir, um pequeno resumo destes tipos de interação.

#### 2.3.a - Interação R-R

A interação entre os momentos magnéticos dos átomos de terras raras (R-R) é a mais fraca dentre os tipos apresentados. Devido à pequena extensão espacial da função de onda 4f, o acoplamento magnético se processa indiretamente, uma vez que não existe a superposição das funções de onda 4f. A interação pode ser explicada pela polarização de spin dos elétrons de condução.

Este tipo de interação é geralmente descrito pela te-

oria de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY). Maiores detalhes são encontrados no trabalho de De Gennes, de 1962<sup>(5)</sup>.

### 2.3.b - Interação M-M

A interação M-M é muito mais forte. É uma consequência direta da maior extensão espacial das funções de onda 3d, se comparadas às funções de onda 4f.

A grande extensão espacial das funções de onda 3d faz com que as funções de onda dos átomos vizinhos apresentem forte superposição. Isto torna possível aos elétrons 3d moverem-se através de toda a rede, como elétrons de condução. A relativamente forte interação de troca efetiva entre os elétrons 3d pode conduzir a uma situação na qual o número de elétrons com spin para cima e com spin para baixo seja sempre igual, como no caso dos elétrons s de condução, mas podem, por exemplo, mostrar uma preferência para a direção de spin para cima.

Como alternativa, podemos descrever esta situação estabelecendo que a sub-banda 3d com elétrons de spin para cima está mais ocupada do que a sub-banda com elétrons de spin para baixo. Em sua forma mais simples, o modelo de elétrons itinerantes prevê o desdobramento de troca ("exchange splitting") entre as duas sub-bandas 3d e, portanto, um momento magnético, se o critério de Stoner<sup>(60)</sup> for satisfeito:

$$IN(E_F) - 1 \geq 0 \quad (2.3.b.1)$$

onde:

- I → repulsão coulombiana efetiva entre os elétrons 3d.
- N(E<sub>F</sub>) → densidade de estados dos elétrons 3d no nível de Fermi.

### 2.3.c - Interação R-M

Além do modelo de elétrons itinerantes, esforços têm sido desenvolvidos a fim de explicar o comportamento magnético dos compostos intermetálicos por meio de outros modelos localizados.

Assim, Buschow, em 1971<sup>(61)</sup> e Burzo, em 1974<sup>(7)</sup>, discutiram as propriedades magnéticas dos compostos intermetálicos do tipo R-M, em termos do modelo de Friedel<sup>(62)</sup>, sendo que Burzo também mostrou que os efeitos de vizinhos são igualmente importantes.

As propriedades magnéticas de vários compostos do tipo R-Fe e R-Mn, baseados na teoria RKKY, foram estudadas por Kirchmayr, em 1969<sup>(6)</sup>, sendo que, em 1978, foi apresentado um trabalho mais completo sobre magnetismo em compostos intermetálicos do tipo R-M<sup>(63)</sup>.

A interação magnética entre os momentos de R e M tem uma força intermediária entre os dois tipos de interação discutidos anteriormente (R-R e M-M).

Os momentos de saturação dos compostos intermetálicos R-M, nos quais tanto R quanto M possuem um momento magnético, podem ser interpretados como o resultado de um acoplamento antiparalelo entre as sub-redes R e M, no caso de R ser uma terra rara pesada, e um acoplamento paralelo, se R é uma terra rara leve.

Abaixo da temperatura de Curie, a sub-rede R torna-se progressivamente mais ordenada antiparalelamente em relação à sub-rede M. A uma dada temperatura, as magnetizações de ambas as sub-redes podem se cancelar, fato que aparece na magnetiza -



ção dependente da temperatura como um mínimo pronunciado. Tais mínimos não são observados nos compostos R-M nos quais R é uma terra rara leve.

Estes resultados são interpretados na hipótese de que os momentos 3d se acoplam antiferromagneticamente com o momento de spin da terra rara. As diferenças observadas no comportamento entre compostos nos quais R é uma terra rara pesada ou leve provêm do fato de que, para a primeira, o momento angular total da terra rara é dado por  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ , enquanto que, para a última, ele é  $\vec{J} = \vec{L} - \vec{S}$ .

O fato de que os momentos de spin 4f se acoplam anti-paralelamente aos momentos 3d, foi explicado por Wallace, em 1968<sup>(64)</sup>, e por Gomes e Guimarães, em 1974<sup>(65)</sup>, com um modelo no qual a interação entre os dois tipos de momentos é suposta proceder indiretamente através da polarização dos elétrons s de condução.

Um modelo completamente diferente foi proposto por Campbell, em 1972<sup>(66)</sup> que realça o importante papel dos elétrons 5d das terras raras. Os spins 4f criam um momento local positivo 5d, através da mudança (troca) 4f-5d. O acoplamento 4f-3d provêm, então, indiretamente, da interação 3d-5d. Campbell prova que, em relação ao seu caráter de elétron d, as terras raras podem ser consideradas como pertencendo à primeira metade das séries de metais de transição, enquanto que o Fe, Co e Ni, por exemplo, pertencem à segunda metade. Se a interação 3d-5d é negativa, espera-se um acoplamento 4f-3d antiferromagnético.

### 2.3.1 - Propriedades Magnéticas dos Compostos Pseudo-Binários

Poderemos obter um maior entendimento da natureza da interação de troca entre os momentos 3d e 4f, assim como dos próprios momentos 3d, ao estudarmos as mudanças que ocorrem nas propriedades magnéticas, quando um dos elementos (ou os dois) que compõem os compostos intermetálicos do tipo R-M é, gradualmente, substituído por um terceiro elemento (ou elementos), de tal modo que o tipo estrutural do composto é preservado. Temos, assim, compostos do tipo  $R(M_{1-x}M'_x)_n$  e do tipo  $R_{1-x}R'_xM_n$ .

Tais compostos têm a mesma estrutura dos compostos binários e não são estritamente, compostos ternários, porém, soluções sólidas de compostos binários; por isso, possuem a denominação genérica de "compostos pseudo-binários".

Faremos um breve relato das propriedades magnéticas dos compostos pseudo-binários do tipo  $R(M_{1-x}M'_x)_n$ .

Em trabalhos de Taylor de 1971<sup>(8)</sup>, podemos observar os resultados das medidas magnéticas de várias séries de pseudo-binários do tipo  $Y(Fe_{1-x}Co_x)_n$ ,  $Y(Fe_{1-x}Ni_x)_n$  e  $Y(Co_{1-x}Ni_x)_n$ . O crescimento de x nestas séries é equivalente ao crescimento da concentração de elétrons 3d.

Na maior parte das séries de compostos contendo Fe, um acréscimo de x significa um acréscimo inicial do momento de elétrons 3d por átomo. Depois de passar por um máximo, um acréscimo adicional de x leva a um decréscimo contínuo do momento 3d por átomo. Estes resultados foram interpretados em termos do modelo de banda rígida, de uma maneira semelhante à realizada por Piercy e Taylor em 1968<sup>(67)</sup>, para compostos  $Y(Fe_{1-x}Co_x)_2$ . Estes autores supuseram que os elétrons 3d do Co e Fe, nestes

compostos, repartiam entre si uma banda 3d comum que, gradualmente, tornava-se mais preenchida com o acréscimo de x.

As propriedades magnéticas dos compostos do tipo  $Y(Fe_{1-x}Al_x)_2$  foram investigadas por Buschow em 1975<sup>(68)</sup> e por Besnus e colaboradores em 1977<sup>(9)</sup>. Há uma rápida queda no momento magnético e na temperatura de Curie para pequenas concentrações de Al.

Os resultados acima se aplicam quando R(terra rara) é não magnética. Quando R representa uma terra rara com momento magnético, genericamente, podemos dizer que o momento da terra rara se acopla antiparalelamente aos momentos 3d. A magnetização total da sub-banda 3d cresce devido à influência da polarização do spin da terra rara.

Nos casos onde os átomos de R têm um momento orbital, a interpretação dos dados de magnetização é, em geral, seriamente dificultada pela presença de efeitos de campos cristalinos. Há uma forte redução dos momentos das terras raras e, também, uma forte anisotropia magnetocristalina, com campos anisotrópicos. Por estas razões, a magnetização da sub-rede 3d, quando deduzida da magnetização total observada, deve ser encarada com reservas.

Isto não acontece nos compostos intermetálicos pseudo-binários com Gd, pois o  $Gd^{3+}$  é um estado s, nos quais os efeitos de campo cristalino podem ser desprezados. Um trabalho recente, que nos oferece bons resultados magnéticos dos compostos  $Gd(Al_xFe_{1-x})_2$  é de Besnus e colaboradores, de 1979<sup>(69)</sup>.

#### 2.4 - INTERAÇÕES HIPERFINAS

## 2.4 - INTERAÇÕES HIPERFINAS

O estudo das interações hiperfinas em compostos intermetálicos através das espectroscopias Mössbauer e NMR, entre outras técnicas, é da maior importância para a determinação de suas propriedades magnéticas. Em compostos de mesma estrutura cristalina, as diferentes orientações dos eixos de fácil magnetização em relação aos eixos cristalográficos, levam a diferentes tipos de espectros Mössbauer. Além disso, as técnicas de ressonância também oferecem informações sobre o caráter local da magnetização, através dos campos hiperfinos medidos nos vários sítios cristalográficos de um dado composto intermetálico tipo R-M.

No capítulo anterior, eq. (1.2.3.6), já nos referimos aos campos hiperfinos efetivos ( $H_{ef}$ ), medidos nos núcleos de Fe, em compostos do tipo  $RFe_2$ , por vários autores. Guimarães e Bunbury, em 1973<sup>(45)</sup>, mostraram que os campos hiperfinos do Fe, nestes compostos, dependem do momento de spin da terra rara.

Os campos hiperfinos ( $H_{hf}$ ), obtidos a partir dos campos efetivos medidos, são dados por:

$$H_{hf} = H_{PC} + H_{EC} + H_{Orb} \quad (2.4.1)$$

onde  $H_{PC}$  e  $H_{EC}$  representam os termos devidos à polarização do caroço e à polarização dos elétrons de condução, respectivamente. Em muitos casos, não existe momento orbital, de modo que podemos ter  $H_{Orb} = 0$ . O termo  $H_{EC}$  é composto de uma contribuição  $H_{PI}$ , que aparece devido à polarização do elétron de condução causada pelo momento intrínseco, próprio, presente no íon em cujo núcleo o campo hiperfino é medido e, além disso, das con

tribuições  $H_M$  e  $H_R$ , devido à polarização do elétron de condução causada pelos momentos de M e R, segundo Hüfner(70).

Teremos, então:

$$H_{hf} = H_{PC} + H_{PI} + H_M + H_R \quad (2.4.2)$$

A polarização dos elétrons s de condução, causada pelos momentos das terras raras, é mais convenientemente expressa em termos do formalismo RKKY, onde  $H_R$  é proporcional a  $(g-1)J \sum_i F(2k_F r_i)$ . O somatório  $\sum_i$  se estende sobre todas as distâncias  $r_i$  entre o núcleo central de M e os átomos de R da rede; a função  $F(2k_F r)$  é a função RKKY(71). Para séries da compostos de mesma estrutura, a função soma  $\sum_i F(2k_F r_i)$  pode ser considerada constante, de modo que  $H_R$ , nestas séries, é proporcional a  $(g-1)J$ . Os termos  $H_{PC}$ ,  $H_{PI}$  e  $H_M$  podem ser considerados como sendo proporcionais ao momento do metal de transição,  $\mu_M$ .

Para compostos tipo R-M (terra rara-metal de transição), a intensidade dos momentos de M depende da natureza da terra rara R. Burzo, em 1976(72) e Morariu e colaboradores(46), também em 1976, obtiveram os coeficientes de campo molecular  $J_{MM}$  e  $J_{RM}$  das interações M-M e R-M, a partir de dados paramagnéticos tão bons quanto os dados obtidos em regimes magneticamente ordenados, usando o formalismo de Néel, de 1948(73). Nos compostos  $RFe_2$ , Burzo encontrou que os momentos 3d dos metais de transição ( $\mu_M$ ) caminham linearmente com o campo de troca ( $H_{Tr}(M)$ ) atuando sobre os momentos 3d, de modo que:

$$\mu_M = \mu_M(0) + V_M H_{Tr}(M) \quad (2.4.3)$$

onde

$$H_{Tr}(M) = J_{MM}\mu + J_{RM}g \langle J_Z \rangle$$

Nas séries RFe<sub>2</sub>,  $\mu_M(0) = 1,44\mu_B$ , enquanto que, em análises semelhantes de RCo<sub>2</sub>,  $\mu_M(0) = 0$ . As constantes de proporcionalidade  $V_M$  foram deduzidas a partir dos resultados das séries de pseudo-binários do tipo: Gd<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>M<sub>2</sub>. Assim sendo,  $V_{Fe} = (1/18) \times 10^{-6} \mu_B/G$ . Burzo usou estas constantes de proporcionalidade para calcular o excesso do momento do metal de transição devido à influência polarizante do momento do spin R em compostos do tipo R-Fe<sub>2</sub> e R-Co<sub>2</sub>.

Podemos escrever a eq. (2.4.3) como:

$$\mu_M = \mu_M(0) + VJ_{MM}\mu_M + VJ'_{RM}(g-1)J \quad (2.4.4)$$

Desde que se deseje incluir, nestas considerações, compostos nos quais a componente R tem momento orbital e momento de spin ( $L \neq 0$ ), a constante  $J'_{RM}$  é definida de modo que o momento 3d induzido é proporcional ao momento de spin de R.

Se R não tem momento, então:

$$\bar{\mu}_M = \mu_M(0) + VH_{Tr} = \mu_M(0) + VJ_{MM}\bar{\mu}_M \quad (2.4.5)$$

Subtraindo-se a eq. (2.4.4) da eq. (2.4.5), chega-se a uma expressão do momento excedente  $\Delta\mu_M = \mu_M - \bar{\mu}_M$ , dada por:

$$\Delta\mu = (g-1)J \left[ VJ'_{RM}(1-VJ_{MM})^{-1} \right]$$

Se supomos que as constantes de interação  $J'_{RM}$  e  $J_{MM}$

são constantes para os compostos isoestruturais, encontramos que o momento excedente e, portanto, os campos hiperfinos excedentes, como  $H_R$ , são proporcionais a  $(g-1)J$ .

Em compostos  $YFe_2$ , somente os momentos 3d estão presentes. Guimarães e Bunbury<sup>(45)</sup> em 1973 e Oppelt e Buschow, em 1976<sup>(74)</sup>, usaram um modelo de duas bandas para avaliar as contribuições relativas dos elétrons d ( $\mu_d$ ) e s ( $\mu_s$ ) para a magnetização total ( $\mu$ ).

Neste modelo, a magnetização total  $\mu$  e o campo hiperfino do Fe, são dados por:

$$\mu = \mu_d + \mu_s \quad (2.4.6)$$

$$H_{hf}(Fe) = A_{3d}\mu_d + A_s\mu_s \quad (2.4.7)$$

Usando os valores experimentais para  $\mu$  e  $H_{hf}(Fe)$ , em combinação com os valores da literatura para as constantes de acoplamento do campo hiperfino  $A_{3d}$  e  $A_s$ , nota-se que  $\mu_s$  tem sinal oposto a  $\mu_d$ .

Como já foi mencionado<sup>(8,67,68)</sup>, medidas de magnetização de vários sistemas  $R(Fe_{1-x}Co_x)_2$  mostram que, de acordo com o acréscimo da concentração, a magnetização da sub-rede 3d primeiro cresce e depois decresce. Experiências de efeito Mössbauer em tais sistemas mostram que uma dependência com a concentração semelhante acontece com os campos hiperfinos, como visto nos trabalhos de Guimarães e Bunbury de 1973<sup>(45)</sup>, Van der Kraan e Gubbens de 1974<sup>(75)</sup> e Luijpen e colaboradores, de 1977<sup>(76)</sup>. O acréscimo observado no campo hiperfino, para certos valores de concentração, é interpretado como um acréscimo dos momentos

de Fe, uma vez que, nesta faixa de concentração, a magnetização total cresce (74). Luijpen e colaboradores (76) notaram que o súbito decréscimo do  $H_{ef}$  no  $Y(Fe_{1-x}Co_x)_2$ , para  $x > 0,80$ , está muito ligado ao desaparecimento do momento magnético do Co nestas séries. Os autores também notaram que o valor não nulo do  $H_{ef}$  no  $Y(Fe_{1-x}Co_x)_2$ , quando  $x \rightarrow 1$ , pode ser tomado como evidência de que os elétrons 3d dos átomos de Fe permanecem completamente bem localizados, pois não fazem parte de uma banda comum com o Co.

As séries  $Dy(Fe_{1-x}Ni_x)_2$  foram investigadas por Burzo em 1976 (72), que não observou nenhum máximo nos campos hiperfinos do Fe em relação à concentração. Também não foi encontrado nenhum máximo no  $Ce(Fe_{1-x}Ni_x)_2$ , segundo Longworth e colaboradores (77).

Kimball e colaboradores, em 1974 (78), através de espectroscopia Mössbauer, investigaram  $HoFe_2$ ,  $ErFe_2$  e  $TbFe_2$  e encontraram que o deslocamento isomérico e a interação quadrupolar sofrem bruscas mudanças quando a temperatura vai além da temperatura de ordenamento magnético  $T_c$ . A anomalia na interação quadrupolar é atribuída ao desaparecimento da magnetização espontânea acima de  $T_c$ , enquanto que a mudança no deslocamento isomérico é atribuída a um decréscimo na densidade de elétrons nos núcleos de Fe.

Em 1973, Bowden (79) atentou para o fato de que os momentos de spin nuclear do  $^{57}Fe$  podem, em geral, não cair ao longo da direção de magnetização mas, passar ao largo dessas direções, pela ação de efeitos de dipolo localizados.

Os estudos de campos hiperfinos sobre os núcleos terras raras estavam, inicialmente, restritos aos compostos  $RM_2$ .



## CAPÍTULO 3

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

O presente trabalho baseia-se na espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ , que é populado após uma captura eletrônica no  $^{57}\text{Co}$  como mostra a Fig. 3.1.1.

A radiação gama usada em espectroscopia Mössbauer é a proveniente do nível  $E_0 = 14,4$  keV da cascata do  $^{57}\text{Fe}$ . O isótopo do  $^{57}\text{Fe}$  possui características físicas que favorecem ao efeito Mössbauer, tais como:

- o tempo de vida do nível 14,4 keV é de  $9,77 \times 10^{-8}$  s. A largura natural ( $\Gamma$ ) desta linha é de 0,192 mm/s ou  $4,19 \times 10^{-9}$  eV. A resolução é de  $\Gamma/E_0 = 10^{-13}$ .
- A baixa energia de transição do  $^{57}\text{Fe}$  favorece a emissão ou absorção sem recuo, de uma considerável fração de raios  $\gamma$ .
- A baixa abundância natural do isótopo, 2,19%, é compensada pela grande seção de choque para absorção ressonante do nível de 14,4 keV, que é da ordem de  $2,57 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>.

A espectroscopia Mössbauer consiste, em essência, em se determinar experimentalmente a convolução de duas funções  $I(E)$ , uma delas para a emissão e a outra para a absorção ou espalhamento, o que é normalmente feito observando-se a proporção

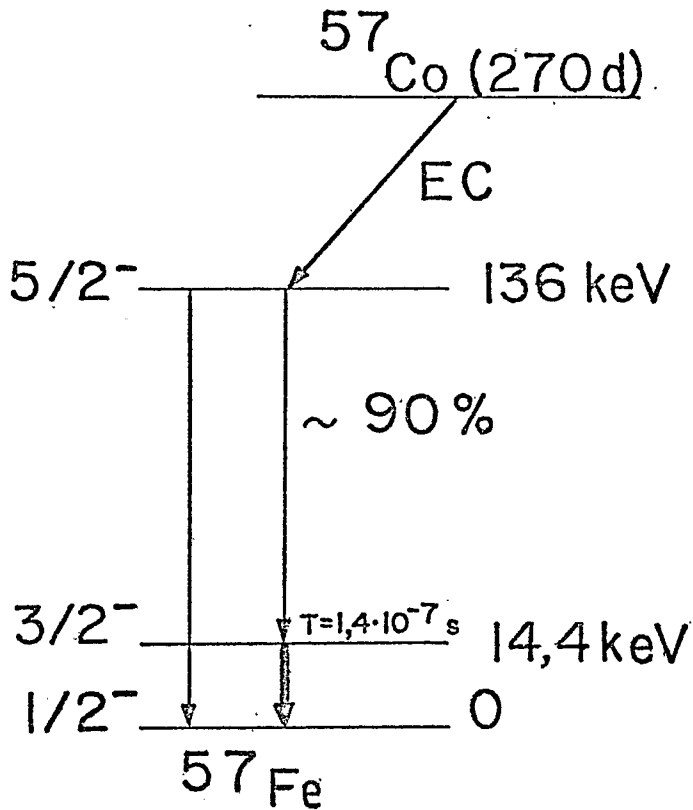


Fig. .3.1.1 - Esquema do decaimento do <sup>57</sup>Co.

dos quanta absorvidos ou espalhados ressonantemente pela amostra sujeita à investigação, como uma função da energia de radiação. Para um núcleo livre, em repouso,  $I(E)$  é dado por Breit e Wigner<sup>(82)</sup>:

$$I(E) = \frac{1}{(E-E_0-R)^2 + \Gamma^2/4} \quad (3.1.1)$$

onde  $R$  é a energia de recuo. Se o núcleo está em um cristal e a rede tem uma probabilidade  $|\langle f | \exp(ik.X) | i \rangle|^2$  de mudar sua energia interna de  $e_i$  para  $e_f$ , poderemos escrever:

$$I(E) = \sum_{i,f} p(i) \frac{|\langle f | \exp(ik.X) | i \rangle|^2}{(E-E_0+e_f-e_i)^2 + \Gamma^2/4} \quad (3.1.2)$$

onde  $p(i)$  é a probabilidade da rede se encontrar, inicialmente, no estado  $i$ .

A eq. (3.1.1) mostra que o espectro gama tem, na vizinhança da energia de excitação nuclear  $E_0$ , uma contribuição da largura natural  $\Gamma$ , que é a linha Mössbauer.

A velocidade relativa entre o absorvedor e a fonte radiativa permite-nos criar ou destruir as condições de ressonância, causadas pela modulação Doppler da energia dos raios gama emitidos pela fonte, que é dada pela equação:

$$E_V = E_0 (1 - v/c) \quad (3.1.3)$$

onde:

$E_0$  → energia de transição, que é a diferença de energia entre os estados nucleares fundamental e excitado.

$c$  → velocidade da luz.

$V$  → velocidade relativa entre o absorvedor e a fonte radiativa.

$E_\gamma$  → energia de emissão, que é a energia modulada da radiação gama.

### 3.2 - INSTRUMENTAÇÃO MÖSSBAUER

As medidas efetuadas neste trabalho foram feitas por geometria de transmissão, com a fonte mantida em aceleração constante através de um transdutor eletromecânico, construído nos laboratórios da Universidade Técnica de Munique.

Este transdutor é excitado por uma forma de onda senoidal. Um gerador de pulso de alta frequência comanda independentemente o avanço de canais. Os dados foram coletados num analisador multicanal Hewlett Packard de 1024 canais, operando em regime de multi-scaler.

O diagrama de bloco do sistema é dado na Fig. 3.2.1.

Esta aparelhagem foi usada em todas as medidas efetuadas em temperatura de hélio líquido (4,2 K).

O detector utilizado foi uma fotomultiplicadora dotada de um cristal cintilador de NaI(Ta), de 0,4 mm de espessura.

A fonte adotada foi de  $^{57}\text{Co}$  difundido em uma matriz de Rh, com atividade de 25 mC. O  $^{57}\text{Co}$  tem uma meia vida de 270 dias e decai ao estado excitado de 136 keV do  $^{57}\text{Fe}$  por captura eletrônica (Fig. 3.1.1).

A calibração foi feita a partir de espectros de ressonância Mössbauer de amostras padronizadas, cujas interações hi-

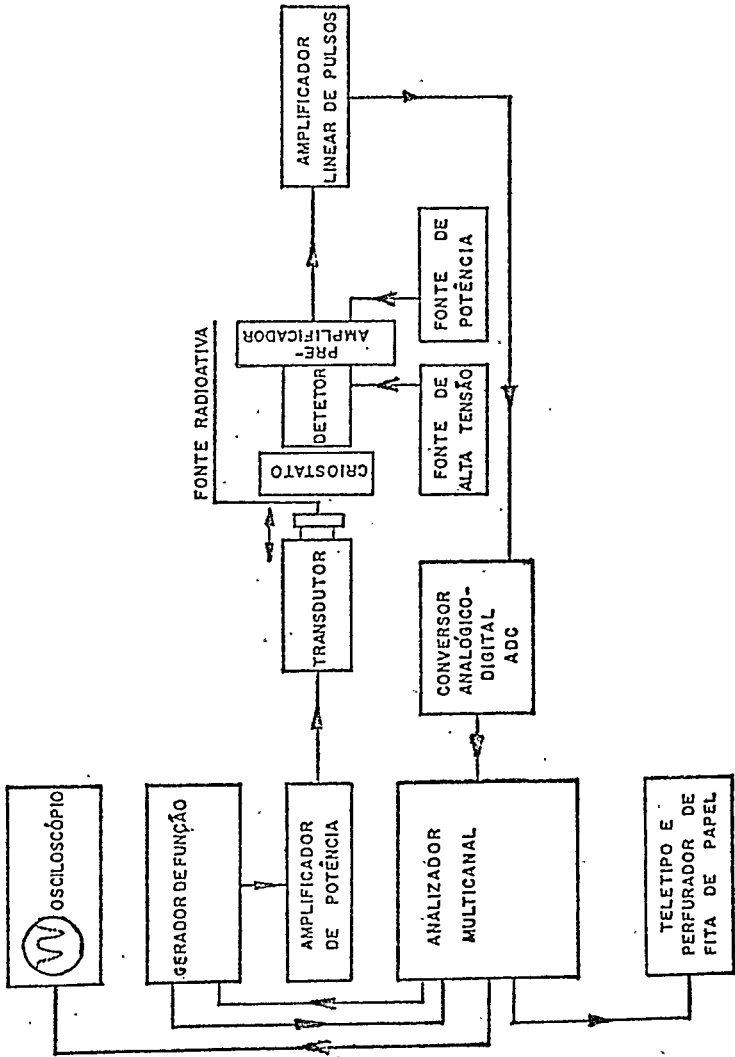


Fig. 3.2.1 - Diagrama de Bloco do Sistema Mössbauer adotado.

perfinas são bem conhecidas. Utilizam-se, normalmente, nitroprussiato de sódio, Fe metálico e outros.

Nossas calibrações foram feitas usando-se a radiação gama de 14,4 keV para ressonância Mössbauer no  $^{57}\text{Fe}$  natural. Este nível tem uma meia vida de  $9,77 \times 10^{-8}\text{s}$ ; a largura de linha a meia altura com este absorvedor é de 0,28 mm/s. A abundância do isótopo no ferro natural é de 2,19%.

Os spins dos estados fundamental e excitado são:  $I_{\text{fund}} = 1/2$ ;  $I_{\text{exc}} = 3/2$ . Como a radiação gama é quase unicamente M1, há em um campo magnético seis transições permitidas entre o estado fundamental e os sub-níveis dos estados excitados, sendo que as probabilidades de transição são dadas pelos coeficientes de Clebsch-Gordan correspondentes. As seções de choque resultantes para as seis transições guardam entre si as relações 3:2:1:1:2:3, que são, então, as intensidades relativas das linhas em um espectro Mössbauer obtido com uma fonte não desdobrada e um absorvedor em pó, ferromagnético, bastante fino.

As medidas do presente trabalho foram efetuadas à temperatura do hélio líquido, ou seja, 4,2 K. Para tanto, fizemos uso de um criostato especial, no qual fonte e absorvedor ficam à temperatura de 4,2 K, construído pela Suljian Cryogenics.

Para realizar as medidas, adaptou-se ao transdutor senoidal um longo tubo metálico que continha no seu interior uma haste fina que propaga o movimento oscilatório.

A fonte e o absorvedor foram colocados na extremidade do tubo metálico, que por sua vez foi mergulhado diretamente no reservatório de hélio. O tubo foi previamente resfriado a fim de reduzir a evaporação de hélio.

A câmara externa foi alimentada constantemente com ni

trogênio líquido para evitar a evaporação rápida do hélio, que fica em uma câmara interna com capacidade de quatro litros. Em condições normais de vácuo ( $10^{-8}$  mm de Hg) e alimentação de Ni líquido, manteve-se o He líquido por até quarenta horas.

Através de um fluxímetro para gás e, também, pela perda de vácuo do sistema, acompanhou-se a evaporação total de He, que foi recolhido num sistema fechado de circulação, permitindo seu reaproveitamento para novas liquefações.

### 3.3 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.

Após o cálculo estequiométrico de seus componentes, os compostos intermetálicos  $Gd(Al_xFe_{1-x})_2$  foram preparados fundindo-se os mesmos em um forno de arco voltaico, em atmosfera de gás argônio, com pureza de 99,99%, a uma pressão de 0,5 atmosferas. As amostras repousavam em uma base de cobre resfriada à água e foram fundidas através de uma descarga elétrica de cinquenta volts a quarenta ampères em um eletrodo de tungstênio. Foram efetuadas duas fusões para cada amostra, para garantir a homogeneidade.

Fizemos amostras de  $Gd(Al_xFe_{1-x})_2$  nas seguintes concentrações:  $x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,75; 0,80; 0,85; 0,90$ .

Durante a fusão, não houve praticamente perda de material por evaporação, apenas da ordem de 0,2% a 0,4%. Deve-se esclarecer que as temperaturas de ebulição dos metais utilizados nas amostras são praticamente iguais à pressão atmosférica, ou seja,  $2700^{\circ}C$ ,  $2057^{\circ}C$ ,  $3000^{\circ}C$  para o Gd, Al e Fe, respectivamente.

te e, portanto, a estequiometria não foi afetada pela fusão.

A pureza dos metais empregados foi de 99,9% para o Gd, fornecido pela Rare Earth Products Ltd., 99,99% para o Al e 99,999% para o Fe, fornecidos pela Johnson Mathey Inc.

Após a fusão os compostos foram homogeneizados por um tratamento térmico de 1000°C por dez dias em um tubo de quartzo mantido a um vácuo de  $4 \times 10^{-6}$  torr e em atmosfera de argônio. Imediatamente após o tratamento térmico, os compostos foram sujeitos a um brusco resfriamento, por imersão em nitrogênio líquido, para evitar a formação de aglomerados (clusters) nos meses.

Os absorvedores Mössbauer foram preparados moendo-se os compostos sob acetona, para evitar oxidação e, depois, misturando-se o pó formado com graxa de vácuo, a fim de assegurar a homogeneidade dos absorvedores, assim como permitir uma perfeita adequação ao porta-absorvedor.

### 3.4 - DETERMINAÇÃO DAS ESTRUTURAS

Para a determinação das estruturas cristalinas dos compostos  $Gd(Al_xFe_{1-x})_2$  foram realizados espectros de raios-X no espectrômetro do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN). As análises de raios-X revelaram que as amostras têm estrutura cúbica tipo  $MgCu_2$ . A linha  $K\alpha$  do Cobalto foi usada em todos os casos.

Os valores dos parâmetros de rede,  $a_0$ , foram obtidos utilizando-se a expressão:

$$a_0 = \sqrt{\sum_i A_i^2 / \sum_i A_i \sin \theta_i} \quad (3.4.1)$$



onde:

$$A_i = n \lambda/2 (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (3.4.2)$$

sendo:

- $\lambda$  → comprimento de onda do raio-X
- $\theta$  → ângulos de reflexão
- $h, k, l$  → planos de reflexão
- $n = 1, 2, 3, \dots$

A eq. (3.4.1) foi calculada através de um programa de computador ajustado pelo processo de mínimos quadrados.

Os parâmetros de rede  $a_0$  dos compostos, possuem uma dependência linear com a concentração, conhecida como lei de Vegard.

Os resultados dos parâmetros de rede podem ser vistos na Fig. 3.4.1.

### 3.5 - TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Para o ajuste dos espectros foi usado o computador IBM 370/145 do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Empregou-se um programa de ajuste feito por G.K. Shenoy e adaptado por F. Wagner. Este programa consiste em:

- a – processar os dados experimentais, linearizando a velocidade senoidal e a superposição das duas imagens do espectro.
- b – Simular o espectro por composição de Lorentzianas, a partir dos parâmetros de entrada, tais como largura de linhas, intensidades e posições.
- c – Ajustar por mínimos quadrados, buscando uma relação entre o

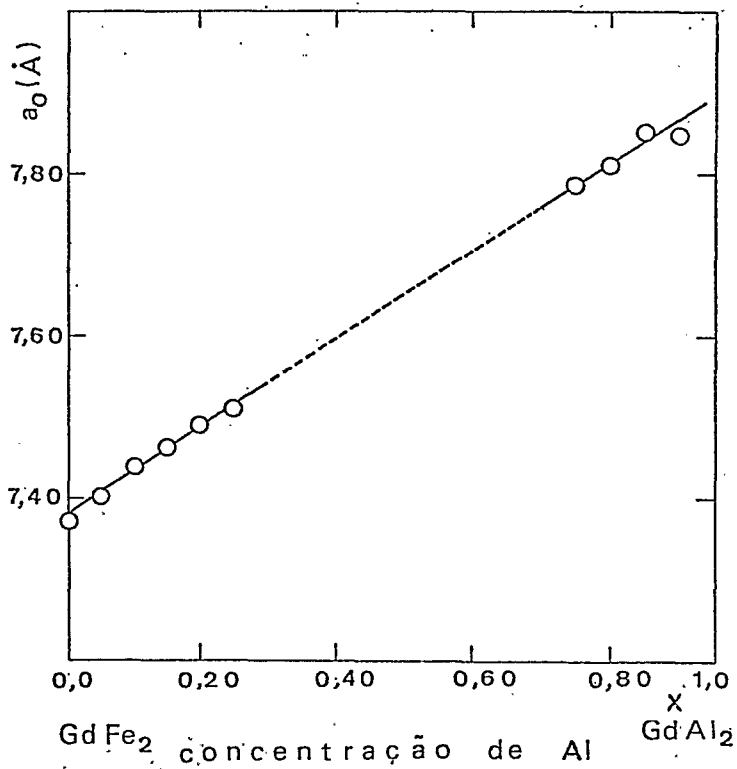


Fig. 3.4.1 - Parâmetros de rede dos compostos intermetálicos pseudo-binários  $Gd(Al_xFe_{1-x})_2$ .

espectro simulado e o experimental, até conseguir uma otimização.

- d - Imprimir os valores dos parâmetros ajustados e seus erros.  
Imprimir os gráficos dos espectros experimentais e ajustados.

A função  $\chi^2$  é usada como critério de ajuste, para espectros de alta estatística. Quando  $\chi^2 = 1$ , temos um bom ajuste. Para espectros de baixa estatística, este critério não pode ser usado (83). Definimos, então,  $\chi^2$  como:

$$\chi^2 = 1/N-n \sum_{\ell=1}^N \left\{ Y_c(\ell) - Y_d(\ell) / \sqrt{Y_d(\ell)} \right\}^2 \quad (3.5.1)$$

onde:

N → número de pontos, ou canais

n → número de parâmetros a serem ajustados

$Y_d(\ell)$  e  $Y_c(\ell)$  → pontos dos espectros experimental e ajustado, em cada canal.

O ajuste dos espectros se faz impondo-se, inicialmente, vínculos nos parâmetros de entrada e, em seguida, o espectro é ajustado, variando-se, independentemente, todos os parâmetros.

No presente trabalho, os espectros Mössbauer foram analisados, inicialmente, como uma superposição de dois espectros de seis linhas cada, correspondentes às duas distribuições mais prováveis de vizinhos de Fe, para cada concentração. As intensidades relativas desses dois espectros foram fixadas a partir das probabilidades relativas das distribuições de seis e cinco primeiros vizinhos de Fe, supondo-se que não havia ocupação prefe-

rencial ("clustering"). Os espectros correspondentes a cada concentração foram ajustados várias vezes, variando-se em cada tentativa os parâmetros iniciais (deslocamento isomérico, campo hiperfino, largura de linha, etc), de modo a se ter certeza de que o computador convergia sempre para o melhor ajuste.

Infelizmente, após várias tentativas, os ajustes se revelaram de mã qualidade, apresentando um  $\chi^2$  muito alto.

Resolvemos, então, fazer uma comparação entre os nossos resultados e os de Maletta e colaboradores, obtidos em 1974<sup>(14)</sup>. Para tanto, utilizamos um programa de simular espectros e, a partir dos pontos experimentais obtidos por Maletta e colaboradores para o  $Dy$ <sup>(14)</sup>, tentamos impor nossa matriz de dados, nada conseguindo. Entretanto, como os espectros obtidos supunham a existência de dois deslocamentos isoméricos, impuzemos esta condição no programa de simulação de espectros, porém, em vão, pois os resultados não eram confiáveis.

Ainda por tentativas, resolvemos impor a condição de dois campos hiperfinos, um para cada sítio, permanecendo em ambos, como primeira aproximação, um mesmo valor da interação quadrupolar e, a seguir, também dois valores de quadrupolo, um para cada sítio. Ainda assim, persistia a mã qualidade dos ajustes obtidos.

Como as tentativas com espectros simulados gerados a partir dos resultados de Maletta e colaboradores<sup>(14)</sup> não convergiam, resolvemos abandonar esta linha de raciocínio.

Sempre procurando encontrar o melhor ajuste para os espectros Mössbauer obtidos, resolvemos efetuar uma mudança na matriz de dados a fim de incluir, como tentativa, as transições proibidas no posicionamento das linhas, aparecendo, então, mais

duas transições ( $-3/2 \rightarrow 1/2$  e  $3/2 \rightarrow -1/2$ ), cada sítio passando a ter, então, oito linhas. Infelizmente, ainda assim, nossos resultados se mostraram falhos, com os ajustes ora não convergindo, ora convergindo, porém, com altos valores de  $\chi^2$ .

Foi então que resolvemos tentar impor a condição de três sítios cristalográficos, correspondendo às três distribuições mais prováveis de primeiros vizinhos de Fe (6,5 e 4) para cada concentração, como realizado por Maletta e colaboradores<sup>(14)</sup>. Nossos ajustes melhoraram significativamente, embora persistissem algumas discrepâncias (desordem entre as relações de intensidades, forma assimétrica dos espectros, etc).

Assim, com base nesses últimos resultados e também no trabalho de Shiga e Nakamura de 1978<sup>(41)</sup>, chegamos a uma forma de ajuste dos espectros Mössbauer que se revelou muito boa e que consiste na superposição de sete conjuntos de espectros, correspondendo às sete configurações possíveis de primeiros vizinhos de Fe (0, 1, 2, ..., 6 vizinhos de Fe) cada um desses sete espectros contendo seis linhas, estando as intensidades dos doublets na razão 3:2:1, excessão feita para o  $GdFe_2$ , que contém dois sítios magnéticos com seis linhas cada, estando as intensidades das mesmas também na relação 3:2:1.

Os resultados do presente trabalho foram obtidos com a hipótese de que os campos magnéticos, o gradiente de campo elétrico e os deslocamentos isoméricos, para cada concentração, dependem linearmente do número de vizinhos de Fe. Por exemplo, o campo magnético no núcleo do átomo de Fe, tendo em sua volta  $n$  vizinhos de Fe, em um composto de concentração  $x$ , é dado por:

$$H_n(x) = H_0(x) + n a(x) \quad (3.5.2)$$

Uma análise alternativa, supondo um termo adicional quadrático sobre um parâmetro  $\underline{n}$ , fornece, essencialmente, o mesmo resultado para  $H_0(x)$  e  $a(x)$ .

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### 4.1 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Os espectros Mössbauer experimentais são complexos. Os picos externos nos espectros das amostras diluídas de  $Al(0,05 \leq x \leq 0,25)$  correspondem ao conjunto de seis linhas dos núcleos de Fe cercados por seis vizinhos de Fe. Quando  $x$  cresce, a intensidade desse conjunto decresce, porém, a separação entre as linhas permanece inalterada, como mostra a Fig. 4.1.1.

Para as amostras com concentração em Al igual ou maior que 75%, os espectros Mössbauer não são resolvidos, como observamos na Fig. 4.1.2.

Na Fig. 4.1.3 podemos observar que os campos hiperfinos para Fe cercados por seis vizinhos, ou seja,  $H_G(x)$ , variam muito pouco com a concentração no começo da série ( $x \leq 0,25$ ) porém, o campo hiperfino médio decresce cerca de 20% no mesmo intervalo. Aliás, a redução no campo médio já se faz sentir a partir da inspeção dos espectros experimentais da Fig. 4.1.1; as linhas ficam menos resolvidas à medida que a concentração cresce. Em direção ao final da série ( $x \geq 0,75$ ), as linhas individuais colapsam, como pode ser observado na Fig. 4.1.2; note-se a mudança na escala de velocidades em relação à Fig. 4.1.1. O colapso mostra que o campo hiperfino médio ( $\bar{H}_{hf}$ ) continua decres-

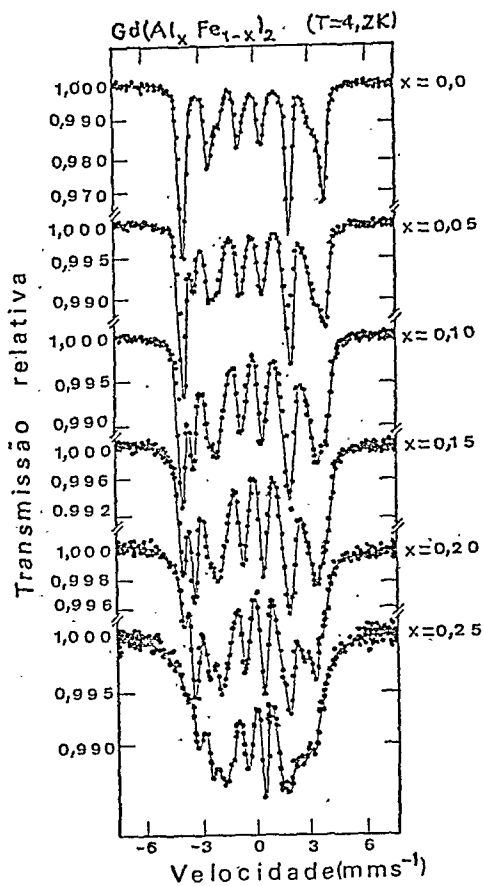


Fig. 4.1.1 - Espectros Mössbauer a 4,2 K dos compostos  $Gd(Al_x Fe_{1-x})_2$  concentrados em Fe.



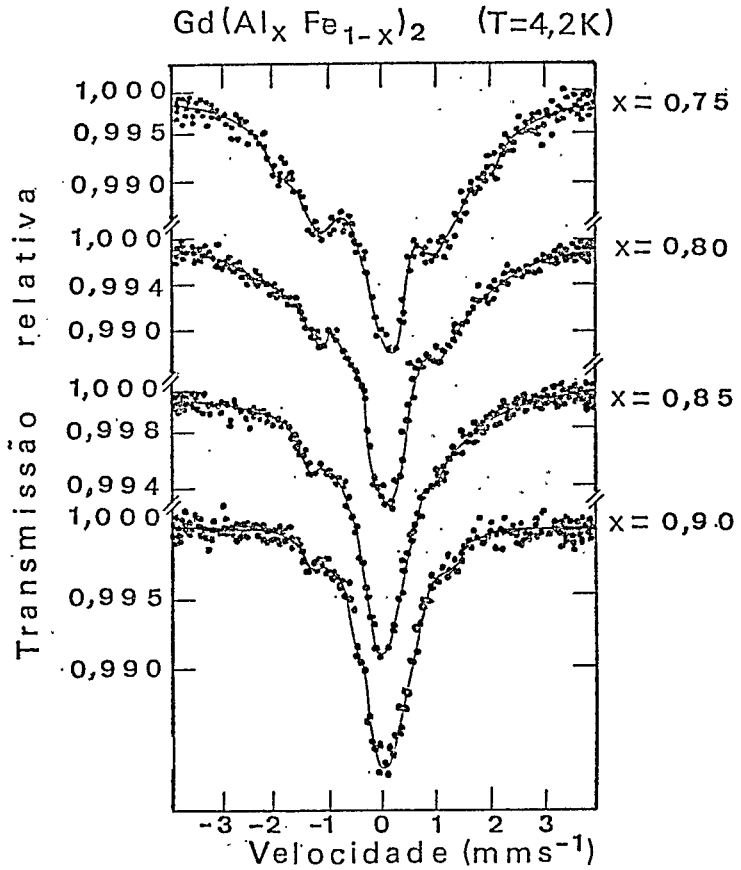


Fig. 4.1.2 - Espectros Mössbauer a 4,2 K dos compostos  $Gd(Al_x Fe_{1-x})_2$  concentrados em Al.

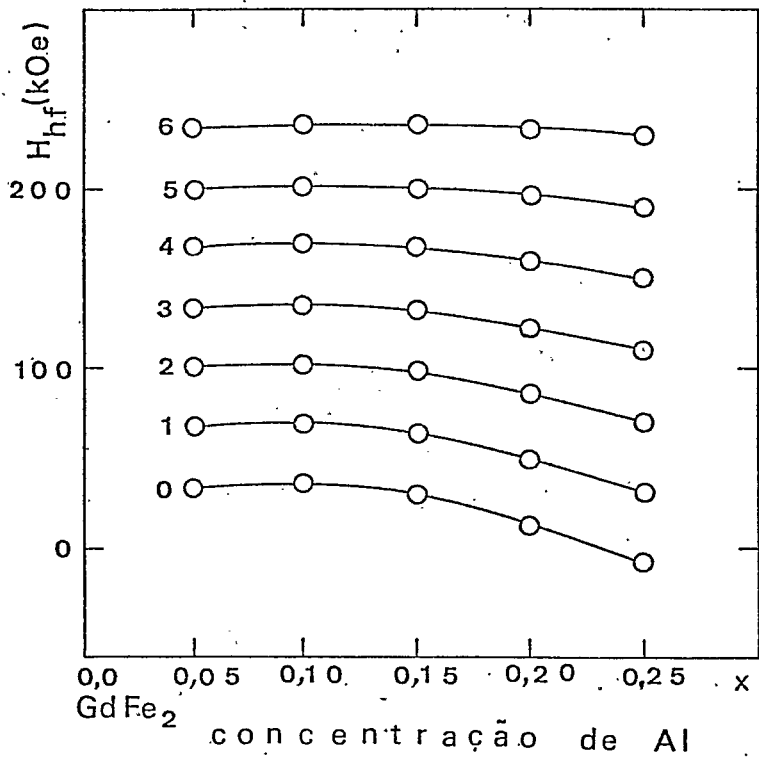


Fig. 4.1.3 - Campos hiperfinos a 4,2 K nos compostos  $Gd(Al_xFe_{1-x})_2$ , concentrados em Fe para diferentes configurações de vizinhos de Fe.

cendo nesta faixa de concentração.

Na Fig. 4.1.3, podemos observar a variação do campo hiperfino como uma função da concentração na região rica em Fe, obtida a partir de ajustes no programa de computador utilizado.

Na Fig. 4.1.4, que corresponde à região de maior concentração de Al, somente são mostrados os valores de campo hiperfino correspondentes às configurações mais prováveis de vizinhos de Fe, isto é, para  $n = 0, 1$  e  $2$ . Nesta faixa de concentração ( $x \geq 0,75$ ), os valores de  $H_n$  (campo) que correspondem às configurações menos prováveis ( $n = 3, 4, 5$  e  $6$ ) não são suficientemente confiáveis. Podemos observar, ainda, uma tendência a um decréscimo mais rápido do campo hiperfino em relação à concentração. Tendência esta que já se faz sentir ao se observar, na região de concentração  $0 < x \leq 0,25$  (Fig. 4.1.3), os menores valores de vizinhos de Fe ( $n = 0, 1, 2$ ).

Ainda na Fig. 4.1.4, notamos que os campos hiperfinos magnéticos, para núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  cercados por zero vizinhos de Fe ( $n = 0$ ), são pequenos e parecem mudar de sinal quando aumentamos a concentração, ou seja, quando mudamos o valor de  $x$ .

Na Fig. 4.1.5 apresentamos os resultados da interação quadrupolar elétrica ( $E_q$ ) na região de concentração diluída de Al. Notamos que o valor de  $E_q$  converge, aproximadamente, para  $0,1 \text{ mms}^{-1}$ , quando  $x$  tende para  $0,25$ , independentemente do número de vizinhos de Fe. Tomamos, então, este valor de  $E_q$  ( $0,1 \text{ mms}^{-1}$ ) em nossas análises dos espectros situados na faixa de concentração entre  $0,75$  e  $0,90$ .

Os valores das larguras de linha ( $W$ ) são mostrados na Fig. 4.1.6, onde notamos que  $W$  cresce em direção aos valores centrais da concentração, provavelmente devido a algumas simpli

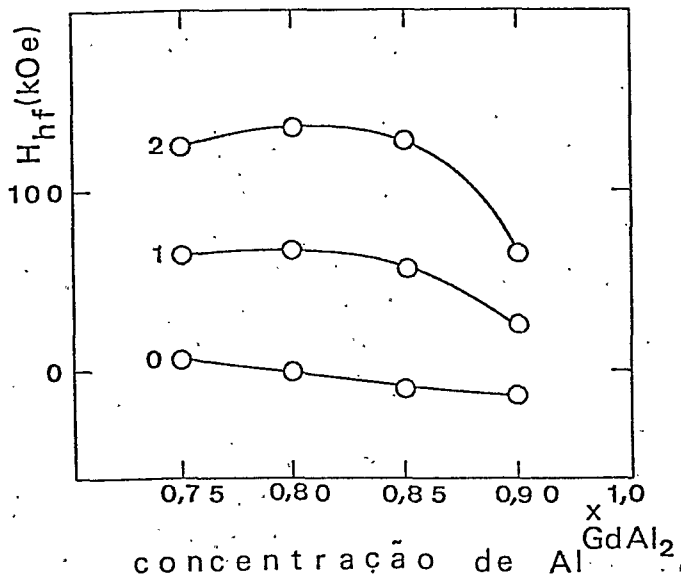


Fig. 4.1.4 - Campos hiperfinos a 4,2 K nos compostos  $Gd(Al_xFe_{1-x})_2$ , concentrados em Al, para 0,1 e 2 configurações de vizinhos de Fe.

ficações feitas na análise. A causa principal desta tendência é termos desprezado os efeitos de segundos vizinhos ( $n = 12$ ), pois, sã consideramos os primeiros vizinhos ( $n = 0, 1, 2, \dots, 6$ ). Supondo-se que, perto dos extremos das séries, a dispersão no número de próximos vizinhos seja menor, também é válido supor menor o alargamento das linhas.

Na Fig. 4.1.7 apresentamos os deslocamentos isoméricos (IS), que decrescem com o acréscimo do número de vizinhos de Fe. Lembramos que os valores dados referem-se a uma fonte de  $^{57}Co(Rh)$  à temperatura do He líquido (4,2 K).

Finalmente, na Fig. 4.1.8, fazemos uma comparação entre os valores dos momentos de  $^{57}Fe$  obtidos por Besnus e colabo

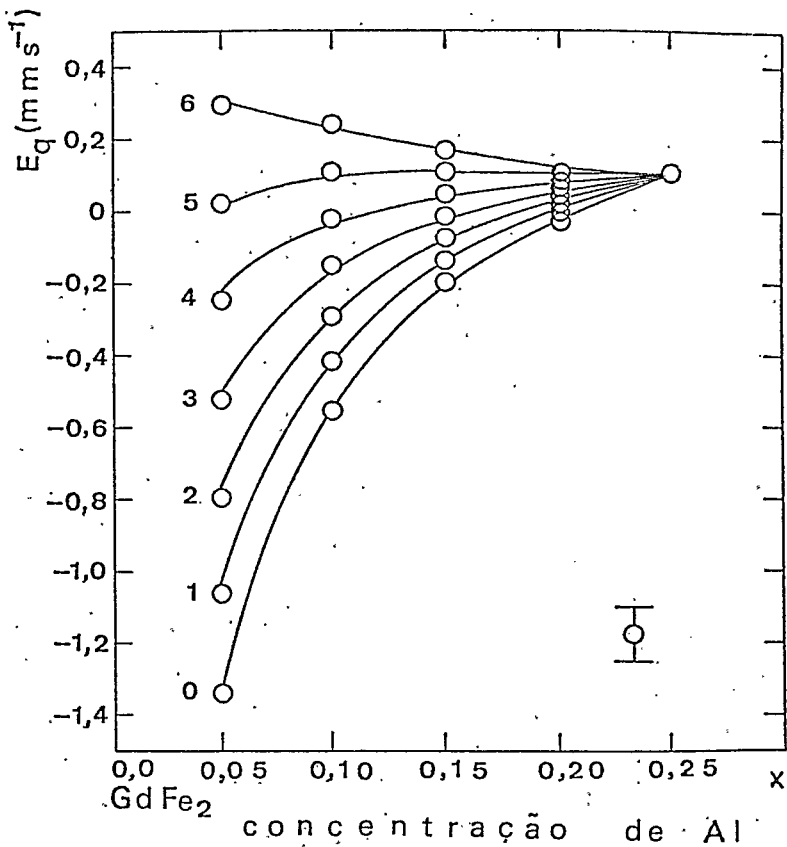


Fig. 4.1.5 - Interação quadrupolar elétrica a 4,2 K nos compostos  $Gd(Al_xFe_{1-x})_2$  concentrados em Fe, para diferentes configurações de vizinhos de Fe. Mostra-se uma típica barra de erros.

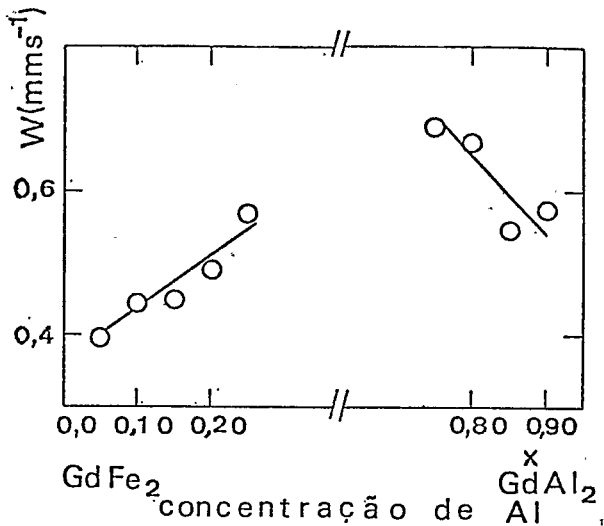


Fig. 4.1.6 - Larguras de linha nos espectros Mössbauer nos compostos  $Gd(Al_xFe_{1-x})_2$ , em função da concentração.

e colaboradores em 1979<sup>(69)</sup> e os valores dos campos hiperfinos médios do  $^{57}Fe$  ( $\bar{H}_{hf}$ ), calculados a partir dos nossos valores medidos de  $H_n$ .

Deve-se salientar que os erros nos parâmetros  $a_0$ ,  $H_{hf}$  e  $W$  são menores que os círculos indicados nas Figs. 3.4.1, Capítulo 3, 4.1.3, 4.1.4 e 4.1.6, respectivamente. Os erros nos parâmetros  $E_q$  e  $IS$  são mostrados, explicitamente, nas Figs. 4.1.5 e 4.1.7. Estes erros são maiores que aqueles obtidos diretamente pelos ajustes do computador.

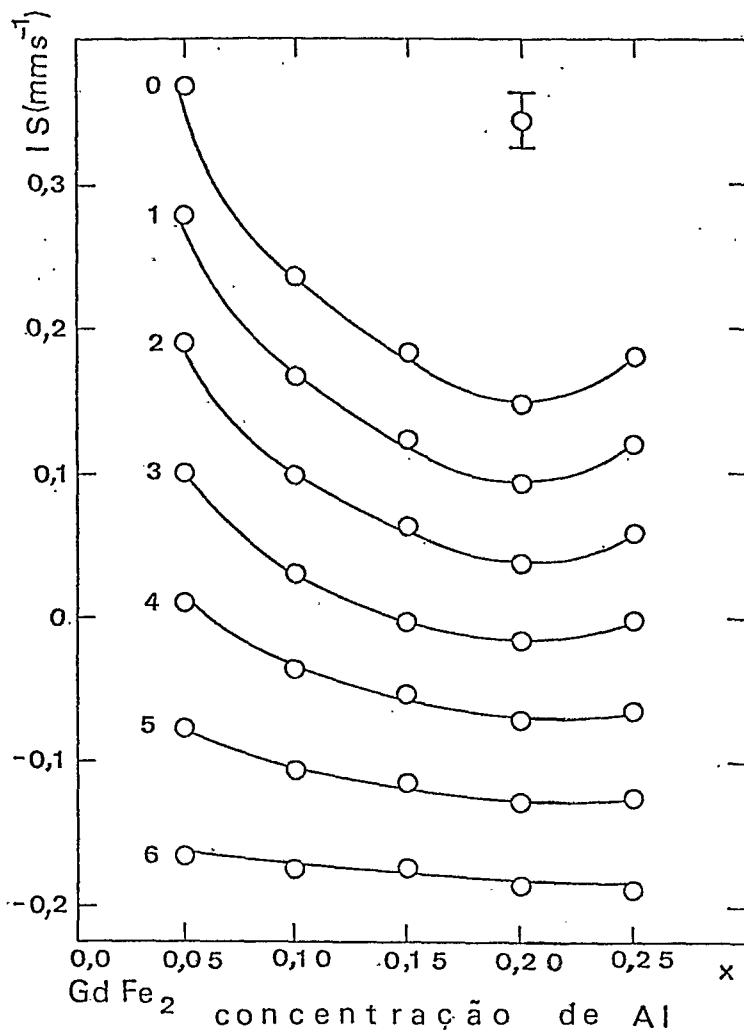


Fig. 4.1.7 - Deslocamentos isoméricos a 4,2 K nos compostos  $\text{Gd}(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2$  concentrados em Fe, relativos a uma fonte  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ , para diferentes configurações de vizinhos de Fe. Mostra-se uma típica barra de erros.

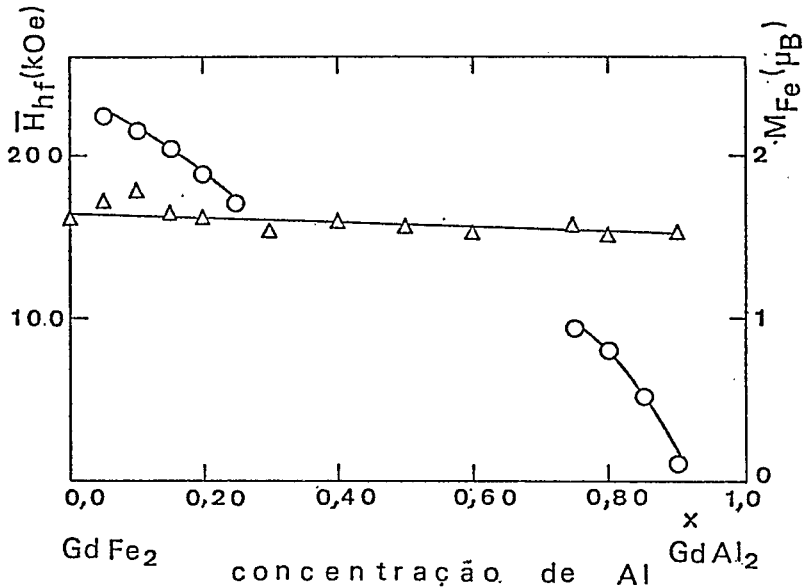


Fig. 4.1.8 - Momento magnético por átomo de Fe: ( $\Delta$ ) medido por Besnus e colaboradores em 1979; (O) campos hiperfinos magnéticos médios calculados a partir dos campos hiperfinos correspondentes a diferentes configurações de vizinhos de Fe, nos compostos  $Gd(Al_xFe_{1-x})_2$ .

## 4.2 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 4.2.1 - Direções de Magnetização e Interações Hiperfinas Magnéticas

A espectroscopia Mössbauer tem sido usada para determinar as direções de fácil magnetização de várias fases de Laves do tipo  $RFe_2$ . Experiências em  $GdFe_2$  (44,84,85,86) nos revelam conclusões conflitantes a este respeito. Um estudo feito por Mizoguchi e colaboradores em 1979 (87), sobre os efeitos dos



desvios da estequiometria, assim como diferenças no tratamento térmico e efeitos das impurezas no Gd metálico, confirmou os resultados de Bowden e colaboradores de 1968<sup>(44)</sup>, que obtiveram um espectro complexo a 77K. A direção de magnetização, não parece ser nem a  $\langle 100 \rangle$  nem a  $\langle 101 \rangle$ .

As medidas efetuadas no presente trabalho no  $\text{GdFe}_2$ , mostram um espectro Mössbauer semelhante ao encontrado por Bowden e colaboradores<sup>(44)</sup>, veja Fig. 4.1.1. Porém, as linhas satélites, em nosso trabalho (Fig. 4.1.1) parecem estar melhor resolvidas, provavelmente devido à temperatura mais baixa utilizada em nossas medidas (4,2 K).

Nas fases de Laves binárias tipo  $\text{RFe}_2$ , observa-se uma fraca proporcionalidade entre os momentos magnéticos do Fe e as interações hiperfinas magnéticas do  $^{57}\text{Fe}$ <sup>(45,88)</sup>. Supondo que esta proporcionalidade também se manifeste em nosso sistema pseudo-binário  $\left[ \text{Gd}(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2 \right]$ , o campo hiperfino em um dado núcleo de Fe é proporcional ao momento localizado no sítio do Fe. Por simplicidade, não estamos considerando as oscilações na densidade de spin. Tais oscilações podem dar origem a uma densidade de momento, que se apresenta não nula na região do núcleo e muito pequena, em média, no volume atômico. A contribuição dominante ao momento provém dos elétrons d, porém, existe também, uma magnetização s presente. O momento total (s+d) no sítio do Fe depende, em geral, da concentração  $x$  e do número  $n$  de vizinhos de Fe. Como já foi dito antes, no Capítulo 3, eq. (3.5.2), nas análises de nossos dados, supusemos linear o efeito dos  $n$  vizinhos de Fe.

Se os momentos dos átomos de Fe, cercados por zero átomos de Fe, fossem constantes ao longo das séries, isto impli

caria em um valor  $H_0$  independente da concentração, sendo  $H_0$  o campo hiperfino do Fe com zero vizinhos de Fe. Entretanto, uma vez que o valor médio de  $\underline{n}$  varia com a concentração  $\underline{x}$ , mesmo um valor constante de  $H_0$  leva a um valor do campo hiperfino médio que decresce com o acréscimo de  $\underline{x}$ , pois:

$$\bar{H}_{hf}(x) = p_n(x)H_n(x) \quad (4.2.1.1)$$

onde:  $p_n(x)$  é a fração dos átomos de Fe que têm  $\underline{n}$  vizinhos de Fe e  $H_n(x)$  é o campo hiperfino no núcleo destes átomos de Fe. A probabilidade  $p_n(x)$  pode ser calculada através de uma distribuição binomial. No presente trabalho, como fizemos  $n = 0,1,2,\dots, 6$ , teremos:

$$p_n(x) = c \frac{n!}{6-n!} x^n (1-x)^{6-n} \quad (4.2.1.2)$$

Em 1979, Besnus e colaboradores<sup>(69)</sup> encontraram um momento de Fe praticamente constante ao longo das séries  $Gd(A\ell_x Fe_{1-x})_2$ , de  $1,60\mu_B$ . Resultados anteriores, de Grössinger e colaboradores em 1976<sup>(89)</sup>, mostravam uma queda no momento de, aproximadamente, 30% a partir do  $GdFe_2$ , em relação ao limite da concentração de  $A\ell$ . São, porém, medidas que dão, somente, os momentos médios para cada concentração. Como já foi mencionado no parágrafo anterior, na Fig. 4.1.8 fazemos uma comparação entre os momentos de Fe obtidos em um trabalho de Besnus e colaboradores, de 1979<sup>(69)</sup> e os nossos valores de campo hiperfino médio de  $^{57}Fe$ , demonstrando que  $\bar{H}_{hf}$  do  $^{57}Fe$  continua a decrescer para  $x \geq 0,75$ .

Tentaremos determinar as contribuições dos elétrons  $\underline{s}$

e  $\underline{d}$  do campo  $H_0(x)$ , a partir do campo hiperfino medido nos núcleos de Al no  $GdAl_2$ .

Segundo Dormann e Buschow<sup>(15)</sup>,  $H_{Al}(GdAl_2) = 47,2 \text{ kOe}$ . Note-se que estamos considerando como positivo o sinal do campo hiperfino antiparalelo ao momento do Gd. O campo hiperfino para o elétron s é dado por<sup>(90,65)</sup>:

$$H^S(Z) = A^S(Z)m_s \quad (4.2.1.3)$$

onde:

$A^S(Z)$  → uma constante para cada elemento,  
 $m_s$  → magnetização s local.

Fazendo  $A^S(Al) = 870 \text{ kOe/elétron}$ , segundo trabalho de Campbell de 1969<sup>(90)</sup>, encontramos  $m_s = 0,05\mu_B$  no  $GdAl_2$ , supondo que não existe momento d no sítio de Al.

Nossos valores de  $H_0$ , para concentrações de Al mais elevados, cruzam a referência zero da linha de campo hiperfino, como pode ser observado na Fig. 4.1.4 e são, portanto, positivos, uma vez que se sabe que os campos médios de Fe, nos compostos tipo  $RFe_2$ , são negativos, ou seja, antiparalelos a  $\mu_{Fe}$  ou  $m_d$ , como no ferro metálico. Estes campos hiperfinos negativos do Fe, provêm do domínio da contribuição das camadas fechadas mais internas polarizadas pelo momento 3d do Fe (polarização do caroço). Esta contribuição é da forma  $A^d(Fe)m_d$ , com  $A^d(Fe) < 0$ .

Podemos, então, escrever o campo hiperfino total em uma impureza de Fe no  $GdAl_2$  como:

$$H_{Fe}(GdAl_2) = + A^S(Fe)m_s + A^d(Fe)m_d \quad (4.2.1.4)$$

Foi mantida a convenção acima para os sinais.

Supondo que um átomo de Fe no  $Gd(A\ell_{0,90}Fe_{0,10})_2$  cercado por zero vizinhos de Fe, tenha um momento magnético de  $1,60\mu_B$ , que é o valor médio para esta concentração segundo Besnus<sup>(69)</sup>, sendo  $\mu_{Fe} = m_d + m_s$ , usando o valor encontrado por Campbell<sup>(90)</sup> para  $A^s(Fe) = 1780 \text{ kOe/eIêtron}$ , o valor encontrado por Watson e Freeman<sup>(91)</sup> para  $A^d(Fe) = -125 \text{ kOe/eIêtron}$ , e , usando ainda nosso valor de  $H_0$  para  $x = 0,90$ ,  $H_0 = + 10K0e$ , obtemos, a partir da eq. (4.2.1.4), o valor  $m_s = 0,1\mu_B$ , neste com posto.

No composto concentrado em  $Fe,Gd(A\ell_{0,05}Fe_{0,95})_2$  podemos supor que  $\mu_{Fe}$ , para um átomo de Fe cercado por seis ou - tros átomos de Fe, que é a configuração mais provável, seja apro ximadamente igual ao valor médio para aquela concentração, ou se ja,  $\mu_{Fe} = 1,73\mu_B$ <sup>(69)</sup>. Usando então, os valores acima referidos para  $A^s$  e  $A^d$  e usando  $H_6(0,05) = -240 \text{ kOe}$ , obtemos, para esta concentração:  $m_s = -0,01\mu_B$  e  $m_d = 1,74\mu_B$ . Devemos lembrar que um valor para  $m_s = -0,03\mu_B$  para a magnetização s no sítio do Fe no  $YFe_2$  foi calculado por Oppelt e Buschow, em 1976<sup>(92)</sup>, usando os mesmos valores numéricos indicados acima.

Podemos, então, concluir que a magnetização s no sítio do Fe, nas configurações mais prováveis, ou seja,  $n = 0$  para  $x = 0,90$  e  $n = 6$  para  $x = 0,05$ , varia de  $0,1\mu_B$  a  $-0,01\mu_B$ .

Por outro lado, se a magnetização d no sítio do Fe não varia muito com o número de vizinhos de Fe, ou seja,  $m_d(n=6) = m_d(n=5)$ , a mudança no campo hiperfino para  $x = 0,05$ ,  $\Delta H = H_6(0,05) - H_5(0,05) = -35 \text{ kOe}$ , provém de uma diferença na magnetização s, da ordem de  $-0,02\mu_B$  por vizinho de Fe. Esta é a polarização s induzida por cada vizinho de Fe.

Aceitando este resultado e extrapolando-o para  $n = 0$ ,

obtemos  $m_s = 0,1\mu_B$ , que é a mesma magnetização  $s$  encontrada na amostra diluída em Fe ( $x = 0,90$ ). Com esta extrapolação, chegamos a  $H_0$ , estando o crescimento de  $x$  através da série relacionado ao crescimento de  $m_s$ .

Em 1978, Besnus e colaboradores<sup>(13)</sup> analisaram os espectros Mössbauer do  $Y(Al_xFe_{1-x})_2$  na região rica em Fe por uma superposição de dois conjuntos de seis linhas. Os dois valores de campo hiperfino,  $H_a$  e  $H_b$  encontrados, diferem, particularmente, pela mesma quantidade dos nossos dados,  $\Delta H = H_6 - H_5$ , ou seja, para compostos de Y com  $x = 0,175$  a  $4,2K$ ,  $H_a - H_b = 34$  kOe. Este acordo nos dados tende a confirmar a hipótese de que os campos  $H_a$  e  $H_b$  correspondem a átomos de Fe cercados por seis e cinco vizinhos de Fe, respectivamente.

#### 4.2.2 - Deslocamentos Isoméricos e Interações Quadrupolares

Iremos, apenas, discutir os deslocamentos isoméricos e interações quadrupolares elétricas da primeira parte das séries,  $x \leq 0,25$ , uma vez que as informações que obtivemos das amostras diluídas em Fe são muito limitadas.

Como no caso das interações magnéticas, supusemos que os deslocamentos isoméricos e o parâmetro de quadrupolo elétrico,  $E_q = e^2qQ(3 \cos^2\theta - 1)^{1/2}$ , variam linearmente com o número de vizinhos de Fe.

No começo das séries há uma dispersão nos valores da interação quadrupolar  $E_q$ ; o maior valor absoluto de  $E_q$  é o referente a  $n = 0: |E_q| \approx 1,3 \text{ mms}^{-1}$  para  $x = 0,05$ . Este valor al-

to, sendo comparável à interação magnética para os átomos com  $n = 0$ , faz com que os valores de  $H_0$ , calculados a partir dos ajustes, seja menos digno de confiança para  $x = 0,05$ . A quantidade  $|E_q|$ , entretanto, cai rapidamente, alcançando um valor de  $0,6 \text{ mms}^{-1}$  para  $x = 0,10$ , como pode ser visto na Fig. 4.1.5. Parte desta anomalia deve-se ao fato da direção de magnetização não ser paralela a  $\langle 100 \rangle$  ocasionando, por isto, espectros Mössbauer complexos para cada configuração de vizinhos. Um decréscimo em  $|E_q|$  com o acréscimo de  $x$  também foi observado em 1977, por Van der Kraan e colaboradores<sup>(12)</sup>, no sistema  $Y(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ .

Independentemente desta possível fonte de erro para os valores da interação quadrupolar elétrica no início das séries, as características principais das curvas de  $E_q$  em relação à concentração são: a interação para zero vizinhos de Fe é muito maior, em valor absoluto, que para seis vizinhos, para  $x \leq 0,15$  e, para maiores valores de  $x$ ,  $E_q$  torna-se independente de  $n$ . O primeiro fato pode ser compreendido, uma vez que é de se esperar que seis átomos de Al cercados por um átomo de Fe geram uma distorção local em uma matriz constituída, essencialmente, de  $\text{GdFe}_2$ .

Os deslocamentos isoméricos para seis vizinhos de Fe são quase constantes em relação à concentração; os deslocamentos para zero vizinhos de Fe decrescem com a concentração, como pode ser observado na Fig. 4.1.7, o que mostra que a densidade de carga eletrônica  $\rho_s(0)$  decresce com o acréscimo de  $x$ , a mesma tendência que é observada em relação a  $m_s$ .

Os deslocamentos isoméricos dependem do número de vizinhos de Fe, decrescendo cerca de  $0,05 \text{ mms}^{-1}$  para um acréscimo de um vizinho de Fe. Isto é uma consequência da superposi

ção das funções de onda d e consequente blindagem dos elétrons s que são detetados no núcleo de  $^{57}\text{Fe}$ . Um efeito de mesma intensidade foi observado por Maletta e colaboradores, em 1974<sup>(14)</sup> na região concentrada em Fe no sistema  $\text{Dy}(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2$ .

## CONCLUSÃO

As análises por espectroscopia Mössbauer dos compostos  $Gd(Al_xFe_{1-x})_2$ , que compõem o presente trabalho, são completas, sendo que os espectros dos compostos com concentração em Al igual ou superior a 75% não são resolvidos.

A fim de contornar as dificuldades surgidas em tais análises, fizemos algumas simplificações, a saber:

- a) - os espectros são constituídos por uma superposição de sete conjuntos de espectros, correspondendo às sete configurações possíveis de primeiros vizinhos de Fe cada um destes sete espectros contendo seis linhas.
- b) - As intensidades relativas destes sete conjuntos foram obtidas, individualmente, por uma distribuição binomial (eq. (4.2.1.2)).
- c) - As intensidades dos dubletes, em cada espectro de seis linhas, estão na razão 3:2:1.
- d) - Os parâmetros hiperfinos, obtidos a partir de cada espectro, variam linearmente com o número n de vizinhos de Fe.

Os parâmetros obtidos a partir dos ajustes variam regularmente com a concentração; os campos hiperfinos magnéticos, para cada valor de n, decrescem lentamente em relação ao aumento da concentração x (Fig. 4.1.3), o mesmo acontecendo com os deslocamentos isoméricos (Fig. 4.1.7). A interação quadrupolar elétrica cai rapidamente com o aumento de x, tornando-se inde-



pendente de  $n$ , para  $x \geq 0,25$ .

Foi realizada uma avaliação das contribuições dos elétrons  $s$  e  $d$  aos campos hiperfinos.

Encontrou-se uma magnetização  $s$ ,  $m_s = -0,01\mu_B$ , para o sítio de Fe no  $Gd(A\bar{l}_{0,05}Fe_{0,95})_2$  na configuração mais provável de vizinhos de Fe ( $n = 6$ ).

O valor equivalente no limite de concentração de  $A\bar{l}$  ( $x = 0,90$ ) é  $m = 0,1\mu_B$ , para  $n = 0$ .

Em prosseguimento a este trabalho, é nossa intenção estudarmos mais detalhadamente a faixa de concentração  $0,75 \leq x \leq 0,90$ , onde a presente análise mostrou-se mais complexa. Provavelmente, conseguiremos levantar as dificuldades surgidas, ao usarmos  $^{57}Fe$  enriquecido, conseguindo, com isto, espectros Mössbauer com melhor resolução, devido à sensível melhoria na estatística dos mesmos.

Com os resultados assim obtidos, procuraremos levar esta sistemática a outras famílias  $R(A\bar{l}Fe)_2$ , estudando-as não somente por espectroscopia Mössbauer, como também por NMR, dependendo das terras raras a serem pesquisadas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) - V. Jaccarino e L.R. Walker. Discontinuous Occurrence of Localized Moments in Metals, Phys. Rev. Letters, 15(1965), 258-9.
- (2) - J.P. Perrier, B. Tissier e R. Tournier. Nearest-Neighbor Model of Magnetism for Copper-Nickel Alloys and Clustering of Magnetic Moments, Phys.Rev. Letters 24(1970),313-6.
- (3) - B. Cornut, J.P. Perrier e R. Tournier, Local Model of Magnetism for Cu-Ni Alloys, J. Physique, 32, C1(1971),746-7.
- (4) - M.J. Besnus, A. Herr e A.J. Meyer, J. Phys. F: Metal Phys. 5 (1975), 2138-47, em M.J. Besnus, P. Bauer e J.M. Génin. Magnetic and <sup>57</sup>Fe Mössbauer Study of  $Y(Fe_{1-c}Al_c)_2$  Alloys : Local Environment Effects, J. Phys. F: Metal Phys.8 (1978), 191-204.
- (5) - P.G. de Gennes, Interactions Indirectes entre Couches 4f dans les Métaux de Terres Rares, J. de Physique e le Radium 23 (1962), 510-20.
- (6) - H.R. Kirchmayr. Magnetic Properties of Compounds of Rare Earth Metals with Manganese and Iron, Z. Angew. Phys. , 27 (1969), 18-27.
- (7) - E. Burzo. On the Magnetic Behaviour of the  $RT_2$  Rare-Earth Ferromagnetic Compounds (T=Fe,Co), Sol. St. Commun., 14, (1974), 1295-98.
- (8) - K.N.R. Taylor, Time Dependent Magnetization in Dy Co Ni, Phys. Letters, 35A (1971), 153-4.
- (9) - M.J. Besnus, J.M. Bouton, R. Clad e E.R.H. Herr, Local Model for Magnetism in  $Y(Fe_{1-c}Al_c)_2$  Alloys, Physica,86-88B (1977), 85-6.
- (10) - A.E. Dwight, C.W. Kimball, R.S. Preston, S.P. Taneja e L. Weber. Crystallographic and Mössbauer Study of (Sc,Y,Ln)(Fe,Al)<sub>2</sub> Intermetallic Compounds, Proc. 10th Rare Earth Conference, Eds: C.J. Kevane e T. Moeller,U.S.A. E.C. Techn. Infor. Center, (1973) 1027-31.

- (11) - H. Oesterreicher e W.E. Wallace. Studies of Pseudo-Binary Laves-Phase Systems Containing Lanthanides, *J. Less -Common Metals*, 13 (1967), 91-102.
- (12) - A.M. Van der Kraan, P.C.M. Gubbens e K.H.J. Buschow. Mössbauer Effect Study of  $Y(Fe,Al)_2$ , Proc. Int. Conference on Mössbauer Spectroscopy, Bucharest, Romania, (1977) 121-22.
- (13) - M.J. Besnus, P. Bauer e J.M. Genin. Magnetic and  $^{57}Fe$  Mössbauer Study of  $Y(Fe_{1-c}Al_c)_2$  Alloys: Local Environment Effects, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 8, 1(1978), 191-204.
- (14) - H. Maletta, G. Crecelius e W. Zinn. Spin and Charge Density Transfer in the Series  $Dy(Fe_xAl_{1-x})_2$ , *Journal de Physique*, 35, C6, (1974), 279-83.
- (15) - E. Dormann e K.H.J. Buschow. The Hyperfine Fields in Ferromagnetically Ordered Cubic Laves Phase Compounds of Gadolinium with Non-Magnetic Metals, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 59 (1973) 411-18.
- (16) - Lord Rayleigh. *The Theory of Sound*, (1894), reimpresso por Dover Press, Nova York, em V.G. Bhide. Mössbauer Effect and its Applications. Ed.: McGraw-Hill Publishing Co. Ltd., Nova Delhi, (1973), Capítulo 1.
- (17) - R.W. Wood. *Physical Optics*. McMillan Press, Nova York, (1934) em R.B. Scorzelli, Tese de Mestrado, (1975) CBPF, Capítulo 1.
- (18) - W. Kuhn. Scattering of Thorium  $C^{14}$ .  $\gamma$ -Radiation by Radium G and Ordinary Lead, *Phil. Mag.*, 8 (1929), 625-36.
- (19) - P.B. Moon. Resonant Nuclear Scattering of Gamma-Rays : Theory and Preliminary Experiments, *Proc. Phys. Societ*, A64, (1951), 76-82.
- (20) - K.G. Malmfors. Beta, Gamma Ray Spectroscopy, K. Sieghban. Ed.: North Holland, Amsterdam, (1965), vol. 2, Capítulo XVIII.
- (21) - R.L. Mössbauer. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in  $Ir^{191}$ , *Z. Phys.*, 151, (1958), 124-43 e Kernresonanzabsorption von  $\gamma$ -Strahlung in  $Ir^{191}$ , *Z. Naturforschung*, 14A, (1959), 211-16.

- (22) - Willis E. Lamb Jr. Capture of Neutrons by Atoms in a Crystal, Phys. Rev., 55, (1939), 190-97.
- (23) - S.S. Hanna, J. Heberle, C. Littlejohn, G.I. Perlow, R.S. Preston e D.H. Vincent. Polarized Spectra and Hyperfine Structure in Fe<sup>57</sup>, Phys. Rev. Letters, 4, (1960), 177-80.
- (24) - Harold A. Engle. Introduction to Nuclear Physics. Ed.: Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, (1966), Capítulo 1.
- (25) - O.C. Kistner e A.W. Sunyar. Evidence for Quadrupole Interaction of Fe<sup>57m</sup>, and Influence of Chemical Binding on Nuclear Gamma-Ray Energy. Phys. Rev. Letters, 4, (1960), 412-15.
- (26) - Adrian C. Melissinos e Sumner P. Davis. Dipole and Quadrupole Moments of the Isomeric Hg<sup>197</sup> Nucleus; Isomeric Isotope Shift, Phys. Rev., 115, (1959), 130-37.
- (27) - G.K. Wertheim e J.H. Wernick, Mössbauer Effect in Some Iron-Rare Earth Intermetallic Compounds, Phys. Rev., 125, 6, (1962), 1937-40.
- (28) - K. Tomala, G. Czjzek, J. Fink e H. Schimidt. Hyperfine Interactions in Intermetallic Compounds Between Gd and 3d Transition Metals, Solid State Communications, 24, (1977), 857-61.
- (29) - J.P. Adloff. Introduction à la Spectrométrie Mössbauer, publicação interna da Universidade de Strasburgo, França, (1975), Capítulo IV.
- (30) - J.P. Adloff. Introduction à la Spectrométrie Mössbauer, publicação interna da Universidade de Strasburgo, França, (1975), Capítulo IV, 151.
- (31) - R. Ingalls. Electric-Field Gradient Tensor in Ferrous Compounds, Phys. Rev. 133A, 1, (1964), 787-95.
- (32) - Walter Klüding. Evaluation of Mössbauer Spectra for Fe<sup>57</sup>, Nuclear Instruments and Methods, 48, 2, (1967), 219-28.
- (33) - G.K. Wertheim, V. Jaccarino, J.H. Wernick e D.N.E. Buchanan. Range of the Exchange Interaction in Iron Alloys, Phys. Rev. Letters, 12, 1, (1964), 24-7.

- (34) - J.P. Adloff. Introduction à la Spectrométrie Mössbauer, publicação interna da Universidade de Strasburgo, França (1975), Capítulo V, 179.
- (35) - C. Robert e J.M. Winter. Observation de la Résonance Nucléaire du Fer 57 Dans le Fer Métallique Naturel en L'absence de Champs Extérieur. Compt. Rend., 250, (1960), 3831-33.
- (36) - G.K. Wertheim. Measurement of Local Fields at Impurity Fe<sup>57</sup> Atoms Using the Mössbauer Effect, Phys. Rev. Letters, 4, (1960), 403-5.
- (37) - C.E. Johnson, M.S. Ridout, T.E. Cranshaw e P.E. Madsen. Hyperfine Field and Atomic Moment of Iron in Ferromagnetic Alloys, Phys. Rev. Letters, 6, (1961), 450-1.
- (38) - G.K. Wertheim e J.H. Wernick. Fe<sup>57</sup> Mössbauer Effect in Cu-Ni Alloys, Phys. Rev., 123, 1, (1961), 755-57.
- (39) - M.B. Stearns. Internal Magnetic Fields, Isomer Shifts, and Relative Abundance of Various Fe Sites in FeSi Alloys, Phys. Rev., 129, 1, (1963), 1136-44.
- (40) - M.B. Stearns. Spin-Density Oscillations in Ferromagnetic Alloys I. "Localized" Solute Atoms: Al, Si, Mn and Cr in Fe, Phys. Rev., 147, 2, (1966), 439-53.
- (41) - M. Shiga e Y. Nakamura. Effect of Local Environment on Formation of Local Moments in BCC Fe-V Alloys: Mössbauer Study, J. Phys. F: Metal Phys., 8, 1, (1978), 177-90.
- (42) - R. Bauminger, S.G. Cohen, A. Marinov e S. Ofer. Hyperfine Interactions in the Ground State and First Excited State of Dy<sup>161</sup> in Dysprosium Iron Garnet. Phys. Rev. Letters, 6, (1961), 467-70.
- (43) - R.L. Cohen. Mössbauer Effect Studies of Nuclear Hyperfine Structure in Tm<sup>169</sup> in Fe<sub>2</sub>Tm. Phys. Rev., 134A, (1964), 94-8.
- (44) - G.J. Bowden, D. St. P. Bunbury, A.P. Guimarães e R.E. Snyder. Mössbauer Studies of the Cubic Laves Iron-Rare Earth Intermetallic Compounds. J. Phys. C: Solid State Phys., 1, (1968), 1376-87.

- (45) - A.P. Guimarães e D. St. P. Bunbury. Mössbauer Studies of  $R(\text{FeCo})_2$  Laves Phases, J. Phys. F: Metal Phys., 3 (1973) 885-92.
- (46) - M. Morariu, E. Burzo e D. Barb. Hyperfine Interactions in  $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Fe}_2$  Compounds, J. de Phys., 37, C6, (1976), 615-19.
- (47) - S. Öfer, I. Nowik e S.G. Cohen. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. Ed.: V.I. Goldanskii e R.H. Herber (1968), Academic Press, New York, em V.G. Bhide, Mössbauer Effect and its Applications. Ed.: McGraw-Hill Publishing Co. Ltd. Nova Délhi, (1973), Capítulo 7.
- (48) - P.S. Allen. Internal Hyperfine Fields in Magnetic Solids, Contemp. Phys., 17, 4, (1976), 387-402.
- (49) - J.B. Friauf. The Crystal Structure of Magnesium Di-Zincide, Phys. Rev., 29, (1937), 34-40.
- (50) - F. Laves e H. Witte. Metalwustschaft, 14, (1936), 645 - 49 e 15, 840-72, em A.P. Guimarães, Tese de Doutorameto, Manchester, Inglaterra, (1971), Capítulo 3.
- (51) - A.E. Dwight. Trans. ASM, 53, (1961), 479-500, em A. P. Guimarães, Tese de Doutorameto, Manchester, Inglaterra, (1971), Capítulo 3.
- (52) - A.R. Edwards. Metallurgical Trans. 3, (1972), 1365, em F. P. Livi, Tese de Doutorameto, Porto Alegre, Brasil, (1974), Capítulo 5.
- (53) - M.V. Nevitt. Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements. Ed.: P.A. Beck, Nova York, Interscience (1963), 101-78.
- (54) - J.H. Wernick. Topologically Close-Packed Structures, em J.H. Westbrook. Intermetallic Compounds. Ed.: John Wiley and Sons Inc., Nova York, (1967), Capítulo 12.
- (55) - W. Klemm, H. Bommer, F. Endter e E. Krose. Zeits.An.Chemie, 252, (1943), 67-74, em A.P. Guimarães, Tese de Doutorameto, Manchester, Inglaterra, (1971), 16.
- (56) - V.B. Compton e B.T. Mathias, Acta Cryst., 12, (1959), 651 -54, em A.P. Guimarães, Tese de Doutorameto, Manchester,

Inglaterra, (1971), 16.

- (57) - J.H. Wernick e S. Geller Trans. AIME, 218 (1960), 866-68, em A.P. Guimarães, Tese de Doutorado, Manchester, Inglaterra, (1971), 17.
- (58) - J.H. Wernick e S.E. Haszko. Manganese Rare Earth Compounds with the  $MgZn_2$  Structure. J. Phys. Chem. Solids, 18, (1961), 207-19.
- (59) - J.H. Wernick, S.E. Haszko e D. Dorsi. Pseudo-Binary Systems Involving Rare Earth Laves Phases. J. Phys. Chem. Solids, 23, (1962), 567-72.
- (60) - E.C. Stoner. Collective Electron Ferromagnetism, Proc.R. Soc., 165A, (1938), 372-8.
- (61) - K.H.J. Buschow. Intermetallic Compounds of Rare Earth Elements and Ni, Co or Fe. Phys.Stat.Sol., 7a, (1971), 199-210.
- (62) - J. Friedel, G. Lemaire e S. Olszewski. On the Nature of the Magnetic Coupling in Transitional Metals, 32, (1961), 325S-30.
- (63) - H.R. Kirchmayr e C.A. Poldy. Magnetism in Rare Earth-3d Intermetallics, J. Mag. Magn. Materials, 8, (1978), 1-42.
- (64) - W.E. Wallace. Prog. Rare Earth Sci. Technol., 3, (1968), 1-37, em K.H.J. Buschow. Intermetallic Compounds of Rare-Earth and 3d Transition Metals, Rep. Prog. Phys., 40, (1977), 1179-1256.
- (65) - A.A. Gomes e A.P. Guimarães. Magnetic Properties and Electronic Structure of Rare-Earth Transition Metal in Intermetallic Compounds. J. Phys. F: Metal Phys., 4, (1974), 1-12.
- (66) - I.A. Campbell. Indirect Exchange for Rare Earths in Metals. J. Phys. F: Metal Phys., 2, (1972), L47-9.
- (67) - A.R. Piercy e K.N.R. Taylor. Evidence for an Itinerant Electron Moment in Cubic Laves-Phase Rare-Earth-Transition-Metal Compounds. J. Phys. C: Solid St. Phys., 1, (1968), 1112-15.
- (68) - K.H.J. Buschow. J. Less-Common Metals, 40, (1975), 361-3, em K.H.J. Buschow. Intermetallic Compounds of Rare-Earth

- and 3d-Transition Metals, Rep. Prog.Phys., 40, (1977), 1179-256.
- (69) - M.J. Besnus, A. Herr e G. Fischer. On the Magnetic Properties of  $Gd(Fe_{1-x}Al_x)_2$  Compounds, J. Phys. F : Metal Phys., 9, 4, (1979), 745-51.
- (70) - S. Hüfner. Conduction-Electron Contributions to the Hyperfine Fields in Metallic Eu and Gd, Phys. Rev. Letters, 19, (1967), 1034-37.
- (71) - K. Yosida. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys, Phys.Rev., 106, (1957), 893-98.
- (72) - E. Burzo. Solid St. Commun., 20, (1976), 565-72, em K.H.J. Buschow. Intermetallic Compounds of Rare-Earth and 3d - Transition Metals, Rep. Prog.Phys., 40, (1977), 1179-256.
- (73) - M.L. Néel. Propriétés Magnétiques des Ferrites; Ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme, Ann.Phys., 3, (1948), 137-43.
- (74) - A. Oppelt, A. Merkel e K.H.J. Buschow, Phys. Stat. Solidi, 37A, (1976), K-205-8, em K.H.J. Buschow, Intermetallic Compounds of Rare-Earth and 3d-Transition Metals, Rep. Prog. Phys., 40, (1977), 1179-256.
- (75) - A.M. Van der Kraan e P.C.M. Gubbens. Mössbauer Study of the Ternary System  $Ho(Fe,Co)_2$ , J. de Phys., 35, Sup. 12, (1974), C6-469-72.
- (76) - M.G. Luijpen, P.C.M. Gubbens, A.M. Van der Kraan e K. H. J. Buschow. Mössbauer Effect Study of  $Y(Fe,Co)_2$ , Physica, 86-88B, (1977), 141-2.
- (77) - G. Longworth e I.R. Harris. J. Less Common Metals, 41 , (1975), 175-85, em K.H.J. Buschow. Intermetallic Compounds of Rare-Earth and 3d-Transition Metals, Rep. Prog. Phys., 40, (1977), 1179-256.
- (78) - C.W. Kimball, A.E. Dwight, R.S. Preston e S.P. Taneja , A.I. P. Conf. Proc. 18, (1974), 1242-3, em K.H.J. Buschow. Intermetallic Compounds of Rare-Earth and 3d - Transition Metals, Rep. Prog. Phys., 40, (1977), 1179-256.



- (79) - G.J. Bowden. Nuclear Spin Configurations in the (Rare - Earth)  $\text{Fe}_2$  Intermetallics. J.Phys. F: Metal Phys., 3, (1973), 2206-17.
- (80) - J.I. Budnick e S. Skalski. Hyperfine Interactions. Ed.: A.J. Freeman e R.B.Frankel, Nova York, (1967), 724-36.
- (81) - V.A. Vasilkovskii, N.M. Kovtun, A.K. Kuprianov, S. A. Nikitin e Y.F. Ostrovskii. NMR Investigation of  $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_2$  Compounds, Sov. Phys., 38, (1974), 342-4.
- (82) - G. Breit e E. Wigner. Nuclear Spin Configurations in the (Rare-Earth)  $\text{Fe}_2$  Intermetallics, Phys. Rev., 49, (1936), 519-31.
- (83) - S.L. Ruby. "Mössbauer Effect Methodology", Ed.: I.J.Gruverman e C.W. Seidel, Plenum Press, Nova York, (1973), 264.
- (84) - W. Atzmony e M.P. Dariel. Magnetic Anisotropy and Hyperfine Interactions in  $\text{CeFe}_2$ ,  $\text{GdFe}_2$  and  $\text{LuFe}_2$ , Phys. Rev., B10, (1974), 2060-67.
- (85) - D. Barb, E. Burzo e M. Morariu. Mössbauer Effect: Test for Checking the Néel in Ferrimagnetic Rare-Earth Iron Compounds. J. de Phys., 35, (1974), C6, 625-27.
- (86) - J.N.J. Van der Velden, A.M. Van der Kraan, P.C.M. Gubbens e K.H.J. Buschow. Mössbauer Effect of  $\text{GdFe}_2$ , Proc. Int. Conference on Mössbauer Spectroscopy. Ed.: A. Z. Hryniewicz e J.A. Sawicki, Cracow, Poland, (1975), 181-82.
- (87) - T. Mizoguchi, Y. Tanaka, T. Tsuchida e Y. Nakamura, Easy Direction of Magnetization in  $\text{GdFe}_2$ , J. de Phys. 40, (1979), C2, 211-12.
- (88) - M.P. Dariel, U. Atzmony e D. Lebenbaum. Dipolar Contributions to Magnetic Hyperfine Fields in  $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_2$  and  $\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_2$  Compounds. Phys. St.Sol., 59b, (1973), 615-20.
- (89) - R. Grössinger, W. Steiner e K. Krec. Magnetic Investigations of Pseudobinary  $\text{Se}(\text{Fe}, \text{Al})_2$  Systems (Se = Y, Gd, Dy, Ho). J. of Magn. and Magnetic Mat., 2, (1976) 196-202.

- (90) - I.A. Campbell. Hyperfine Fields on Impurities in Ferromagnetic Metals. J. Phys. C: Solid St. Phys., 2, (1969) , 1338-51.
- (91) - R.E. Watson e A.J. Freeman. Origin of Effective Fields in Magnetic Materials, Phys. Rev., 123, (1961), 2027-47.
- (92) - A. Oppelt e K.H.J. Buschow. NMR Investigation on Hyperfine Interactions in  $Y(Fe_{1-x}A_x)_2$  (A = Al, Co, Pt), Phys. Rev., B13, (1976), 4698-704.