

OK. V3/

EFEITO DE ALTA PRESSÃO E DE TEMPERATURA NO GRADIENTE  
DE CAMPO ELÉTRICO EM COMPOSTOS INTERMETÁLICOS SP

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL — UFRGS

INSTITUTO DE FÍSICA

EFEITO DE ALTA PRESSÃO E DE TEMPERATURA NO GRADIENTE  
DE CAMPO ELÉTRICO EM COMPOSTOS INTERMETÁLICOS SP\*

SUZANA GOMES FRIES

Tese de Doutorado

\* Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes instituições:  
Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Porto Alegre, RS, 1985

16471

FT62.50.  
F912E  
E.2

FIS  
1990/15088-6  
1997/04/05  
117

UPCOS  
Instituto de Física  
Biblioteca  
16471 Obra nº 117  
Calle 13ra, 05101191

ft 62.50.  
F 912E  
E.2

NAB 15088-6

*Tese realizada sob a orientação dos professores Drs. João A. H. da Jornada e Fernando C. Zawislak, e apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, como requisito parcial para a obtenção do título de "Doutor em Ciências".*

## RESUMO

Mediu-se o gradiente de campo elétrico (GCE) no sítio do In(Tl) em função da pressão nos compostos InBi, In<sub>2</sub>Bi e In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> e em função da temperatura nos compostos In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> e Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>. Utilizou-se a técnica de Correlação Angular Perturbada (CAP) e o <sup>111</sup>Cd como núcleo sonda. Nas medidas sob pressão usou-se uma câmara do tipo pistão-cilindro, que permitiu pressões quase-hidroestáticas até cerca de 35 kbar. O GCE aumentou com a pressão para os compostos In<sub>2</sub>Bi e In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> diminuindo com a mesma para o InBi. A variação do GCE foi contínua para os compostos InBi e In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> apresentando uma descontinuidade a cerca de 20 kbar para o composto In<sub>2</sub>Bi, relativa à transição de fase estrutural induzida por pressão. A fase de alta pressão foi identificada como sendo In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> com defeitos. As previsões do modelo de cargas pontuais aplicadas aos compostos InBi e In<sub>2</sub>Bi não descreveram a variação experimental do GCE com a pressão. A variação do GCE com a temperatura (T) foi linear em T para o composto In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, a semelhança de outros intermetálicos encontrados na literatura, e linear em T<sup>3/2</sup> para o composto Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>. As medidas permitiram estimar a chamada contribuição volumétrica para o GCE,  $\alpha = \left(-\frac{\ln q}{\ln V}\right)_{C/a,T}$ , para os compostos In<sub>2</sub>Bi e In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, que se enquadrou na sistemática existente para metais puros. A contribuição puramente térmica para o GCE estimada para os dois compostos revelou a importância dos efeitos não harmônicos principalmente para o composto In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>. Tal evidência questiona a possibilidade do modelo de Jena, modificado pela introdução de fônons óticos, venha a se constituir em uma lei linear em T para a variação do GCE com a temperatura, específica para intermetálicos, uma vez que efeitos não harmônicos são desconsiderados. O modelo de cargas pontuais aplicado aos compostos In Bi, In<sub>2</sub>Bi e In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> só se mostrou razoável, para a variação do GCE com a temperatura, para o composto InBi.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	IV
LISTA DE TABELAS .....	VII
LISTA DE FIGURAS .....	IX
1 - INTRODUÇÃO .....	1
2 - OS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS InBi, In <sub>2</sub> Bi, In <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> e Tl <sub>5</sub> Te <sub>3</sub> .....	7
2.1 - Considerações gerais .....	7
2.2 - O sistema In-Bi .....	11
2.2.1 - O composto InBi .....	11
2.2.2 - O composto In <sub>2</sub> Bi .....	17
2.2.3 - O composto In <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> .....	23
2.3 - O sistema Tl-Te .....	25
2.3.1 - O composto intermetálico Tl <sub>5</sub> Te <sub>3</sub> .....	26
2.4 - Propriedades das fases de equilíbrio do sistema In-Bi e do composto Tl <sub>5</sub> Te <sub>3</sub> .....	28
3 - O GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO .....	39
3.1 - Descrição geral .....	39
3.2 - Contribuição para o GCE em metais .....	45
3.3 - Teoria do gradiente de campo elétrico em metais não cúbicos .....	48
3.3.1 - Magnitude e sinal do GCE .....	51
3.3.2 - Efeito de temperatura no GCE .....	55
3.3.3 - O efeito da pressão no GCE .....	62
3.4 - O gradiente de campo elétrico em compostos intermetálicos .....	66

4 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....	70
4.1 - O preparo das amostras .....	70
4.2 - Técnica de alta pressão .....	72
4.3 - Técnica de Correlação Angular Perturbada .....	78
4.3.1 - Correlação Angular Perturbada .....	78
4.3.2 - Descrição do equipamento .....	83
4.3.3 - Obtenção das amostras radioativas .....	88
5 - RESULTADOS .....	90
5.1 - Medidas de gradiente de campo elétrico como função da pressão .....	90
5.1.1 - Amostra com 33,3% de Bi-In <sub>2</sub> Bi .....	91
5.1.2 - Amostra com 37,5% de Bi-In <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> .....	95
5.1.3 - Amostra com 50% de Bi-InBi .....	95
5.2 - Medidas de gradiente de campo elétrico como função da temperatura .....	100
5.2.1 - Amostra de 37,5% de Bi-In <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> .....	100
5.2.2 - Amostra com 37,5% de Te-Tl <sub>5</sub> Te <sub>3</sub> .....	100
5.3 - Obtenção da amostra de 37,5% de Bi-In <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> .....	104
6 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	110
6.1 - A formação das amostras .....	110
6.2 - GCE e pressão .....	112
6.2.1 - O efeito da pressão no GCE dos compostos do sistema In-Bi .....	112
6.2.2 - A transição de fase do composto In <sub>2</sub> Bi .....	114
6.3 - GCE e temperatura .....	124
6.3.1 - O GCE nos compostos In <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> e Tl <sub>5</sub> Te <sub>3</sub> .....	124
6.3.2 - O efeito da temperatura no GCE dos compostos do sistema In-Bi e do composto Tl <sub>5</sub> Te <sub>3</sub> .....	127
6.4 - GCE e as contribuições volumétrica e puramente térmica .....	64
6.5 - GCE sinal e magnitude .....	140
7 - CONCLUSÕES .....	147
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	154

## LISTA DE TABELAS

2.4.1	- Propriedades estruturais .....	29
2.4.2	- Propriedades de supercondutividade .....	29
2.4.3	- Propriedades elásticas .....	30
2.4.4	- Temperaturas de Debye e de fusão .....	33
2.4.5	- Frequências de quadrupolo elétrico .....	36
2.4.6	- Expansão térmica dos compostos do sistema In-Bi	38
3.1	- Compostos intermetálicos para os quais existem medidas do GCE .....	69
5.1	- Frequências quadrupolares em função da pressão para os compostos do sistema In-Bi .....	93
5.2	- Frequências quadrupolares e suas distribuições em função da temperatura para o composto $\text{In}_5\text{Bi}_3$	102
5.3	- Frequências quadrupolares e duas distribuições em função da temperatura para o composto $\text{Tl}_5\text{Te}_3$	102
6.1	- Estimativas das contribuições volumétrica e pu ramente térmica, com o valor das derivadas uti	

VIII

	lizadas para sua obtenção .....	136
6.2	- Valores de $q_{ion}$ e as respectivas contribuições eletrônicas, $q_{ele}$ , considerando-se as duas possibilidades para o sinal do GCE medido, $q_{med}$ ..	141
6.3	- Valores de $\gamma$ , $\lambda$ , $q_{ele}$ e $\eta(E_F)$ .....	144

## LISTA DE FIGURAS

2.4.1	- Entalpia livre de formação dos compostos do sistema In-Bi .....	30
2.4.2	- Diagrama de fases do sistema In-Bi .....	31
2.4.3	- Detalhe do diagrama de fases, mostrando a formação dos compostos $\text{In}_2\text{Bi}$ e $\text{In}_5\text{Bi}_3$ .....	32
2.4.4	- Diagrama de fases do sistema Tl-Te .....	33
2.4.5	- Célula unitária do InBi .....	34
2.4.6	- Célula unitária do $\text{In}_2\text{Bi}$ .....	34
2.4.7	- Arranjo atômico do $\text{In}_5\text{Bi}_3$ - Projeção da célula unitária ao longo de $ 001 $ .....	35
2.4.8	- Arranjo atômico do $\text{In}_5\text{Bi}_3$ - Projeção da célula unitária ao longo de $ 100 $ .....	35
2.4.9	- Curvas de resistividade em função da temperatura dos compostos InBi e $\text{In}_2\text{Bi}$ .....	36
2.4.10	- Curva de resistividade em função da temperatura do composto $\text{In}_5\text{Bi}_3$ .....	37
2.4.11	- Curva da resistividade ideal em função da temperatura do composto $\text{Tl}_5\text{Te}_3$ .....	37
3.1.1	- Autovalores de energia em função do parâmetro	

de assimetria para spin nuclear 5/2 .....	44
3.1.1.1 - Gráfico de $q_{\text{ele}}$ contra $q_{\text{ion}}$ (VIA-83) para todos os sistemas hoje conhecidos .....	53
3.3.2.1 - Freqüências da interação quadrupolar nuclear do $^{69}\text{Ga}$ em $\beta\text{-Ga}$ e do $^{115}\text{In}$ contra $T^{3/2}$ (CHR-76)..	56
4.2.1 - Câmara do tipo pistão-cilindro .....	73
4.2.2 - Câmara do tipo bigorna de Bridgman .....	73
4.2.3 - Vista em corte da câmara de altas pressões utilizada neste trabalho .....	76
4.2.4 - Calibração, através da resistividade do Bi, da câmara utilizada .....	77
4.3.1.1 - Esquema do nível intermediário e do ângulo entre as radiações $\gamma_1$ e $\gamma_2$ .....	80
4.3.1.2 - Esquema da cascata $\gamma\text{-}\gamma$ do $^{111}\text{Cd}$ utilizada nas medidas de GCE .....	80
4.3.2.1 - Esquema simplificado do equipamento utilizado para as medidas de Correlação Angular Perturbada .....	84
4.3.2.2 - Diagrama do tratamento dos dados obtidos na experiência de C.A.P. ....	87
5.1.1.1 - Curvas típicas de $A_{22}G_{22}(t)$ em função da pressão, obtidas para o composto $\text{In}_2\text{Bi}$ .....	92
5.1.1.2 - Variação da freqüência quadrupolar alta, normalizada pelo valor da freqüência à pressão ambiente, com a pressão. A curva tracejada foi obtida através do ajuste de uma função linear em P..	94
5.1.2.1 - Curvas de $A_{22}G_{22}(t)$ para os compostos $\text{In}_2\text{Bi}$ e $\text{In}_5\text{Bi}_3$ , permitindo a comparação dos espectros de ambos à pressão de 20 kbar .....	96

5.1.2.2 - Variação da frequência quadrupolar, normalizada pelo valor da frequência à pressão ambiente, com a pressão. A curva tracejada foi obtida através do ajuste de um polinômio de 2º grau em P. ....	97
5.1.3.1 - Curvas de $A_{22}G_{22}(t)$ para o composto em função da pressão .....	98
5.1.3.2 - Variação da frequência quadrupolar, normalizada pelo valor da frequência à pressão ambiente com a pressão. A curva tracejada foi obtida através do ajuste de um polinômio de 2º grau em P. ....	99
5.2.1.1 - Curvas de $A_{22}G_{22}(t)$ para o composto $In_5Bi_3$ em função da temperatura .....	101
5.2.1.2 - Variação da frequência com a temperatura do composto $In_5Bi_3$ . A curva contínua foi obtida através do ajuste de uma função linear em T. A curva tracejada foi obtida através do ajuste de uma função linear em $T^{3/2}$ .....	103
5.2.2.1 - Curvas de $A_{22}G_{22}(t)$ para o composto $Tl_5Te_3$ em diversas temperaturas .....	105
5.2.2.2 - Variação da frequência quadrupolar com a temperatura para o composto $Tl_5Te_3$ . A linha tracejada foi obtida através de uma função linear em $T^{3/2}$ .....	106
5.2.2.3 - Variação da distribuição de frequências, $\delta$ , com a temperatura para o $Tl_5Te_3$ .....	107
5.3.1 - Curvas de $A_{22}G_{22}(t)$ obtidas com amostra com 37,5% de Bi .....	108
5.3.2 - Amostra com 33,3% de Bi. Tratamento térmico usual .....	109

5.3.3	- Amostra com 37,5% de Bi. Tratamento térmico usual .....	109
5.3.4	- Amostra com 37,5% de Bi. Tratamento térmico diferenciado .....	109
6.2.1.1	- Comparação entre variação experimental de $v_Q(P)/v_Q(0)$ , com a temperatura (linha contínua) e a prevista pelo modelo de cargas pontuais .....	113
6.2.2.1	- Reunião dos resultados de diversos autores, obtidos através de técnicas diferentes, sobre amostras com 33% de Bi, sob pressão .....	119
6.3.2.1	- Comparação entre a variação experimental de $v_Q(T)/v_Q(0)$ com a temperatura (linha cheia) e a prevista pelo modelo de cargas pontuais (linha tracejada) .....	129

## 1 - INTRODUÇÃO

A interação de um núcleo atômico, através de seu momento de quadrupolo elétrico (MQE), com o gradiente de campo elétrico (GCE) a que está sujeito, permite que, uma vez conhecido o momento nuclear, se possa obter informações sobre a distribuição de cargas que o cerca, e que é responsável por este gradiente.

O conhecimento do MQE de um grande número de núcleos faz com que, atualmente, a limitação de núcleos utilizados como sondas na investigação das distribuições de carga, se faça quase que somente em função das técnicas experimentais utilizadas. Tal facilidade permitiu um acúmulo muito grande de resultados experimentais para todos os tipos de materiais.

No caso específico de metais não cúbicos conseguiu-se caracterizar certos comportamentos que parecem estar ligados a leis gerais. No entanto, até agora não existe uma teoria que as explique satisfatoriamente.

Os comportamentos "universais" para metais foram determinados a partir dos efeitos da pressão e da temperatura

no GCE, e da relação entre o GCE criado pela rede e o criado pelos elétrons de condução mais a influência do átomo sonda nesta relação.

A aplicação de pressão externa sobre um sólido cristalino é uma maneira única de variar os parâmetros de rede do cristal, uma vez que as demais alterações introduzidas por métodos indiretos (expansão térmica, transições de fase, substituição de átomos da rede por outros de raio diferente) não estão presentes.

Em um sólido onde a aplicação de pressão resulta em variação congruente do volume (na qual se mantém constante a razão  $c/a$ ) espera-se que a derivada logarítmica do GCE em relação ao volume seja igual a  $-1$ . No entanto, Butz (BUT-78a), (BUT-78b), através de uma coletânea de resultados experimentais determinaram que esta derivada tem um valor da ordem de  $-3$ , o que evidencia uma forte dependência volumétrica.

Outro comportamento "universal" foi descoberto pelo grupo de Erlangen (CHR-76) que, ao reunir um grande número de medidas de GCE em função da temperatura  $T$  realizadas em metais, verificaram que a relação  $eq(T) = eq(0) (1 - \alpha T^{3/2})$  (onde  $q$  é o GCE e  $\alpha$  uma constante que independe de  $T$ ), era satisfeita pela maioria dos resultados encontrados até a época, estabelecendo, desta maneira, a chamada lei  $T^{3/2}$ .

Já a sistemática chamada correlação de Raghavan (RAG-76), sugere a existência de uma constante de proporcionalidade entre o gradiente de campo calculado a partir de uma dis-

## 1 - INTRODUÇÃO

A interação de um núcleo atômico, através de seu momento de quadrupolo elétrico (MQE), com o gradiente de campo elétrico (GCE) a que está sujeito, permite que, uma vez conhecido o momento nuclear, se possa obter informações sobre a distribuição de cargas que o cerca, e que é responsável por este gradiente.

O conhecimento do MQE de um grande número de núcleos faz com que, atualmente, a limitação de núcleos utilizados como sondas na investigação das distribuições de carga, se faça quase que somente em função das técnicas experimentais utilizadas. Tal facilidade permitiu um acúmulo muito grande de resultados experimentais para todos os tipos de materiais.

No caso específico de metais não cúbicos conseguiu-se caracterizar certos comportamentos que parecem estar ligados a leis gerais. No entanto, até agora não existe uma teoria que as explique satisfatoriamente.

Os comportamentos "universais" para metais foram determinados a partir dos efeitos da pressão e da temperatura

no GCE, e da relação entre o GCE criado pela rede e o criado pelos elétrons de condução mais a influência do átomo sonda nesta relação.

A aplicação de pressão externa sobre um sólido cristalino é uma maneira única de variar os parâmetros de rede do cristal, uma vez que as demais alterações introduzidas por métodos indiretos (expansão térmica, transições de fase, substituição de átomos da rede por outros de raio diferente) não estão presentes.

Em um sólido onde a aplicação de pressão resulta em variação congruente do volume (na qual se mantém constante a razão  $c/a$ ) espera-se que a derivada logarítmica do GCE em relação ao volume seja igual a -1. No entanto, Butz (BUT-78a), (BUT-78b), através de uma coletânea de resultados experimentais determinaram que esta derivada tem um valor da ordem de -3, o que evidencia uma forte dependência volumétrica.

Outro comportamento "universal" foi descoberto pelo grupo de Erlangen (CHR-76) que, ao reunir um grande número de medidas de GCE em função da temperatura  $T$  realizadas em metais, verificaram que a relação  $eq(T) = eq(0) (1 - \alpha T^{3/2})$  (onde  $q$  é o GCE e  $\alpha$  uma constante que independe de  $T$ ), era satisfeita pela maioria dos resultados encontrados até a época, estabelecendo, desta maneira, a chamada lei  $T^{3/2}$ .

Já a sistemática chamada correlação de Raghavan (RAG-76), sugere a existência de uma constante de proporcionalidade entre o gradiente de campo calculado a partir de uma dis-

tribuição de íons embebidos numa distribuição uniforme de cargas negativas e o GCE criado pelos elétrons de condução dentro do caroço iônico do núcleo em questão, indicando que o segundo é induzido pelo primeiro ou que ambos se modificam da mesma maneira frente a pequenas distorções estruturais.

Muito recentemente, com acúmulo de sistemas onde o sinal do gradiente é conhecido, a Correlação de Raghavan perdeu sua universalidade e, portanto, a relação entre as duas contribuições é ainda um caso em aberto.

Certos resultados de medidas em compostos intermetálicos estão a indicar novas possibilidades para a compreensão da interação quadrupolar elétrica. Isto porque algumas sistemáticas de metais não cúbicos também estão presentes, porém, o que é bastante interessante, novos comportamentos foram determinados. Por exemplo, a variação do GCE com T parece ser linear para os intermetálicos até agora investigados.

Especialmente interessantes para a verificação das sistemáticas acima descritas são as três fases de equilíbrio do sistema In-Bi: InBi, In<sub>2</sub>Bi e In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>. A farta bibliografia existente sobre os compostos facilita a investigação, além disso, a presença de In assegura o sucesso da utilização do já consagrado <sup>111</sup>Cd como núcleo sonda pois este se origina do decaimento do <sup>111</sup>In através de captura eletrônica.

A variação do GCE como função da temperatura é encontrada na literatura para os compostos InBi e In<sub>2</sub>Bi inexistindo dados sobre o composto In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>.

Para possibilitar a verificação da extensão das sistemáticas a compostos intermetálicos, mediu-se, neste trabalho, o GCE em função da temperatura para o  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  e em função da pressão para os três compostos do sistema In-Bi.

Para tal utilizou-se a Técnica de Correlação Angular Perturbada (TCAP) e nas medidas sob pressão, uma câmara do tipo pistão-cilindro, construída para esta finalidade, forneceu pressões quase-hidrostáticas até cerca de 35 kbar.

O sistema In-Bi é também interessante para o estudo dos diagramas de fase: concentração X temperatura e temperatura X pressão, pois algumas controvérsias são apresentadas pela literatura, o que torna incertas as caracterizações de certas propriedades.

O composto  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  é formado diretamente do estado líquido segundo Giessen (GIE-67) e através de uma reação peritética segundo Cruceanu (CRU-70). Para Devillers e outros (DEV-83) o composto é instável à temperatura ambiente.

O composto  $\text{In}_2\text{Bi}$  é ordenado segundo Makarov (MAK-58) e totalmente desordenado segundo Boom e outros (BOO-73).

O composto InBi apresenta uma transição de fases estrutural induzida por pressão a cerca de 19 kbar segundo Rapport (RAP-75), não tendo sido esta transição observada por Gordon e Deaton (GOR-72), por Fritz (FRI-76) e por da Jornada (da J-79c).

O composto  $\text{In}_2\text{Bi}$  apresenta uma transição de fase es

trutural induzida por pressão de cerca de 20 kbar segundo Bridgman (BRI-53), Clark e Simpson (CLA-78) e Degtyareva e outros (DEG-82). O primeiro autor não a caracteriza, o segundo sugere que haja uma decomposição em In e  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  e o terceiro, através de amostras processadas com pressão, supõe a transformação do  $\text{In}_2\text{Bi}$  em uma fase semelhante à do  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ .

A técnica de Correlação Angular conjugada à Alta Pressão foi utilizada neste trabalho também para investigação das propriedades acima referidas, pois a medida do GCE pode fornecer, indiretamente, informações sobre formação, ordenamento e transições de fase dos compostos em estudo.

Além disso mediu-se o GCE em função da temperatura no composto  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  que por pertencer ao mesmo tipo estrutural do  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  se mostrou interessante.

Desta maneira, a conjugação das técnicas de Correlação Angular e Alta Pressão contribui, neste trabalho, para o entendimento de dois problemas diferentes: o GCE em metais e diagramas de fase do sistema In-Bi.

O capítulo 2 apresenta uma breve revisão sobre os compostos intermetálicos e descreve as propriedades que caracterizam o sistema In-Bi.

O capítulo 3 trata da teoria do GCE, de sua aplicação a metais e intermetálicos bem como das diversas sistemáticas encontradas e das diferentes abordagens teóricas para explicá-las.

O capítulo 4 descreve as técnicas experimentais utilizadas na obtenção dos dados aqui apresentados.

Os capítulos 5 e 6 apresentam os resultados e sua análise e discussão em relação ao que se sabe para o GCE em metais.

O capítulo 7 apresenta as conclusões.

## 2 - OS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS $\text{InBi}$ , $\text{In}_2\text{Bi}$ , $\text{In}_5\text{Bi}_3$ e $\text{Tl}_5\text{Te}_3$

Neste capítulo pretende-se fazer um apanhado das informações encontradas na literatura a respeito dos compostos acima mencionados. Manteve-se, para tal, a ordem cronológica que evidencia a desordem das informações, que mesmo o acúmulo de dados não permitiu, até a presente data, esclarecer.

### 2.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Certos termos, frequentemente utilizados em Física dos Sólidos, nem sempre possuem uma definição única e, conseqüentemente, o mesmo termo é utilizado com sentidos diferentes, dependendo do autor que o emprega. Por isso apresentamos, muito rapidamente, as definições de termos citados neste trabalho que seguem as concepções dos autores referidos no texto, os quais fornecem descrições bem mais detalhadas.

O termo metal pode ser atribuído a cerca de 2/3 dos elementos da tabela periódica. Ótimas condutividades térmica e elétrica, ductibilidade, maleabilidade e brilho são as prinin

principais propriedades que os caracterizam. E foram estas mesmas notáveis qualidades que forneceram o desafio inicial para o surgimento da teoria moderna dos sólidos.

Esta por sua vez com base na teoria de bandas separa os sólidos em dois grupos (ASH-76). O primeiro inclui os sólidos onde há uma banda parcialmente preenchida, responsável pela condução eletrônica e que caracteriza os metais. O segundo inclui os sólidos nos quais as bandas são completamente preenchidas ou vazias, o que impede a condução caracterizando, portanto, os isolantes. Há casos particulares em que um sólido isolante em  $T=0$  pode ter uma banda parcialmente preenchida, através de excitação térmica, passando a conduzir em temperaturas abaixo de seu ponto de fusão. Estes sólidos são chamados semicondutores.

Ao contrário dos metais, a condutividade dos semicondutores aumenta com a temperatura, sendo esta a propriedade que os caracteriza.

A título de esclarecimento, o termo semimetal caracteriza sólidos que à temperatura  $T=0$  são condutores não devendo, pois, serem confundidos com sólidos semicondutores, isolantes nesta temperatura. A diferença entre um semimetal e um metal está apenas na ordem de grandeza de sua condutividade sendo essa bem menor nos primeiros.

Entre as inúmeras combinações destes elementos metálicos (no sentido amplo) vamos nos ater ao caso particular on

de dois metais  $M_1$  e  $M_2$  são misturados. As possibilidades para o resultado desta mistura são, segundo Buschow (BUS-77):

- $M_1$  e  $M_2$  não se misturam;
- $M_1$  e  $M_2$  formam uma solução sólida em um certo intervalo de concentração;
- $M_1$  e  $M_2$  constituem um composto intermetálico.

No primeiro caso teremos a formação de duas fases separadas, constituídas uma só por  $M_1$  e outra só por  $M_2$ .

No segundo caso a solução sólida formada não é muito diferente da mistura líquida dos metais constituintes e suas propriedades geralmente podem ser determinadas a partir das propriedades de  $M_1$  e  $M_2$ .

No terceiro caso a composição estequiométrica é muito bem determinada.  $M_1$  e  $M_2$  ocupam posições definidas na célula unitária e as propriedades físicas do composto não estão, necessariamente, relacionadas às propriedades de  $M_1$  e  $M_2$ .

Por exemplo,  $M_1$  e  $M_2$  podem ser condutores metálicos e darem origem a um composto intermetálico semiconductor. É justamente este tipo de comportamento que torna os compostos intermetálicos extremamente atraentes, tanto sob o aspecto experimental (determinação das propriedades), como pelo aspecto teórico (entendimento das mesmas).

Os compostos intermetálicos mostram uma grande di-

versidade de estruturas cristalinas, de propriedades físicas e químicas e não existem, ainda, modelos que as possam prever. O que se sabe é que para haver formação de pelo menos um composto intermetálico num sistema binário constituído pelos metais  $M_1$  e  $M_2$ , é necessário existir um calor de formação  $\Delta H$  negativo (BUS-77).

Se nos limitarmos às combinações binárias dos elementos 2b, 3a, 4a, 5a e 6a da tabela periódica, verificaremos que seus diagramas de fases apresentam um número pequeno de compostos intermetálicos, se compararmos ao número apresentado pelas combinações destes elementos com os metais de transição e com os elementos 1b. Entre os compostos intermetálicos conhecidos estão o InBi, o  $In_5Bi_3$ , o  $In_2Bi$ , no sistema In-Bi e para o sistema Tl-Te os compostos  $Tl_2Te_3$ , TlTe,  $Tl_2Te$  e  $Tl_5Te_3$ .

Os compostos InBi,  $In_2Bi$ , TlTe e  $Tl_5Te_3$  foram descobertos há bastante tempo, tendo os compostos com In sido utilizados em algumas das primeiras experiências com intermetálicos, com a intenção de verificar se os conceitos teóricos convencionais para metais puros podiam ser estendidos a sólidos constituídos por átomos diferentes; os compostos com Tl só recentemente despertaram interesse.

O material bibliográfico dos dois sistemas é contrastante, uma vez que para o sistema In-Bi existe uma vastíssima coleção de artigos que, para o sistema Tl-Te, se reduz a alguns trabalhos onde bem poucas propriedades foram estudadas.

## 2.2 - O SISTEMA In-Bi

A investigação inicial do sistema In-Bi foi feita por dois grupos de metalurgistas, independentemente. Em 1947, Henry e Baldwick (HEN-47) publicaram um diagrama de fases do sistema In-Bi e logo após, em 1948, Peretti e Caparella Jr. (PER-49) apresentaram seus resultados revisando o diagrama e confirmando a existência de dois compostos intermetálicos nas vizinhanças das composições InBi e In<sub>2</sub>Bi.

A existência do composto In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> foi anunciada por Hutcherson e outros (HUT-66), em medidas de temperatura de transição supercondutora. O diagrama de fases foi modificado por Giessen e outros (GIE-67) para incluir o composto. O diagrama mais recente, apresentado por Cruceanu e outros (CRU-74), modifica a natureza da formação do composto In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> proposta por Giessen, que supunha uma fusão congruente do composto, sugerindo sua formação através de uma reação peritética.

### 2.2.1 - O COMPOSTO InBi

A rede tetragonal do composto de simetria consistente com o grupo espacial P4nm, foi determinada em 1956 por Binnie (BIN-56).

A primeira observação do efeito de Haas-van Alphen em um composto intermetálico foi feita no InBi, por Thorsen e Berlincourt (THO-61). Observaram três frequências diferentes

cujos parâmetros não diferiam muito dos de metais polivalentes puros. Em 1962, Saito (SAI-62), independentemente, também observou as oscilações de Haas-van Alphen no mesmo composto. Ambos chamam a atenção para a importância da técnica na determinação experimental da geometria da superfície de Fermi de intermetálicos, a baixa temperatura.

Em 1964, Cooper, Saunders e Lawson (COO-64) mediram a resistividade elétrica e a força termoelétrica do composto. Os resultados indicaram ser o mesmo metálico no seu estado natural. Os autores não encontraram nenhuma transição de fase, mas sugeriram que o composto, a exemplo de outros semicondutores 3a-5a, possa sofrer uma transição de fase tetragonal metálica para cúbica semicondutora.

Shapira, Williamson e Fischler (SHA-66), numa investigação do efeito de Haas-van Alphen, encontraram seis frequências diferentes. Seus resultados concordam apenas qualitativamente com os encontrados anteriormente.

Radakrishna-Setty e Mungurvadi (RAD-67), num estudo de Ressonância Nuclear Magnética do  $^{115}\text{In}$ , mediram o valor para a constante de acoplamento quadrupolar e um deslocamento Knight isotrópico que comparado ao do deslocamento Knight obtido no In puro é bastante baixo.

Dando continuidade ao estudo, os mesmos autores (RAD-69) fizeram medidas variando a temperatura desde 77 K até 390 K e encontraram uma variação linear da constante de acoplamento quadrupolar que se anula a 170 K.

No trabalho de Haas e Shirley (HAA-73), sobre a aplicabilidade no método de CAPD, foram feitas medidas à temperatura ambiente e à 77 K utilizando o  $^{111}\text{Cd}$  como núcleo sonda. Chamaram a atenção para o decréscimo do gradiente de campo elétrico com a diminuição da temperatura.

No ano de 1973 foram publicados muitos trabalhos sobre o composto. Algoz, Farley e Saunders (ALG-73) mediram as constantes elásticas encontrando um comportamento diferente do previsto para cristais semicondutores 3a-5a. As propriedades elásticas mostraram ter o composto características de um cristal de camadas com ligações fracas entre as mesmas. Determinaram também a temperatura de Debye.

Takano e Sato (TAK-73) mediram a expansão térmica de um monocristal entre  $-186$  e  $100$  °C. Um comportamento anormal para a constante de  $c$  foi encontrado: diminui com o aumento de temperatura. Já a constante  $a$  aumenta com a temperatura. Esta anisotropia foi entendida em função da estrutura de camadas do cristal.

Boom, Vendell e Boer (BOO-73) realizaram um estudo das propriedades termodinâmicas das fases de equilíbrio do sistema devido a uma discrepância entre os valores do calor de formação do composto InBi apresentado por Singh (SIN-72a) e o valor calculado a partir do diagrama de equilíbrio. Concluíram ser o composto perfeitamente ordenado.

White, Davis e Walter (WHI-75) mediram a expansão térmica num intervalo de temperatura mais amplo do que o uti-

lizado por Takano e encontraram a mesma anomalia já descrita (não referem o artigo de Takano). Determinaram o calor específico à pressão constante e calcularam a constante de Gruneisen. Chamam a atenção para inusitada anisotropia da expansão térmica do composto.

Rapoport, Ritt e Saunders (RAP-75) anunciaram uma transição de fase de primeira ordem sob pressão de 19 kbar, através de medidas de resistividade. Aventaram também a possibilidade de uma transição de fase displaciva entre 40 e 45 kbar.

Para investigar as transições de fase sob pressão, anunciadas por Rapoport (RAP-75) e não verificadas por Gordon e Deaton (GOR-72) através de medidas volumétricas até 30 kbar, Fritz (FRI-76) determinou as constantes elásticas do composto como função da pressão até 24 kbar. Encontrou anomalias nas velocidades dos modos acústicos em torno de 14 kbar, sugerindo serem a causa as mudanças nas propriedades elétricas do material induzidas por pressão. Não encontrou indícios da transição a 19 kbar verificada por Rapoport e outros (RAP-75).

Lis e Naumann (LIS-76) mediram a variação do gradiente de campo elétrico com a temperatura através da técnica de Correlação Angular Perturbada, usando  $^{111}\text{Cd}$  como núcleo sonda, nos sítios ocupados pelos átomos de In. O GCE variou linearmente com a temperatura.

Devido às controvérsias quanto ao efeito da alta pressão no composto InBi e às discrepâncias nos dados sobre a superfície de Fermi, Schirber e Von Dyke (SCH-77) realizaram

um cálculo de banda que não descreveu os dados experimentais sobre a superfície de Fermi (efeito de Haas-van Alphen, medido também por eles). Um novo modelo de banda foi proposto levando em conta dados experimentais da superfície de Fermi. Com este modelo os autores explicaram, qualitativamente, as anomalias das constantes elásticas em função da pressão e a dependência com a temperatura da ressonância nuclear magnética.

Kubiak (KUB-77) verificou que, no intervalo -135 a 60 °C,  $c/a$  diminui com o aumento de temperatura, concordando com o que Takano e Sato (TAK-77) observaram.

No estudo de GCE até 1977, a região de temperatura inferior à do N<sub>2</sub> líquido não tinha sido investigada. Para preencher esta lacuna, Sharma (SHA-77) realizou medidas do deslocamento Knight e da interação quadrupolar a 1,2 K e 77 K. Como resultado concluiu que a distribuição de carga dos elétrons de condução é altamente anisotrópica em 1,2 K mas esfericamente simétrica em 77 K. Este fato é consistente com o deslocamento Knight altamente anisotrópico em 1,2 K e com assimetria praticamente nula em 77 K.

Richter, Rapoport e Clark (RIC-78) anunciaram uma nova fase em alta temperatura (145 °C) e pressão (18,8 kbar).

A primeira medida, em um composto intermetálico, do parâmetro de anisotropia da resistividade  $\alpha = \frac{\rho_{\parallel}}{\rho_{\perp}}$ , em função da temperatura foi feita no composto InBi no intervalo de 4,2 a 293 K por Mori e Saito (MOR-78). Os resultados mostraram que a temperatura onde  $\alpha$  é máximo é mais alta do que o valor en-

contrado em metais puros. Os dados foram qualitativamente explicados através de um modelo simplificado da condutividade em metais puros.

Da Jornada (da J-79c) realizou medidas de TDPAC, em amostras do composto submetidas à pressão de até 30 kbar, não encontrando indícios da transição de fase estrutural referida por Rapoport (RAP-75).

Kaplan, Sharma e Williams (KAP-80), num estudo de Ressonância Nuclear Magnética do  $^{111}\text{In}$  num monocristal do composto, mediram a interação quadrupolar como função da temperatura entre 1,2 e 300 K. A dependência linear da temperatura foi estabelecida, tanto para a frequência quadrupolar  $\nu_Q$ , como para o deslocamento Knight isotrópico.

Comparando os valores de  $\nu_Q$  obtidos para o  $^{115}\text{In}$  com os obtidos para  $^{111}\text{Cd}$ , por Lis e Naumann (LIS-76), através da técnica de CAPD no mesmo composto, mostraram haver uma substancial contribuição adicional para  $\nu_Q$  no caso do  $^{111}\text{Cd}$ .

Jorgensen e Clark (JOR-80) mediram os parâmetros de rede e as posições atômicas como função de pressão até, aproximadamente, 26 kbar através de difração de neutrons. Os resultados mostraram não haver transição de fase estrutural até esta pressão. Encontraram certas anomalias na variação do parâmetro de rede  $a$  em função da pressão e na variação das distâncias In-In, Bi-In em 14 kbar, em função da pressão. Utilizam a explicação dada por Schirber e Van Dyke (SCH-77), de que uma transição eletrônica de Lifschitz ocorre quando um bolsão

de pequenos buracos (small hole pocket) desaparece com o aumento da pressão.

Sugerem como a mais provável explicação para a diferença do valor da pressão onde são encontradas as anomalias, em medidas de resistividade por Rapoport (RAP-75), a não hidrostaticidade na célula de pressão. Rapoport só encontrou a anomalia em amostras envoltas em resina e estudadas em câmaras do tipo bigorna.

A magneto-resistência transversal medida por Maezava e outros (MAE-82) indicou ser o composto um metal compensado, o que é consistente com o modelo da superfície de Fermi proposta por Shirber e Dyke. Os mesmos autores em medidas das oscilações de Shubnikov-de Haas confirmaram a presença de uma oscilação encontrada anteriormente por Saito (SAI-62) e Meyer (MEY-74) não considerada no modelo de Schirber e Dyke, o que requer sua modificação.

### 2.2.2 - O COMPOSTO $\text{In}_2\text{Bi}$

Em 1955, Bridgman (BRI-55), pioneiro do estudo das propriedades da matéria sob alta pressão, publicou os resultados das medidas de resistência elétrica como função da pressão em 28 composições do sistema In-Bi. Neste trabalho, Bridgman alerta para uma descontinuidade da resistência na amostra com 33,3% Bi em  $20000 \text{ kg/cm}^2$ , indicando a formação de uma fase

instável em relação à original, que volta a sua formação inicial depois de algum tempo após a retirada da pressão.

A supercondutividade do composto com temperatura crítica  $T_c=5,6$  K foi determinada em 1959 por Jones e Ittner (JON-59).

A estrutura definitiva do composto só foi determinada em 1958 por Makarov (MAK-58), num artigo de revisão a uma tentativa inicial, feita por ele mesmo, em 1949. A rede é hexagonal, do tipo  $Ni_2In$  com simetria do grupo espacial  $P63/mmc$ .

Em 1964, Cooper, Saunders e Lawson (COO-64) mediram a resistividade elétrica e a força termoelétrica da liga desordenada (sic)  $In_2Bi$ . Os resultados indicaram ser metálica no seu estado natural. Sugeriram a possibilidade de uma transição ordem-desordem. Os resultados mostraram variação da mobilidade com  $T^{-0,5}$ , menor do que a dependência teórica  $T^{-1}$  para espalhamento elétron-fonon.

Em 1967, Radakrishna-Setty e Mungurvadi (RAD-67) fizeram um estudo teórico de Ressonância Nuclear Magnética do  $^{115}In$  no composto mas não obtiveram sucesso. O mesmo ocorreu com a tentativa da medida de RNM do  $^{209}Bi$ .

Em 1972 foi feita a primeira medida de Correlação Angular Perturbada no composto por Haas e Shirley (HAA-73), no seu estudo sistemático de metais e isolantes sólidos. Só mencionaram um valor para o gradiente de campo elétrico, apesar da previsão através da estrutura conhecida de dois sítios di-

ferentes para os átomos de In.

Em 1973, Boom, Vendell e Boer (BOO-73), no estudo das propriedades termodinâmicas das fases de equilíbrio do sistema já referido anteriormente, concluíram que o composto era quase completamente desordenado. Ainda, ao contrário do afirmado por Singh (SIN-72a), concluíram ser a fase instável em relação ao InBi em temperaturas baixas. O fato deste comportamento não ter sido observado nas experiências de supercondutividade é explicado através da lenta difusão em baixas temperaturas. Finalmente, como seus resultados estavam mais próximos dos valores calculados através de diagramas de fases, concluíram serem preferíveis aos resultados anteriores.

A segunda medida de Correlação Angular no composto foi feita por Budtz-Jorgensen e outros (BUD-73) num estudo comparativo entre amostras radioativas obtidas através da implantação iônica de  $^{111}\text{In}$  e amostras radioativas produzidas quimicamente, através da adição de  $^{111}\text{In}$ .

As amostras implantadas apresentaram uma grande fração de  $^{111}\text{In}$  ocupando posições substitucionais, uma vez que as frequências são idênticas às observadas nas amostras obtidas por difusão.

A concentração de danos no caminho da partícula implantada é muito grande, no entanto nenhuma distribuição de frequências foi observada, indicando ter havido um recozimento a temperatura ambiente.

Para a amostra implantada foi encontrada uma terceira frequência que foi atribuída a átomos  $^{111}\text{In}$  ocupando sítios de Bi.

O estudo das propriedades elásticas do composto por Chung, Saunders e Savage (CHU-74) mostrou uma pequena anisotropia indicando que as ligações são pouco direcionais.

A correlação angular perturbada foi medida para o composto no estado líquido por Tamaki e outros (TAM-74), (TAM-76). Os resultados mostraram um GCE maior do que o encontrado na fase sólida e crescente com a temperatura. Em 1975, Crucea nu, Miu e Ivaciu (CRU-75) confirmaram os resultados de Gies sen e outros (GIE-69), isto é, o composto não se forma através de uma reação peritética mas é uma fase que funde congruentemente.

Em 1976, Lis e Nauman (LIS-76) mediram a variação do gradiente de campo elétrico com a temperatura no composto através da técnica de correlação angular perturbada usando  $^{111}\text{Cd}$  como núcleo sonda nos sítios ocupados pelos átomos de In. O composto apresentou GCE relativo a maior frequência variando linearmente com a temperatura, ficando indeterminado o comportamento da menor frequência.

Um estudo de raios-X em função da temperatura (-135 e 60 °C) foi feito por Kubiak (KUB-77). Neste intervalo a variação de  $c/a$  é praticamente nula.

O efeito de Haas-van Alphen foi observado no compos

to por Anderson e outros (AND-76) e por Saito e Mori (SAI-77) que usaram um modelo de elétron livre para construir a superfície de Fermi. Concluíram ser o modelo aplicável ressaltando, no entanto, que o potencial da rede pode modificar, consideravelmente, o tamanho da superfície de Fermi.

Em 1978, Clark e Simpson (CLA-78), em medidas da temperatura de supercondutividade concluíram que na pressão de 15 kbar o composto sofre uma transformação associada com a transição observada por Bridgman (BRI-53), e interpretaram-na como uma decomposição em In e  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ . A velocidade da transformação variou de amostra para amostra. Como não obtiveram evidências da coexistência das fases de alta e baixa pressões concluíram que a transformação, uma vez iniciada, é muito rápida.

Richter, Rapoport e Clark (RIC-78), num estudo de análise térmica diferencial (ATD) sob alta pressão, sugeriram uma transição sólido-sólido a altas pressão e temperatura, como uma possibilidade para a interpretação da curva P<sub>x</sub>T obtida nesta composição.

Em 1981, Degtyareva, Ivakhnenko, Poniatovski e Rashchupkin (DEG-81), num estudo em amostras dos sistemas In-Bi e In-Sn obtidas depois de um tratamento a altas pressão e temperatura, e subsequente resfriamento rápido, verificaram, através de análise de raios-X e medidas de T<sub>c</sub>, que o intervalo de homogeneidade dos compostos  $\text{In}_2\text{Bi}$  e  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  aumenta na direção de concentrações mais altas de In com o aumento de pres-

são. Investigaram o composto  $\text{In}_2\text{Bi}$  e concluíram que a transição de 20 kbar é uma transformação para a fase do  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  devido ao aumento da região de estabilidade da fase  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  com o aumento da pressão.

Medidas de resistividade elétrica, realizadas por Mori, Saito e Sato (MOR-81a), revelaram um desvio de uma linearidade em altas temperaturas caracterizando uma saturação da resistividade semelhante a que ocorre nos compostos  $\text{Al}_5$  que possuem alta temperatura de transição supercondutora. Um modelo empírico descrevendo a saturação da resistividade foi aplicado aos dados experimentais e a resistividade máxima foi determinada. A baixas temperaturas em vez da lei  $T^5$  encontraram uma variação da resistividade com  $T^2$ .

A magneto-resistência transversal, medida por Maezawa e outros (MAE-82), mostrou ser o composto um metal não compensado. As medidas do efeito Shubnikov-de Haas possibilitaram aos autores a proposição de um modelo da superfície de Fermi para o composto que inclui os resultados de Saito e Mori (SAI-77).

Recentemente, Devillers e outros (DEV-84), refizeram medidas do efeito de Haas-van Alphen e propuseram um modelo de duas bandas para descrever a superfície de Fermi, similar a de um semimetal compensado. No entanto, a densidade de estados é do tipo metálico.

### 2.2.3 - O COMPOSTO $\text{In}_5\text{Bi}_3$

Palatnik e outros (PAL-61) denunciaram a existência do composto, porém calcularam para a nova fase uma composição próxima de  $\text{In}_3\text{Bi}_2$ .

Somente em 1966, Hutcherson e outros (HUT-66) observaram o composto quando faziam medidas de supercondutividade em diversas composições do sistema In-Bi, encontrando uma anomalia em 4,1 K.

Giessen, Moris e Grant (GIE-67) realizaram um estudo sobre fases metaestáveis do sistema In-Bi, obtidas através de resfriamento rápido da temperatura de fusão para  $-190^\circ\text{C}$ . Encontraram a nova fase já mencionada por Hutcherson (HUT-66) (em trabalho simultâneo e independente) e propuseram uma modificação no diagrama de fases (Fig. 2.4.2) para incluí-la. Anunciaram ser o composto tetragonal, com tipo estrutural do  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  com simetria do grupo espacial  $I4/mcm$ . Um estudo mais detalhado de estrutura foi publicado mais tarde (WAN-69), onde as posições atômicas foram determinadas.

Cruceanu, Hering e Schwarz (CRU-70) e Ullmaier e outros (ULL-71), interessados nas propriedades eletrônicas do

composto, realizaram medidas de resistividade elétrica como função da temperatura. Encontraram um valor para  $T_c$  ligeiramente superior ao de Hutcherson (HUT-66), caracterizaram o composto como supercondutor do tipo II, determinaram a resistividade residual e o coeficiente Hall. Encontraram uma dependência com  $T^2$  da resistência à baixa temperatura ( $T$  entre 34 e 100 K) e  $T^{0,7}$  a altas temperaturas ( $T > 300$  K).

Cruceanu, Miu e Ivanciu (CRU-75) investigaram detalhadamente o mecanismo de formação dos compostos  $In_2Bi$  e  $In_5Bi_3$ , a forma do diagrama de fases nas vizinhanças da composição do  $In_5Bi_3$  e as relações entre as fases  $In_2Bi - In_5Bi_3$  e  $In_2Bi$  (Fig. 2.4.3). Concluíram que se forma através de uma reação peritética, fato que explica a diferença dos resultados nos calores de formação do composto encontrado por Singh, Rao e Miara (SIN-72b), já que este fato não foi levado em conta neste trabalho.

Kubiak (KUB-77), no seu estudo de raios-X nos compostos do sistema In-Bi, verificou ser quase nula a variação de  $c/a$  com temperatura para o composto. O trabalho apresenta as posições atômicas para o  $In_5Bi_3$  com maior precisão do que as apresentadas por Wang e outros (WAN-69).

Mori, Tamura e Saito (MOR-81), para investigar o

comportamento anômalo da resistividade do composto como função de alta temperatura ( $T^{0,7}$ ) encontrado por Cruceanu (CRU-70), mediram a resistividade do composto no intervalo entre 13 e 400 K. Encontraram uma dependência com  $T^{1,8}$  para temperaturas entre 4,2 e 30 K e  $T^{0,2}$  para altas temperaturas, indicando uma saturação. A explicação para este comportamento à alta temperatura é dada através de um modelo fenomenológico baseado na idéia de que a resistividade ideal satura quando o livre caminho se torna compatível às distâncias interatômicas.

Baseados em medidas do efeito de Haas-van Alphen, em consideração de simetria e no fato de ser o composto um metal compensado, Devillers e outros (DEV-83) propuseram um modelo para a superfície de Fermi do composto.

### 2.3 - O SISTEMA Tl-Te

Segundo Hansen (HAN-58), o primeiro diagrama de fases foi feito por M. Chikashigé em 1912 e, posteriormente, por A.P. Obukhov e N.S. Bubyreva em 1949. Apresentava duas fases estáveis identificadas como TlTe e  $Tl_3Te_2$  ( $Tl_5Te_3$  para Obukhov). A existência do composto  $Tl_2Te$  foi anunciada por H. Hahn e W. Klingler em 1949, mas, segundo Hansen (HAN-58), a homogeneidade da amostra não foi comprovada. O trabalho de Rabenau

e outros (RAB-60) incluiu além do composto peritético TlTe e da fase  $\gamma$  (relacionada aos compostos  $Tl_5Te_3$  e  $Tl_3Te_2$ ), o composto peritético  $Tl_2Te_3$ , não confirmando a existência do composto  $Tl_2Te$ . O diagrama de fases mais recente (Fig. 2.4.4), determinado por Asadov e outros (ASA-77), além dos compostos  $Tl_2Te_3$ , TlTe e  $Tl_5Te_3$  contém o composto  $Tl_2Te$ , definitivamente estabelecido.

### 2.3.1 - O COMPOSTO INTERMETÁLICO $Tl_5Te_3$

A.P. Obukhov e N.S. Bubyreva em 1949 (HAN-58), foram os primeiros a identificar o composto, no entanto havia o trabalho anterior (1909) de M. Chikashigé (HAN-58) que estabelecia como fase estável  $Tl_3Te_2$  (60% atômico de Tl) e não  $Tl_5Te_3$  (62,5% atômico de Tl). Para determinar a verdadeira estequiometria do composto, Rabenau e outros (RAB-60) determinaram o intervalo onde a fase era homogênea, chamando-a de fase  $\gamma$ . Como o intervalo estava entre 62% e 64% atômico de Tl, a possibilidade da existência de  $Tl_3Te_2$  foi descartada.

Em medidas de condutividade elétrica Flicker e Grass (FLI-66) confirmaram a existência de  $Tl_5Te_3$  e concluíram ser o mesmo puramente metálico. A temperatura de transição supercondutora  $T_c=2,9$  K foi determinada por Juodakis e Kannewurf (JUO-68), que também obtiveram a concentração de portadores do tipo-p através de medidas de efeito Hall.

A investigação das propriedades termodinâmicas do

composto foi feita por Vasiliev e outros (VAS-68), que obtiveram a entropia, a entalpia e a energia de Gibbs na formação do composto.

Cruceanu e Sladaru (CRU-69a), em medidas de condutividade elétrica como função da concentração, verificaram que a fase  $\gamma$  é constituída da solução sólida de Tl e Te e do composto  $Tl_5Te_3$ . Posteriormente, Cruceanu (CRU-69b), em medidas de condutividade em função da temperatura na região de homogeneidade da fase  $\gamma$ , demonstrou que esta fase é formada tendo como base o  $Tl_5Te_3$ .

A estrutura cristalina do composto foi determinada por Bahn e Shubert (BHA-70) que concluíram ser tetragonal e isotípico ao  $Cr_5B_3$ , como ocorre com o  $In_5Bi_3$ . O refinamento da estrutura levou a obtenção das posições atômicas e esclareceu os dados contraditórios de Rabenau (RAB-60) que afirmara ser a rede do composto tetragonal de corpo centrado e de Jurdakis (JUO-68) que propunha uma rede cúbica de face centrada.

Para verificar se a teoria de metais poderia ser aplicada a compostos intermetálicos, Cruceanu e outros (CRU-70) determinaram as propriedades de transporte eletrônico a baixas temperaturas para o composto. A variação da resistividade ideal com a temperatura foi descrita, razoavelmente, pela relação de Bloch-Grüneisen desenvolvida inicialmente para metais puros, extendendo assim sua validade para sólidos com dois tipos diferentes de átomos.

Utilizando a técnica de difração de elétrons, Man e

outros (MAN-71), sem referir o trabalho de Bhan (BHA-70), propuseram uma estrutura cristalina tetragonal com simetria do grupo espacial  $I\bar{4}$  com três posições diferentes para os átomos de Tl. A descrição da estrutura inclui uma distribuição dos átomos em camadas de Te-Tl-Tl-Tl-Te perpendiculares ao eixo c da célula unitária. O fator de discrepância R obtido através do refinamento da estrutura é, no entanto, maior do que o encontrado por Bhan (BHA-70), indicando ser a descrição anterior mais apropriada.

Para verificar se a transição supercondutora observada por Juodakis e outros (JUO-68) era relativa ao composto e não a filamentos de Tl que poderiam estar presentes na amostra, Haemmerle e outros (HAE-73) mediram o calor específico próximo da temperatura crítica, que fornece uma conclusão definitiva através da aplicação da teoria BCS para supercondutores. Os resultados não revelaram a presença de Tl e a supercondutividade do  $Tl_5Te_3$  foi confirmada.

#### 2.4 - PROPRIEDADES DAS FASES DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA In-Bi E DO COMPOSTO $Tl_5Te_3$

Apresentamos a seguir uma seleção das propriedades dos compostos em forma de tabelas, para facilitar o acesso e permitir sua comparação.

TABELA 2.4.1 - PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

% Bi	COMPOSTO	TIPO ESTRUTURAL	GRUPO ESPACIAL	SISTEMA CRISTALOGRAFICO	PARÂMETROS DE REDE (Å)			EQUIPONTOS			
					c	a	c/a	In(1)	In(2)	Bi(1)	Bi(2)
33.3	In <sub>2</sub> Bi	Ni <sub>2</sub> In	P6/mnc	Hexagonal	6,579	5,495	1,197	2a	2d	2c	-
37.5	In <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	I4/mcm	Tetragonal	12,680	8,544	1,484	4c	16ℓ	4a	8h
50.0	InBi	PbO	P4/nmm	Tetragonal	4,790	5,020	0,954	2a	-	2c	-
% Te								Tℓ(1)	Tℓ(2)	Te(1)	Te(2)
37.5	Tl <sub>5</sub> Te <sub>3</sub>	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	I4/mcm	Tetragonal	12,62	8,929	1,42	4c	16ℓ	4a	8h

TABELA 2.4.2 - PROPRIEDADES DE SUPERCONDUTIVIDADE

COMPOSTO	TIPO DE SUPERCONDUTOR	PARÂMETRO DE GINZBERG-LANDAU	T <sub>c</sub> (K)	$\partial T_c / \partial P$ (K/kbar)
In <sub>2</sub> Bi	II	0,95	5,6 5,87 5,766	-4,10x10 <sup>-5</sup> (fase de alta pressão)
In <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	II	2,6	4,1 4,2	-
InBI	*não é supercondutor até 0,5 K	-	-	-
Tl <sub>5</sub> Te <sub>3</sub>	de 2 bandas	-	2,9	-

TABELA 2.4.3 - PROPRIEDADES ELÁSTICAS

COMPOSTO	COMPRESSIBILIDADE LINEAR ( $\times 10^{-13}$ cm <sup>2</sup> /dina)		COMPRESSIBILIDADE VOLUMÉTRICA ( $\times 10^{-13}$ cm <sup>2</sup> /dina)
	$\beta_z$	$\beta_{xy}$	$\beta_v$
In <sub>2</sub> Bi	9,87 <sub>+0,09</sub>	8,04 <sub>+ 0,08</sub>	26,0 <sub>+ 0,3</sub>
In <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	-	-	-
In Bi	24,1	2,5	29,1

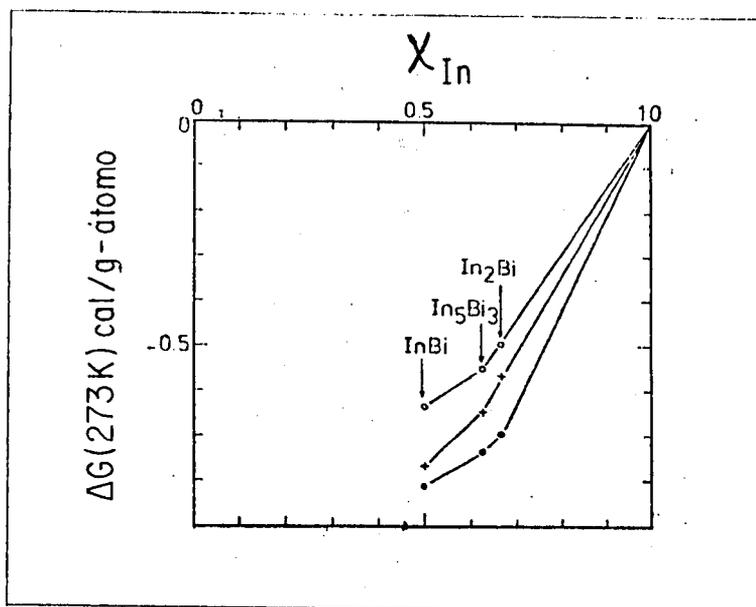


Fig. 2.4.1 - Entalpia livre de formação dos compostos do sistema In-Bi

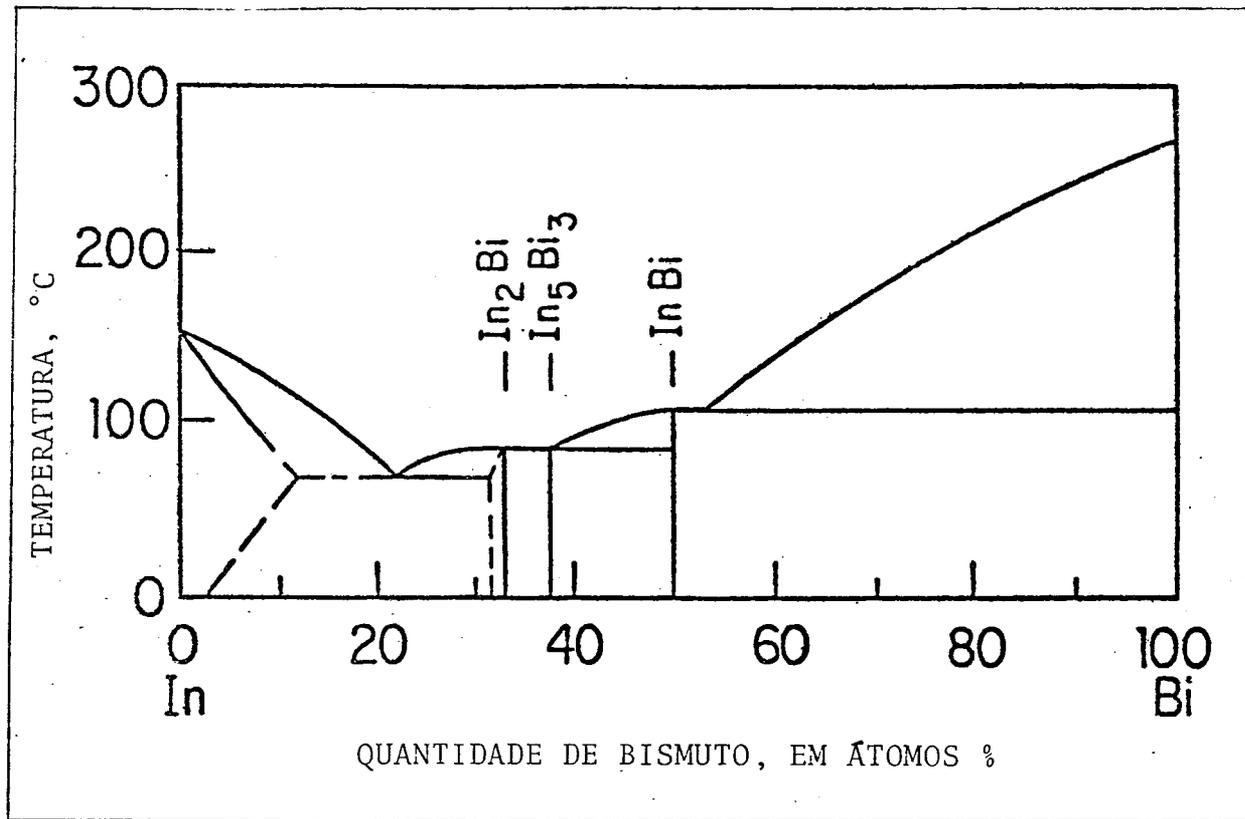


Fig. 2.4.2 - Diagrama de fases do sistema In-Bi

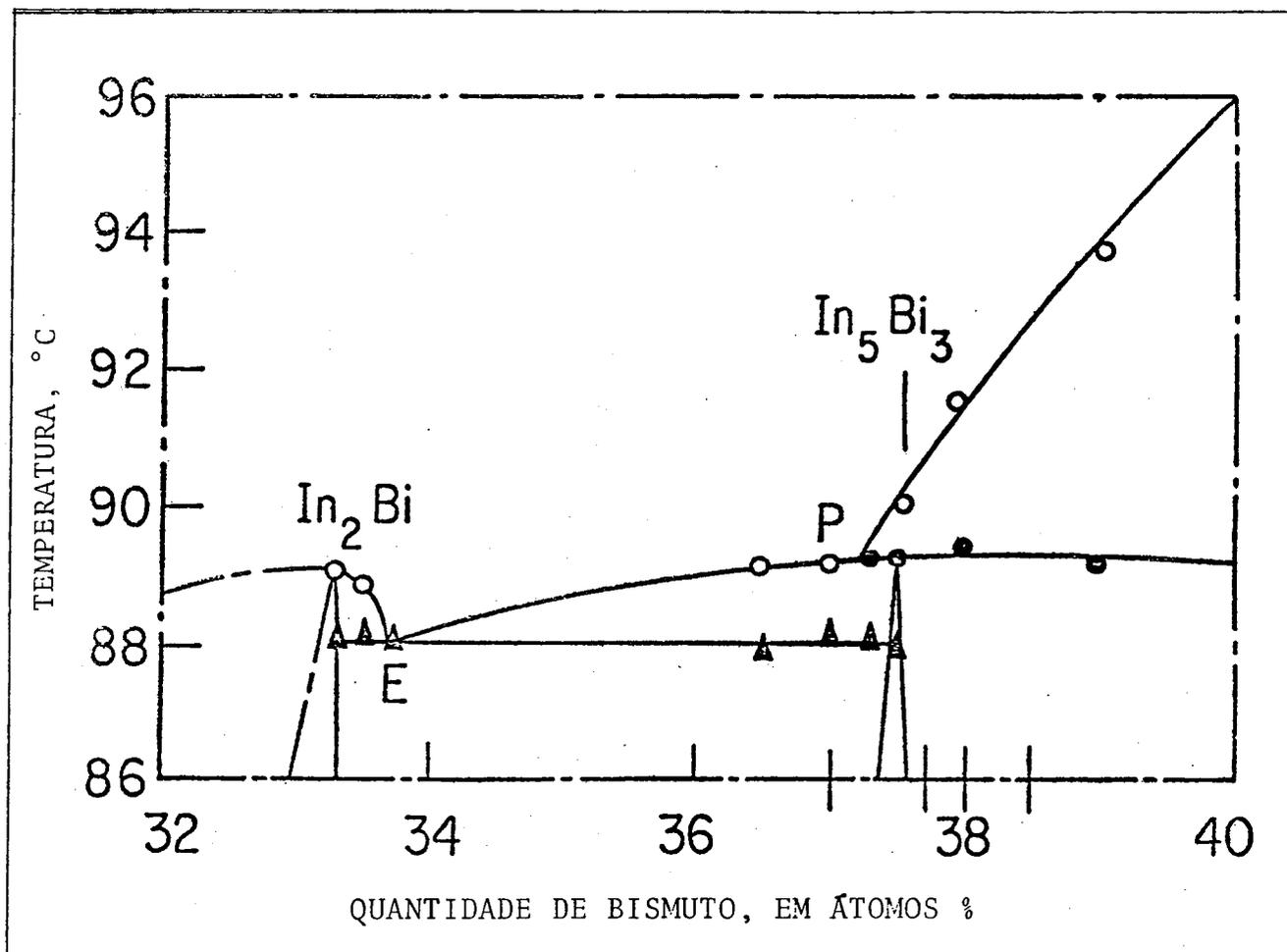


Fig. 2.4.3 - Detalhe do diagrama de fases, mostrando a formação dos compostos  $In_2Bi$  e  $In_5Bi_3$

TABELA 2.4.4 - TEMPERATURAS DE DEBYE  
E DE FUSÃO

COMPOSTO	$\Theta_D$ (K)	$T_F$ (K)
In Bi	115	382
$\text{In}_2\text{Bi}$	103	362,5
$\text{In}_5\text{Bi}_3$	85	358,8
$\text{Tl}_5\text{Te}_3$	96	726

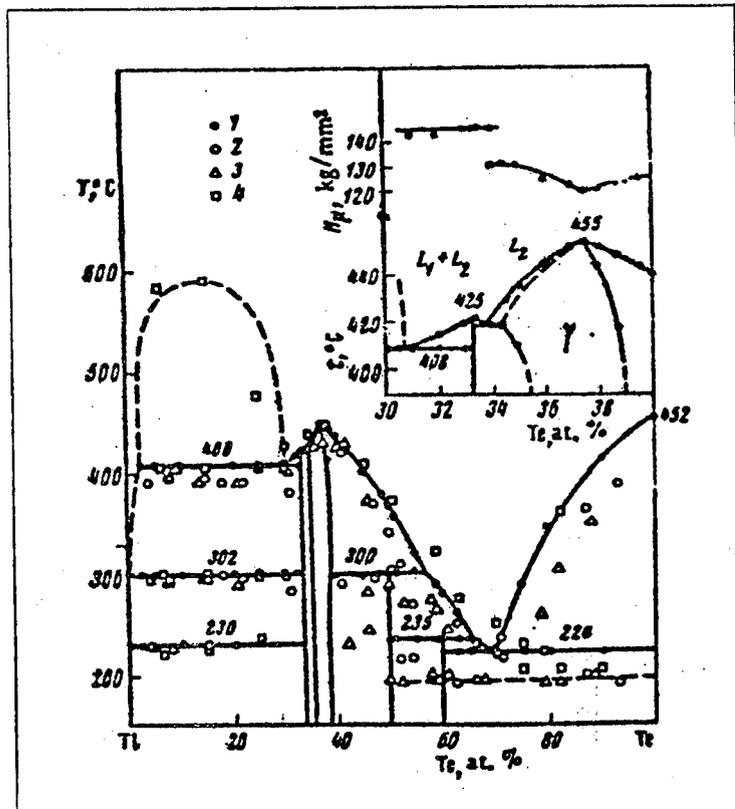


Fig. 2.4.4 - Diagrama de fases do  
Sistema Tl-Te

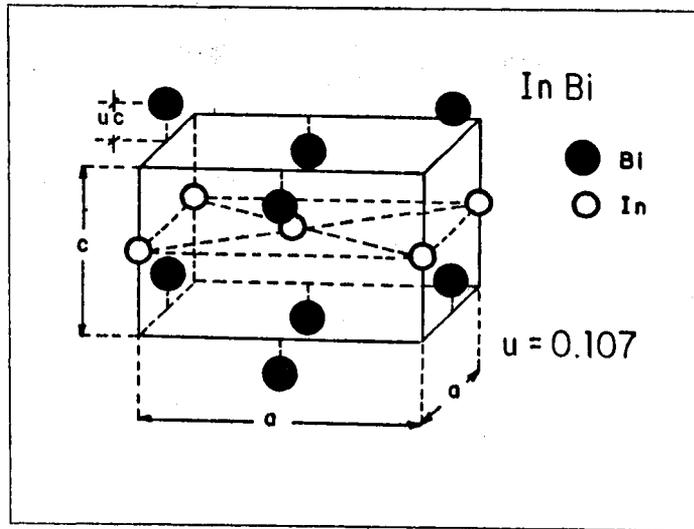
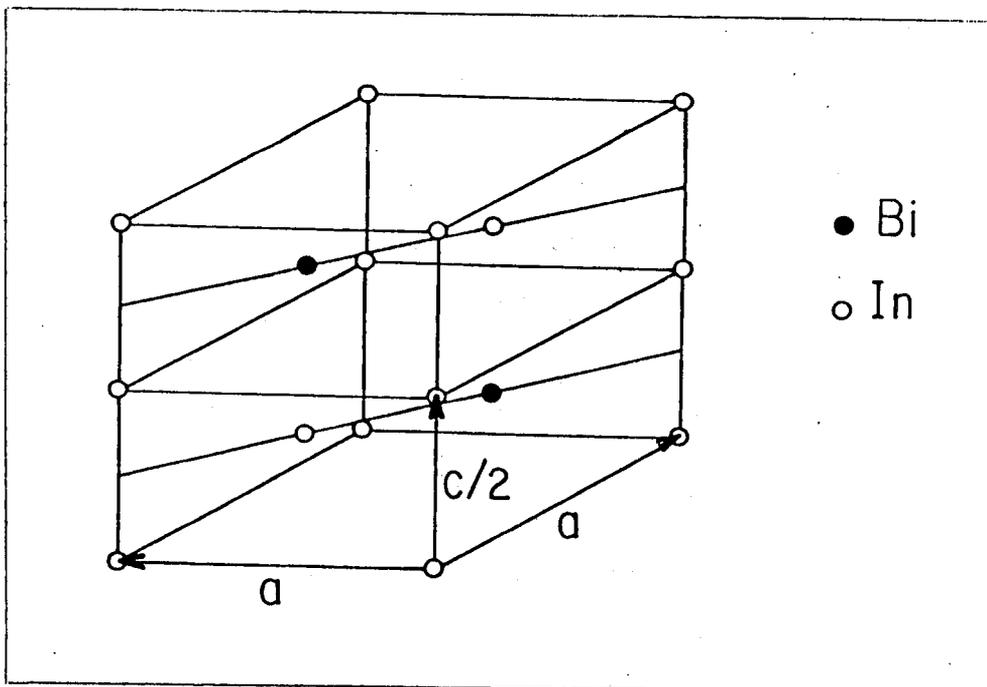


Fig. 2.4.5 - Célula unitária do InBi

Fig. 2.4.6 - Célula unitária do  $\text{In}_2\text{Bi}$

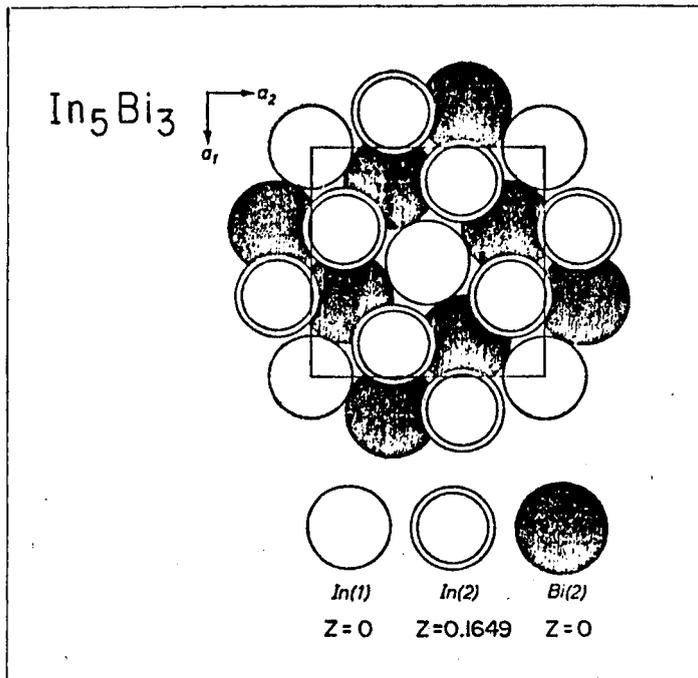


Fig. 2.4.7 - Arranjo atômico do  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  - Projeção da célula unitária ao longo de  $|001|$

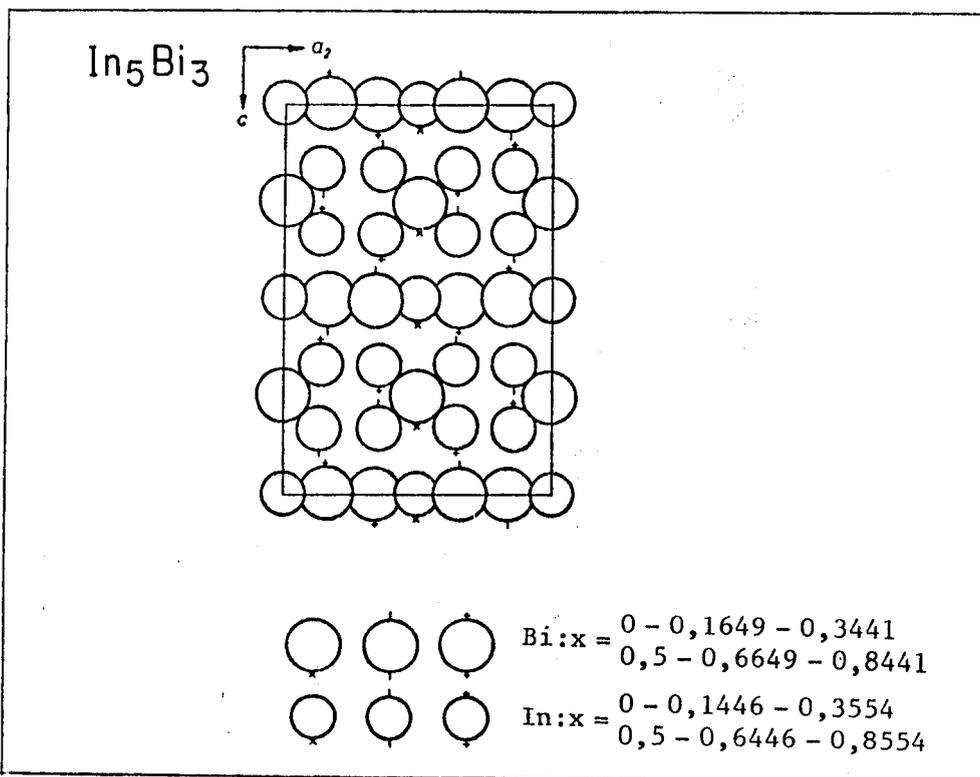
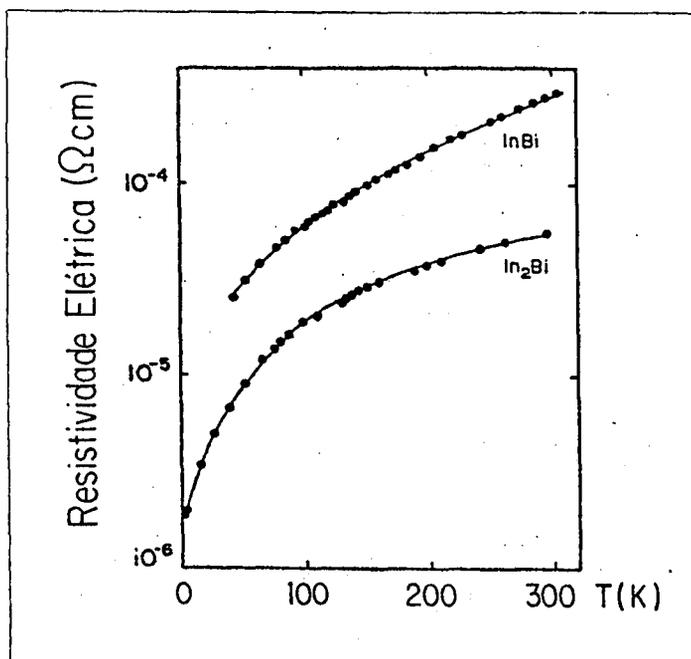


Fig. 2.4.8 - Arranjo Atômico do  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  - Projeção da célula unitária ao longo de  $|100|$

TABELA 2.4.5 - FREQUÊNCIAS DE QUADRUPOLO ELÉTRICO

COMPOSTO	$\nu_Q$ $^{111}\text{Cd}$ (MHz)				$\nu_Q$ $^{115}\text{In}$ (MHz)
	IMPLANTADO		QUÍMICO		
$\text{In}_2\text{Bi}$	9,9 35,7 29,6	34 % 32 % 18 %	9,7 35,6	50 % 50 %	tentativa não deu resultado
$\text{In}_5\text{Bi}_3$	-		-		-
$\text{In Bi}$	10,3	100 %	10,43	100 %	6,6

Fig. 2.4.9 - Curvas de resistividade em função da temperatura dos compostos  $\text{InBi}$  e  $\text{In}_2\text{Bi}$

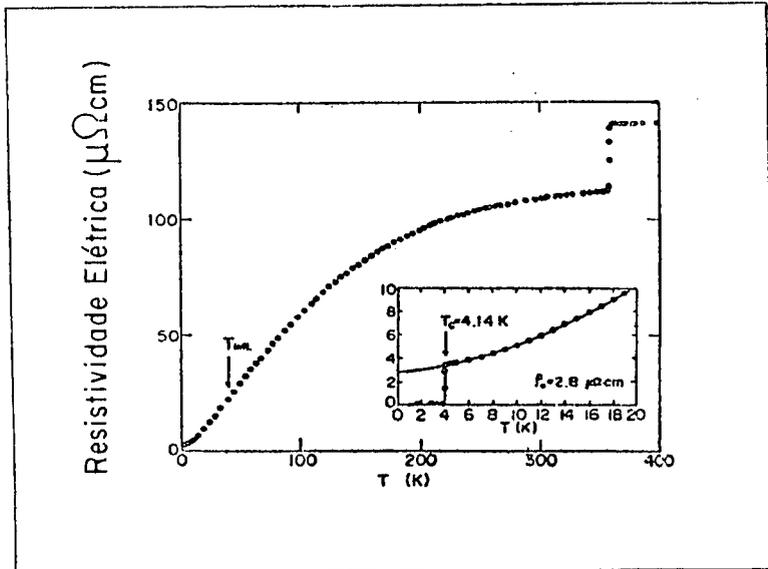


Fig. 2.4.10 - Curva de resistividade em função da temperatura do composto  $\text{In}_5\text{Bi}_3$

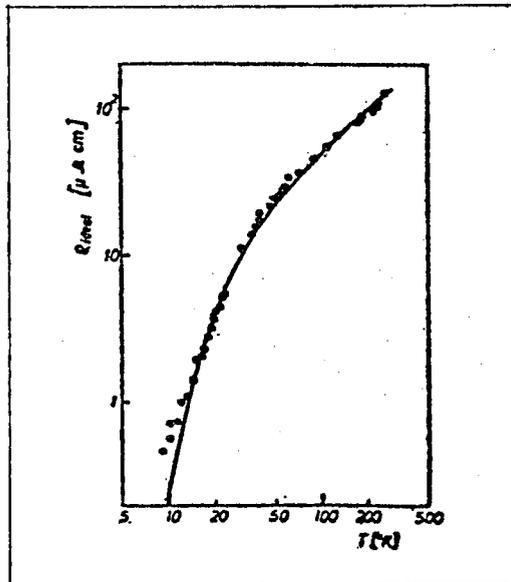


Fig. 2.4.11 - Curva da resistividade ideal em função da temperatura do composto  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$

TABELA 2.4.6 - EXPANSÃO TÉRMICA DOS COMPOSTOS DO SISTEMA In-Bi

COMPOSTO	PARÂMETROS DE REDE (Å)	TEMPERATURA (K)				
		138	195	253	293	333
In <sub>2</sub> Bi	a	-	5,476	5,485	5,495	5,499
	c	-	6,540	6,562	6,579	6,582
	c/a	-	1,194	1,196	1,197	1,197
In <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	a	-	8,484	-	8,544	8,560
	c	-	12,590	-	12,680	12,698
	c/a	-	1,484	-	1,484	1,483
InBi	a	4,972	4,985	5,005	5,020	5,024
	c	4,830	4,825	4,810	4,790	4,787
	a/c	0,971	0,968	0,961	0,954	0,953

### 3 - O GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO

#### 3.1 - DESCRIÇÃO GERAL

Inicialmente será feita uma descrição do GCE em termos de densidade de carga clássica,  $\rho_n$ , de um núcleo. Posteriormente, para obtenção de um resultado quântico, a densidade clássica será substituída por seu operador quântico.

A energia de interação  $\mathcal{J}$  de uma distribuição de cargas nucleares de densidade  $\rho_n$  com o potencial  $V(\vec{r})$  devida a uma distribuição de cargas externas ao núcleo é (JAC-62)

$$\mathcal{J} = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.1)$$

Expandindo  $V(\vec{r})$  em série de Taylor em torno do centro de massa da distribuição  $\rho(\vec{r})$  em  $\vec{r}=0$ , obtém-se:

$$\mathcal{J} = q \cdot V(0) - \sum_i p_i \cdot E_i + \frac{1}{6} \sum_{ij} Q_{ij} V_{ij} - \dots \quad (3.2)$$

onde

$$q = \int \rho_n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.3)$$

$$E_i = - \left. \frac{\partial V}{\partial X_i} \right|_{r=0} \quad (3.4)$$

$$p_i = \int X_i \rho_n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.5)$$

$$V_{ij} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial X_i \partial X_j} \right|_{r=0} \quad (3.6)$$

$$Q_{ij} = \int (3X_i X_j - r^2 \delta_{ij}) \rho_n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.7)$$

O primeiro termo da equação 3.2 descreve a energia eletrostática do núcleo suposto como uma carga pontual, independentemente da orientação do núcleo em relação às cargas externas. O segundo termo fornece a energia de interação entre o campo elétrico e o momento de dipolo elétrico nuclear  $p$ . Esta contribuição é nula pois não há evidências experimentais de existência de dipolo elétrico nuclear e, mesmo que este existisse, o termo se anularia pois  $E=0$  para um núcleo em equilíbrio. O terceiro termo descreve a interação do gradiente de campo elétrico na posição ocupada pelo núcleo com o momento de quadrupolo elétrico nuclear  $Q$ . O objeto de nosso estudo é este termo.

Para o potencial sempre é possível encontrar eixos principais tais que  $V_{ij}=0$ , para  $i \neq j$ . Além disso o potencial deve satisfazer a equação de Laplace  $\nabla^2 V=0$ . Esta equação aplicada à origem resulta em:

$$\sum_i V_{ii} = 0$$

Se um núcleo estiver em um sítio de simetria cúbica,  $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$ . Como deve também satisfazer a equação de Laplace, estas três densidades são nulas e o terceiro termo é nulo.

A energia de interação quadrupolar dada por

$$J_q = \frac{1}{6} \sum_{ij} V_{ij} Q_{ij}$$

é, então, o único termo da expressão 3.2 que depende da orientação do núcleo.

Para obter uma expressão quanto-mecânica para a interação quadrupolar, simplesmente se substitui a densidade clássica  $\rho_n$  por seu operador quântico  $\rho_n^{\text{op}}$  dado por

$$\rho_n^{\text{op}}(r) = \sum_k q_k \delta(r - r_k)$$

onde a soma é feita sobre as partículas nucleares 1,2,...N de carga  $q_k$ .

Esta soma pode ser feita só sobre prótons, devido à carga zero dos neutrons:

$$\rho_n^{\text{op}}(r) = e \sum_{\text{prótons}} \delta(r - r_k) \quad (3.8)$$

Substituindo 3.8 em 3.7, obtém-se o operador de quadrupolo elétrico:

$$Q_{ij}^{\text{op}} = e \sum_{\text{prótons}} (3X_{ij}X_{jk} - \delta_{ij}r_k^2)$$

O termo quadrupolar para o operador hamiltoniano será dado então por

$$H^{\text{op}} = \frac{1}{6} \sum_{ij} V_{ij} Q_{ij}^{\text{op}}$$

O operador  $Q_{ij}^{\text{op}}$  pode, através do teorema de Wigner-Echart (SLI-63), ser expresso em termos dos operadores de spin nuclear como

$$Q_{ij}^{\text{op}} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left| \frac{3}{2} I_i I_j + I_j I_i - \delta_{ij} I(I+1) \right| \quad (\text{KAU-79})$$

Onde  $Q$  é o momento de quadrupolo elétrico.

O operador hamiltoniano é dado, então, por:

$$H^{\text{op}} = \frac{1}{6} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_{ij} V_{ij} \left| \frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I(I+1) \right|$$

Escolhendo-se um sistema de eixos no qual  $V_{ij}$  seja diagonal e usando a equação de Laplace  $\sum V_{ii}=0$ , a expressão do hamiltoniano fica:

$$H^{\text{op}} = \frac{1}{6} \frac{eQ}{I(2I-1)} \left| V_{xx}(3I_x^2 - I^2) + V_{yy}(3I_y^2 - I^2) + V_{zz}(3I_z^2 - I^2) \right|$$

Esta equação pode ser reescrita usando a equação de Laplace:

$$H^{op} = \frac{e Q}{4I(2I-1)} \left| V_{zz} (3I_z^2 - I^2) + (V_{xx} - V_{yy}) (I_x^2 - I_y^2) \right| \quad (\text{SLI-63})$$

Através desta equação vê-se que são necessários somente dois parâmetros para caracterizar as derivadas do potencial  $V_{zz}$  e  $V_{xx} - V_{yy}$ . Usualmente, se definem dois símbolos,  $\eta$  e  $q$ , chamados respectivamente de parâmetros de assimetria e gradiente de campo, através das equações

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

$$eq = V_{zz}$$

Os eixos principais são escolhidos de forma que  $0 < \eta < 1$  e o hamiltoniano fica sendo

$$H^{op} = \hbar \omega_Q \cdot \left| 3I_z^2 - I^2 + \eta (I_x^2 - I_y^2) \right| \quad (3.9)$$

onde

$$\omega_Q = \frac{e^2 Q q}{4I(2I-1)\hbar}$$

Os autovalores de energia do hamiltoniano irão, então, depender de  $\eta$ . A figura 3.1.1 mostra os autovalores de energia em função de  $\eta$  para spin nuclear  $5/2$ , que é o caso do nível intermediário do  $^{111}\text{Cd}$  utilizado como núcleo sonda neste trabalho, obtidos através das expressões:

$$E_{\pm 5/2} = 2\alpha \hbar \omega_Q \cos 1/3 (\text{arc Cos } \beta) \quad (3.10)$$

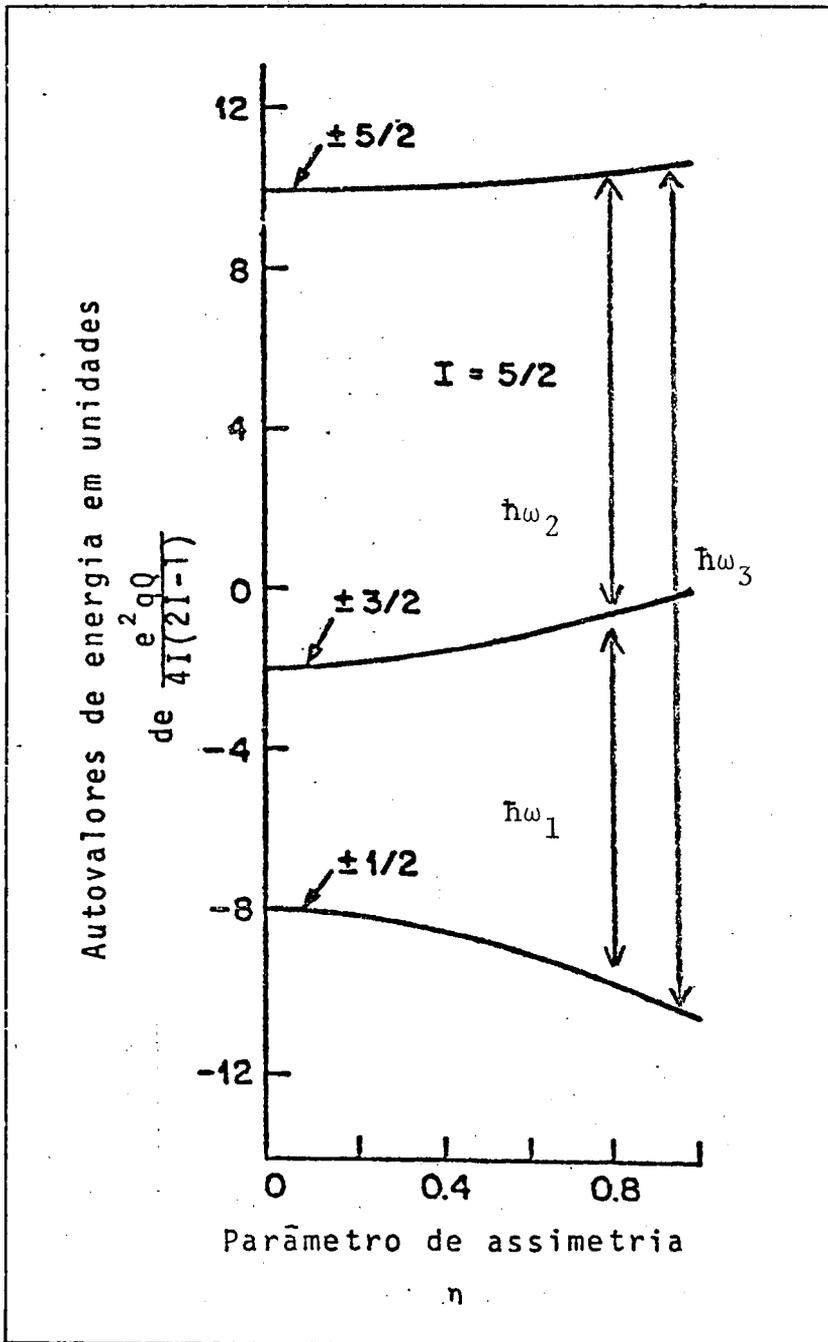


Fig. 3.1.1 - Autovalores de energia em função do parâmetro de assimetria  $\eta$  para spin nuclear 5/2

$$E_{\pm 3/2} = -2\alpha \hbar\omega_Q \cos 1/3 (\pi + \arccos \beta) \quad (3.11)$$

$$E_{\pm 1/2} = -2\alpha \hbar\omega_Q \cos 1/3 (\pi - \arccos \beta) \quad (3.12)$$

onde

$$\beta = \frac{80(1 - \eta^2)}{\alpha^3} \quad (3.13)$$

e

$$\alpha = \left( \frac{28}{3} (3 + \eta^2) \right)^{1/2} \quad (3.14)$$

### 3.2 - CONTRIBUIÇÃO PARA O GCE EM METAIS

O gradiente de campo elétrico atuando em núcleo provém da distribuição espacial de cargas eletrônicas e nucleares em torno do mesmo e pode ser escrita, para um cristal de simetria axial, como

$$eq = 2 \int \rho(\vec{r}) \frac{1}{r^3} P_2(\cos \theta) d\vec{r}$$

onde  $P_2(\cos \theta)$  é o polinômio de Legendre de 2.<sup>a</sup> ordem do  $\cos \theta$ , sendo  $\theta$  o ângulo entre  $\vec{r}$  e o eixo Z.

Por conveniência é usual se considerar contribuições de três diferentes origens para o GCE. Para tal divide-se o cristal em duas regiões separadas por uma superfície esférica centrada no sítio nuclear e de raio tal que contenha o caroço iônico (núcleo + elétrons do caroço).

A primeira contribuição, chamada  $q_{rede}$ , provém da

região externa à superfície esférica e é escrita como

$$eq_{rede} = 2 \int \rho(\vec{r}) \frac{1}{r^3} P_2(\cos \theta) d\vec{r}$$

A integral é feita sob a região externa e  $\rho(r)$  é a soma das densidades de carga nuclear e eletrônica. A integral é usualmente substituída por uma soma sobre cargas pontuais, com valor da carga do íon ( $Ze$ , onde  $Z$  é a valência nominal), colocadas em sítios da rede e embebidas em um fundo eletrônico uniforme com uma carga que compense a dos íons (DEW - 61). Este modelo não altera o valor da soma e o torna independente da forma e do tamanho do cristal devido à anulação da carga, fato que não ocorre se a soma for efetuada somente sobre as cargas pontuais.

A segunda contribuição, chamada eletrônica local,  $eq_{ele}$ , é devida aos elétrons de condução da região interior, à superfície esférica e é expressa por

$$eq_{ele} = 2 \int \rho_{cond}(\vec{r}) \frac{1}{r^3} P_2(\cos \theta) d\vec{r}$$

A integral é efetuada sobre o volume limitado pela superfície esférica.

A terceira contribuição vem dos elétrons do carôço que, em primeira aproximação, não contribuem, devido à sua esfericidade. No entanto, sua distribuição é distorcida pelo meio assimétrico que os cerca e permeia e, por isso, interagem com

o momento de quadrupolo nuclear. Esta interação do caroço distorcido é traduzida quantitativamente apenas através de fatores de antiblindagem  $\gamma$  e  $R$  tal que o GCE no núcleo fica sendo

$$eq = (1 - \gamma) eq_{rede} + (1 - R) eq_{ele} \quad (3.15)$$

Certos autores citam ainda uma quarta contribuição devida aos elétrons de condução que se distribuem não uniformemente na região externa à superfície esférica e distante do núcleo sonda. Esta contribuição pode, facilmente, ser introduzida na primeira contribuição,  $q_{rede}$ , fazendo-se uso de uma valência efetiva no lugar da valência nominal.

Se supusermos que  $(1 - \gamma)$  descreve corretamente a amplificação de  $q$ -rede, devido aos elétrons do caroço, o primeiro termo da expressão 3.15 é calculado facilmente conforme descrito acima.

Já para o cálculo do segundo termo,  $q_{ele}$ , é necessário ter conhecimento preciso das funções de onda eletrônicas em todo o volume de Fermi. Esta abordagem é bastante complicada e fica limitada aos casos em que é possível determinar com alto grau de precisão as funções de onda eletrônicas.

Como estas funções de onda não são conhecidas com suficiente precisão para a maioria dos metais não cúbicos e ligas, aplicam-se processos de aproximação. Vários autores trataram o assunto, sob diferentes pontos de vista. Apresentamos a seguir as várias abordagens e suas comprovações experimen-

tais, quando existirem.

### 3.3 - TEORIA DO GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO EM METAIS NÃO CÚBICOS

Partindo de primeiros princípios, Das e outros (DAS-75) calcularam o GCE em alguns metais simples levando em conta suas estruturas de banda. Foram bem sucedidos no que diz respeito à magnitude e ao sinal, sem explicar a contento as variações do GCE com a pressão e temperatura.

Jã Nishiyama e Riegel (NIS-78), partindo de uma abordagem fenomenológica, utilizando soma sobre cargas em um potencial Coulombiano blindado, foram bastante bem sucedidos em alguns casos no que diz respeito às variações do GCE com a pressão e temperatura. No entanto, o modelo é falho na previsão dos sinais e das magnitudes.

Lodge (LOD-78), fazendo uma caracterização mais realística da soma em potenciais blindados, demonstrou a capacidade deste modelo de descrever a dependência com a temperatura, o sinal e a magnitude do GCE em sistemas mais simples, desde que sejam incluídos detalhes bastante sofisticados. O modelo reproduz melhor a dependência com a temperatura do que os cálculos de estrutura de bandas e, embora não reproduza tão bem o sinal e a magnitude obtidos através destes cálculos, o faz melhor do que a abordagem fenomenológica de Nishiyama e Riegel. Inclusive, a análise de Lodge leva a crer que os bons

resultados deste último modelo menos sofisticado se devam tão somente ao cancelamento fortuito das diversas contribuições.

Referimos anteriormente a necessidade da inclusão de todo o volume de Fermi no cálculo da contribuição eletrônica do GCE. Cabe perguntar se os elétrons próximos à superfície de Fermi fornecem alguma contribuição especial. Considerando esta pergunta, Watson e outros (WAT-65), estimulados por resultados experimentais do GCE medido no sítio do Vanádio nos intermetálicos  $V_3X$  ( $X = Ga, Si, Au, \text{ etc.}$ ), que mostraram uma correlação com a densidade de estados eletrônicos na energia de Fermi,  $\eta(E_f)$ , obtida através de medidas de calor específico eletrônico. Conceberam um modelo que sugere ser o "efeito de superfície de Fermi", proporcional às densidades de estados eletrônicos neste mesmo nível, a principal fonte do GCE.

Medidas posteriores do GCE de sítios ocupados pelo Neobio nos compostos  $Nb_3X$  ( $X = Sn, Al, Au, Pt, Ir$ ), (EHR-71), no entanto, não apresentaram correlação com a densidade de estados na energia de Fermi.

Piecuch e Janot (PIE-75), (PIE-76), (PIE-77), (PIE-81), restringindo-se a sistemas que envolvam metais de transição, usaram a teoria da resposta linear para calcular a contribuição eletrônica local para o GCE, supondo ser o hamiltoniano eletrônico perturbado, fracamente, pela anisotropia da rede hospedeira. Obtiveram duas contribuições distintas - uma semelhante ao resultado de Watson, porém amplificada pela interação Coulombiana e de troca entre os elétrons de condução;

outra, não considerada por Watson, devida à influência da anisotropia do cristal nas integrais de transferência calculadas para vizinhos mais próximos.

Os dois termos são comparáveis em magnitude e possuem sinais opostos, prevendo resultados diferentes dos de Watson.

Embora o enfoque de Piecuch e Janot pareça apropriado para metais de transição, a concordância entre as previsões teóricas e as medidas de magnitude e sinal do GCE é pobre. A explicação para essas discrepâncias, talvez esteja, não na teoria, mas no desconhecimento da estrutura eletrônica dos metais de transição, o que implica em estimativas pouco razoáveis das várias quantidades desconhecidas que entram nos cálculos (VIA-83).

O acúmulo de resultados experimentais, com o passar dos anos, permitiu a verificação de vários comportamentos sistemáticos, muitos dos quais permanecem sem entendimento teórico. De uma certa maneira pode-se dizer que há um "atraso teórico" em relação à verificação experimental do GCE em metais.

Na secção seguinte passaremos a descrever estes comportamentos sistemáticos e esclarecer até onde podem ser compreendidos teoricamente.

### 3.3.1 - MAGNITUDE E SINAL DO GCE

Em 1976, Raghavan e outros (RAG-76), incentivados pelos resultados de medidas de magnitude e sinal do GCE do  $^{111}\text{Cd}$  em seis diferentes metais que mostravam uma proporcionalidade entre o gradiente da rede e o gradiente eletrônico, realizaram um levantamento dos dados existentes até a época de diferentes íons sonda em diferentes metais hospedeiros. Concluíram que, para a maioria dos sistemas estudados até então, o gradiente eletrônico  $eq_{\text{ele}}$  era universalmente correlacionando ao produto do gradiente da rede  $eq_{\text{rede}}$  pelo fator de antiblindagem de Sternheimer,  $eq_{\text{rede}}(1 - \gamma) = eq_{\text{iônico}}$ .

A correlação é linear, sendo o gradiente eletrônico cerca de três vezes o gradiente iônico e de sinal oposto a este:

$$eq_{\text{ele}} \approx -K eq_{\text{iônico}} \quad K > 0 \quad |K| \approx 3$$

A equação 3.15 fica, então:

$$eq = eq_{\text{rede}} (1 - \gamma) (1 - K)$$

A correlação nos mostra dois aspectos bastante interessantes:

- 1) O fator de proporcionalidade é negativo, implicando que a contribuição eletrônica tenha sinal oposto e seja maior do que a contribuição iônica.

- 2) O fator de Sternheimer está envolvido na proporcionalidade, mostrando a relevância do caroço atômico do íon sonda na contribuição eletrônica do metal hospedeiro.

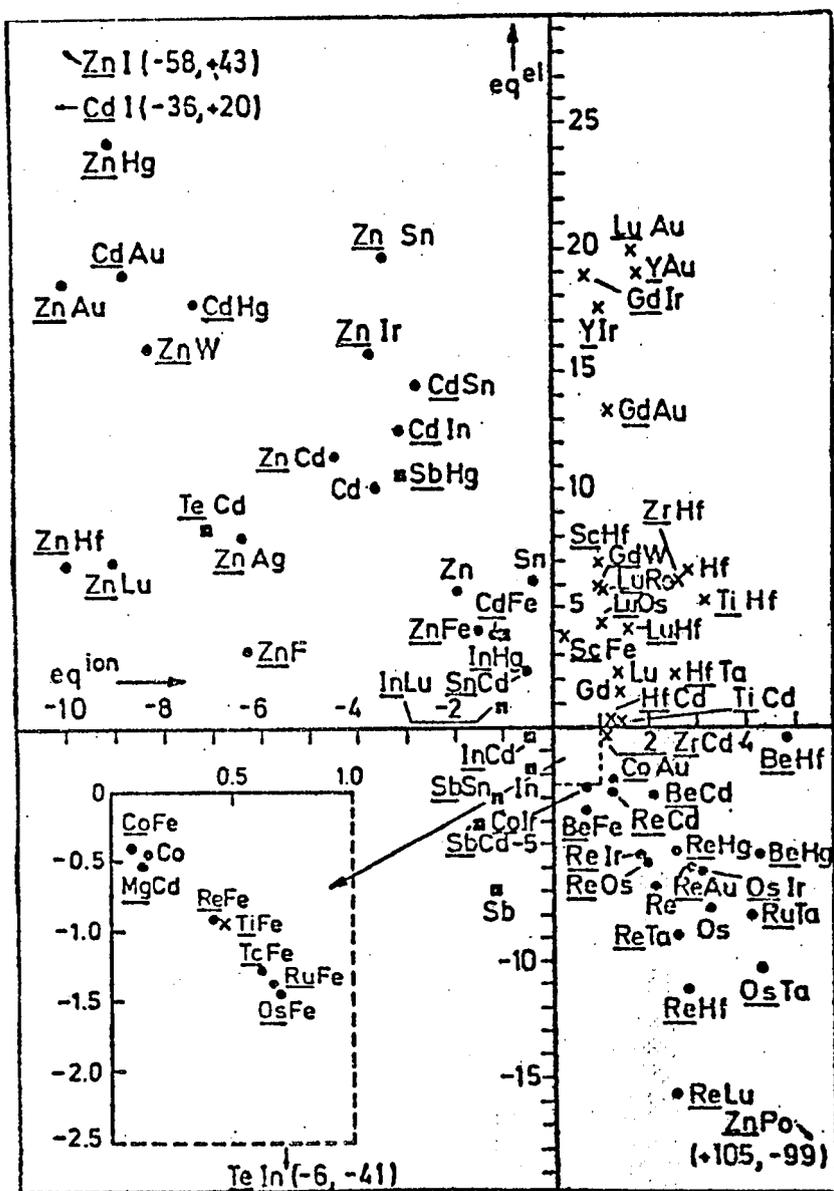
Mesmo no trabalho inicial de Raghavan, ficou claro que havia exceções à correlação. Para explicar desvios, levaram-se em conta os elétrons de valência cujos efeitos justificaram as discrepâncias.

Entretanto, a correlação, no que diz respeito ao sinal, muitas vezes não é obedecida, ficando em aberto sua explicação.

Reexaminando este problema, Ernst (ERN-79) propôs uma relação adicional a correlação com constante positiva e igual a 2. Este ramo se aplica a hospedeiros nos grupos 3b e 4b da tabela periódica, ficando a correlação de Raghavan para hospedeiros dos grupos 2b, 7b e 8b. No entanto, atualmente existem muitos casos que não recaem nem na correlação de Raghavan nem na de Ernst.

A figura 3.3.1.1 mostra um gráfico de  $eq_{ele}$  contra  $eq_{ion}$  com todos os dados conhecidos até a presente data. Verifica-se que a "universalidade" fica restrita a apenas alguns casos. Em face da dispersão dos dados nos quatro quadrantes, é difícil divisar alguma correlação simples como as supostas anteriormente.

É interessante, contudo, notar que um novo compor-



- hospedeiros dos grupos 2a, 2b, 7b e 8b
- x hospedeiros dos grupos 3b e 4b
- hospedeiros dos grupos 3a, 5a e 6a

Fig. 3.3.1.1 - Gráfico de  $q_{\text{ele}}$  contra  $q_{\text{ion}}$  (VIA-83) para todos os sistemas hoje conhecidos.

tamento se manifesta: o quadrante onde o sistema aparece guarda uma correlação com o grupo atômico do hospedeiro, como já tinha sido sugerido por Ernst. No quadrante 1 aparecem metais dos grupos 3b e 4b, no quadrante 2, o grupo 2b, no quadrante 3 os grupos 3a e 5a e no quadrante 4 os grupos 7b e 8b.

Esta nova correlação observada leva a crer que o metal hospedeiro determine o sinal da contribuição eletrônica do GCE atuado sobre uma dada impureza. As poucas exceções existentes podem ser explicadas através de uma excepcional influência da impureza sobre a rede.

Bodenstedt (BOD-83), reunindo seu próprio modelo (BOD-78) ao de Haas e Menningen (HAA-81), apresenta uma análise bastante simples deste comportamento sistemático para metais puros (isto é, esquecendo a influência da sonda), que não esgota o assunto, mas, ao contrário, fica a exigir uma maior compressão teórica.

Uma vez determinada a forte atuação do hospedeiro sobre o átomo sonda, cabe perguntar qual a extensão da influência deste último sobre o primeiro.

A valência da impureza parece ser importante na determinação de K e resultados apresentados por Van Walle e outros (VAN-83) mostram existir uma relação linear entre K e a valência de diferentes impurezas colocadas em uma matriz de zinco. Para metais de transição uma correlação semelhante também parece existir (HAG-83). No entanto, mais dados experimentais são necessários para confirmar esta dependência.

Medidas de GCE em um mesmo átomo sonda em diferentes matrizes confirmam a forte influência do metal hospedeiro, como se pode notar por exemplo nos resultados da sonda de Cd em matrizes de Zn, Ti, Re e Sb que se encontram nos quatro quadrantes do gráfico de Raghavan.

Diante dos dados experimentais existentes até a presente data, pode-se concluir que aparentemente a distribuição dos elétrons de condução em torno de um átomo sonda é fortemente determinada pela estrutura de bandas do metal hospedeiro e a interação com os elétrons externos da impureza introduz apenas ajustes menores (VIA-83).

### 3.3.2 - EFEITO DE TEMPERATURA NO G.C.E.

As primeiras medidas do GCE como função da temperatura em metais foram feitas por Simmons e Slichter (SIM-61) no In metálico. Desde então um grande número de experiências foram realizadas e os resultados permitiram ao grupo de Erlangen (CHR-76) descobrir que todos os dados existentes até então podiam ser descritos pela relação empírica.

$$eq(T) = eq(0) (1 - \alpha T^{3/2}) \quad (\text{ver fig. 3.3.2.1}) \quad (3.16)$$

Recentemente, Verma e Rao (VER-83) reuniram 22 casos onde o GCE foi medido com grande precisão, em intervalos próximos de temperatura, em um amplo intervalo da mesma, em

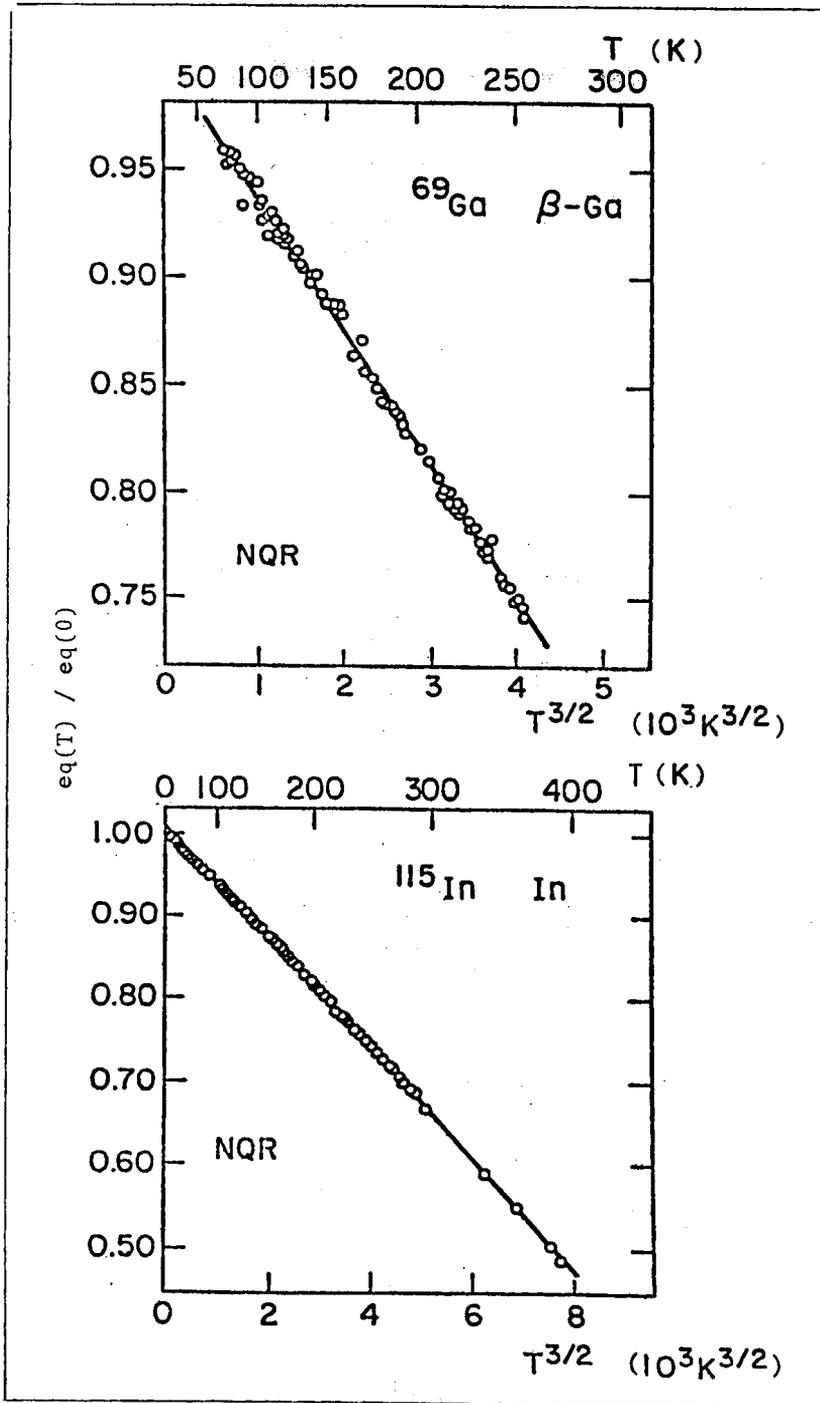


Fig. 3.3.2.1 - Frequências da interação quadrupolar nuclear do  $^{69}\text{Ga}$  em  $\beta\text{-Ga}$  e do  $^{115}\text{In}$  contra  $T^{3/2}$  (CHR-76)

matrizes puras e matrizes com impurezas e reexaminaram a validade da lei  $T^{3/2}$ . Para doze sistemas envolvendo metais de transição, quatro obedecem a lei  $T^{3/2}$ , enquanto que os restantes apresentam desvios sendo que 3 mostram comportamento linear. A dependência linear também é observada nas terras raras.

Para os metais normais, uma lei exponencial parece ser válida, embora o expoente flutue consideravelmente. No entanto, dentro de certos intervalos de temperatura, a lei  $T^{3/2}$  é frequentemente aplicável. Além da lei exponencial, uma equação quadrática também descreve razoavelmente os resultados experimentais em todo o intervalo de temperatura.

Como a dependência do GCE com  $T^{3/2}$  não pode ser explicada somente através da dilatação térmica da rede, pois desta resulta uma variação menor do que a encontrada experimentalmente, muitos tratamentos teóricos foram feitos a respeito e os comentaremos a seguir.

O trabalho de Watson e outros (WAT-65) afastou, inicialmente, a possibilidade de que o efeito da temperatura no GCE em metais fosse devido a vibrações térmicas da rede, a exemplo do que ocorre em não metais. Watson e outros afirmam não ser a interação elétron-fônon capaz de alterar a simetria da superfície de Fermi da qual, segundo os autores, advém a maior contribuição para o GCE. Para Watson, a variação do GCE com a temperatura é explicada através de uma repopulação dos estados eletrônicos de diferentes simetrias na superfície de Fermi, repopulação esta induzida termicamente.

Os trabalhos subseqüentes de Piecuch e Janot (PIE-77) (PIE-81), já comentados anteriormente, que seguem a mesma linha, porém, mais detalhadamente e restringem-se a sistemas envolvendo metais de transição, prevêm a dependência térmica do GCE através da medida experimental da suscetibilidade magnética em função da temperatura, a qual reflete as variações da densidade de estados no nível de Fermi.

No entanto, medidas do GCE em função da temperatura no rutênio metálico (KOT-83) contradizem os cálculos teóricos de Piecuch e Janot (PIE-77) os quais predizem um aumento do GCE com a temperatura para este metal. Os cálculos estão baseados nas medidas experimentais da suscetibilidade magnética, que aumenta com a temperatura, e na suposição de que a contribuição local para o GCE é muito maior do que a contribuição da rede. A diminuição do GCE com a temperatura observada experimentalmente está a indicar que ou a contribuição local é superestimada no modelo ou a correlação entre as variações do GCE e da suscetibilidade magnética com a temperatura não é direta.

Foi somente dez anos depois do trabalho de Watson e outros que Quitmann e outros (QUI-75) demonstraram que as vibrações da rede, pelo menos qualitativamente, podiam ser a causa da forte dependência do GCE com a temperatura.

Posteriormente foi evidenciado que no caso dos metais sp os efeitos da superfície de Fermi são menos importantes frente às vibrações da rede hospedeira (KOL-76), as quais

se atribuem, atualmente, a principal contribuição para a variação do GCE com a temperatura.

Baseado na ampla aplicabilidade da lei  $T^{3/2}$  para metais com estruturas eletrônicas diferentes, que sugere um mecanismo comum responsável por este comportamento, Jena (JEN-76) apresentou um modelo no qual a contribuição dos elétrons de condução quando calculada em um pseudo potencial devido aos íons vibrantes contém um termo que é proporcional à integral de Debye.

$$eq_{ele}(T) = eq_{ele}(0) | 1 - \beta\phi(T/\theta_D) | \quad (3.17)$$

onde  $eq_{ele}(0)$  é o valor do gradiente a 0K e  $\beta$  é uma constante independente da temperatura e que depende de detalhes do pseudo potencial, estrutura de rede e do fator Debye-Waller do sólido,  $\phi(T/\theta_D)$  é a integral de Debye dada por

$$\phi(T/\theta_D) = (T/\theta_D)^2 \int_0^{\theta_D/T} \left( \frac{1}{e^z - 1} + \frac{1}{2} z \right) dz \quad (3.18)$$

Desta maneira a variação de  $eq_{ele}$  com a temperatura fica condicionada à variação de  $\phi(T/\theta_D)$  que para temperaturas intermediárias é aproximadamente proporcional a  $T^{3/2}$ .

Como a integral de Debye é independente da estrutura eletrônica e o momento de quadrupolo  $Q$ , não depende da temperatura, o modelo se aplica a qualquer metal e explica qualitativamente a dependência "universal" do GCE em termos da contribui-

ção eletrônica.

O autor aponta, como falhas do modelo: estimativa da integral de Debye sem considerar a variação de  $\theta_D$  com a temperatura; desprezo a efeitos anarmônicos, importantes a altas temperaturas; espectro de frequências de fônons apenas aproximado; desconsideração aos efeitos da temperatura na topologia da superfície de Fermi.

O modelo é parametrizado e somente para o berílio metálico puro Jena e Rath (JEN-81) obtiveram valores para o GCE como função da temperatura a partir de primeiros princípios utilizando o procedimento OPW. Os quatro valores calculados satisfazem a lei  $T^{3/2}$ . Lamentavelmente, não existem medidas precisas do GCE como função da temperatura, para este metal. Os resultados experimentais que existem mostram uma menor dependência do que a prevista pelo cálculo teórico (VIA-83).

Nishiyama e outros (NIS-76a), supondo que a variação do GCE com a temperatura provém da expansão térmica da rede e, principalmente, da forte dependência térmica dos deslocamentos quadráticos médios  $\langle \mu^2 \rangle$  da rede, trataram estes efeitos dentro de uma abordagem fenomenológica obtendo uma boa aproximação para a variação do GCE com  $T^{3/2}$ . As vibrações iônicas são consideradas isotrópicas e não correlacionadas e o modelo resulta na expressão aproximada:

$$eq(T) = (1 - \gamma_{eff}) eq_{ion}^{blin}(T) e^{-4K_F^2 \langle \mu^2 \rangle (T)/3} \quad (3.19)$$

onde  $(1 - \gamma_{\text{eff}})$  é um fator de antibrindagem efetiva,  $e_{\text{ion}}^{\text{blin}}$  é a soma sobre a rede, a qual depende da temperatura através da variação dos parâmetros de rede,  $k_F$  é o vetor de Fermi e  $e^{-4K_F^2 \langle \mu^2 \rangle / 3}$ , o fator de Debye-Waller.

As curvas teoricamente preditas descrevem a dependência em  $T^{3/2}$  do GCE sem que este resultado seja explicado precisamente uma vez que a expressão envolve o produto de dois termos dependentes da temperatura e que precisam ser considerados conjuntamente para a obtenção da dependência experimental.

Recentemente no trabalho de Schatz e outros (SCH-82) que trata da medida do GCE no tálio em função da temperatura, aplicou-se o modelo de Nishiyama e Riegel e os resultados obtidos predizem uma dependência mais forte da temperatura do que a observada, sendo interessante notar que a dependência teórica encontrada para o Tl não é linear em  $T^{3/2}$ . A forte influência das vibrações térmicas da rede hospedeira na variação do GCE com a temperatura levou Quitmann e outros (QUI-75) a concluir que, a exemplo da proporcionalidade entre  $\langle \mu \rangle^2$  e  $1/M\theta_D^2$  (M massa atômica dos átomos e  $\theta_D$  a temperatura de Debye do hospedeiro), a altas temperaturas, o parâmetro  $\alpha$  da equação (3.16) para sistemas puros também deveria guardar alguma proporcionalidade com  $1/M\theta_D^2$ . Tal correlação foi verificada experimentalmente tanto em metais puros como em metais com impurezas (MAH-79) (BAR-79). O trabalho, já referido, de Schatz e outros (SHA-82) confirmou mais uma vez a correlação e de uma maneira interessante, pois o tálio é o metal de mais baixa

temperatura de Debye e uma forte dependência do GCE com a temperatura foi encontrada. Engel e outros (ENG-83) demonstraram, experimental e teoricamente, através da comparação do comportamento de sistemas puros e impuros que, à baixa temperatura ( $T < \theta_D/2$ ), a funcionalidade que rege a variação do GCE com a temperatura não depende da impureza. No entanto, para temperaturas altas ( $T > \theta_D$ ) a influência da impureza pode ser observada.

Para verificar se hospedeiros que diferem apenas na massa isotópica fornecem diferentes valores de  $\alpha$  como leva a concluir a sistemática acima descrita, Keppner e outros (KEP-83) mediram o GCE simultaneamente nos metais isótopos  $^{110}\text{Cd}$  e  $^{116}\text{Cd}$  usando  $^{111}\text{Cd}$  como sonda. Concluíram que dentro do erro experimental não foi encontrado nenhum efeito de massa isotópica no Cd, na região de alta temperatura. O fato é explicado através de um modelo de fônons que prediz uma variação relativa do gradiente de campo elétrico que não pode ser averiguada dentro da precisão do método de medida.

### 3.3.3 - O EFEITO DA PRESSÃO NO GCE

Embora já em 1964 O'Sullivan e Shirber (SUL-64) tivessem chamado a atenção para as possibilidades do uso de medidas de Interação Quadrupolar como função da pressão para o estudo da influência da variação dos parâmetros de rede no GCE, somente em 1972, Raghavan e outros (RAG-72) revelaram a exe-

quibibilidade do método de CAPD para este tipo de investigação. Além disso, esses autores demonstraram que o conhecimento das variações do GCE com a pressão e com a temperatura pode permitir a determinação da contribuição explícita da temperatura originada por efeitos outros que não a expansão térmica dos parâmetros de rede, enriquecendo desta forma a sugestão inicial de O'Sullivan e outros.

Com a ampliação das técnicas capazes de medir o efeito da pressão sobre a interação quadrupolar (NMR, NQR, MOSSBAUER, CAPD), várias medidas de GCE foram feitas em metais sujeitos a pressões hidrostáticas (RAG-72, daJ-74, daJ-79b, LIN-81, LIN-83) e os resultados mostraram uma variação aproximadamente linear do GCE com a pressão para metais sp, metais de transição e terras raras.

Nishiyama e Riegel (NIS-78), utilizando a equação 3.19 e supondo  $q_{ion}^{blin}$  e o fator de Debye-Waller dependentes de pressão, obtiveram um razoável sucesso nas predições da variação do GCE com a pressão para os metais Cd e In. Para o cálculo de  $q_{ion}^{blin}(P)$  e  $k_F(P)$  foram utilizadas somente as variações dos parâmetros de rede com a pressão. Para o fator de Debye-Waller utilizaram a relação:

$$\frac{k_F^2(P) \langle \mu^2 \rangle (P)}{k_F^2(0) \langle \mu^2 \rangle (0)} = \left( \frac{V(P)}{V(0)} \right)^{(2\gamma-2/3)} \quad (\text{NIS-76b})$$

onde  $\gamma$  é a constante de Grüneisen definida por  $-\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V}$ , e suposta independente da pressão. A relação acima é derivada le-

vando em conta a aproximação de Debye  $\langle \mu^2 \rangle \propto (\theta_D)^{-2}$  que é válida para  $T > \theta_D$ .

Os resultados finais mostraram que o termo principal na equação 3.19 é  $q_{ion}^{blin}(P)$  e que a contribuição originada pela variação do fator de Debye-Waller é pequena mas significativa. Conclui-se, portanto, que a dependência da pressão é principalmente devida à geometria da rede, não sendo muito sensível às vibrações da mesma. Esta evidência explica porque o cálculo a partir de primeiros princípios realizado por Mohapatra e outros (MOH-73), para prever o efeito da pressão hidrostática no GCE do Cd, foi bem sucedido, mesmo desprezando os efeitos das vibrações da rede.

Posteriormente da Jornada e Zawislak (daJ-79) mostraram que o modelo de Nishiyama e Riegel é muito bom para o Zn, razoável para o In e péssimo para o Sn e Tl. Desta maneira os autores evidenciaram a inexistência de uma teoria geral para o GCE em metais.

Pode-se extrair dos resultados experimentais a dependência volumétrica do gradiente de campo elétrico e a contribuição puramente térmica para o mesmo, nos casos em que o GCE pode ser descrito por uma função dos parâmetros da rede e da temperatura, podendo-se então escrever:

$$q = q(V, c/a, T)$$

onde  $V$  é o volume da célula unitária,  $c/a$  é a razão axial que

indica a anisotropia da célula unitária e  $T$  é a temperatura.

Conseqüentemente, as variações experimentais do GCE com a pressão  $(\frac{\partial \ln q}{\partial P})_T$  e com a temperatura  $(\frac{\partial \ln q}{\partial T})_P$  podem ser decompostas da seguinte maneira:

$$\left(\frac{\partial \ln q}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln V}\right)_{T,c/a} \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln c/a}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \ln c/a}{\partial P}\right)_T \quad (3.19a)$$

$$\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln V}\right)_{T,c/a} \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln c/a}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \ln c/a}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{c/a,V} \quad (3.19b)$$

Os termos  $(\frac{\partial \ln V}{\partial P})_T$  e  $(\frac{\partial \ln c/a}{\partial P})_T$  são a compressibilidade volumétrica e sua anisotropia à temperatura constante. São obtidas através de medidas de parâmetros de rede em função da pressão ou através das constantes elásticas.

Os termos  $(\frac{\partial \ln V}{\partial T})_P$  e  $(\frac{\partial \ln c/a}{\partial T})_P$  são os coeficientes de expansão térmica volumétrica e sua anisotropia, à pressão constante. São obtidos através de medidas de parâmetros de rede em função da temperatura.

O termo  $(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln c/a})_{T,V}$  mostra o efeito da expansão anisotrópica do GCE. Só pode ser obtido indiretamente através de medidas de GCE em monocristais sob pressão uniaxial. Como este tipo de experiência é muito sofisticado e até agora só foi feita para o Cd, pode-se apenas estimar esta contribuição.

O termo  $(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln V})_{T,c/a}$  é o coeficiente de volume  $\alpha$  e expressa a contribuição volumétrica para o GCE.

Finalmente o termo  $(\frac{\partial \ln q}{\partial T})_{c/a,V}$  expressa a contribuição puramente térmica para o GCE.

Através de um estudo sistemático da variação do GCE com a pressão em diversos metais, e usando aproximações para  $(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln c/a})_{T,V}$ , Butz (BUT-78) extraiu a derivada logarítmica  $(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln V})_{T,c/a}$  e encontrou uma forte dependência volumétrica uma vez que os valores de  $\alpha$  para os diversos metais estudados variaram entre -3 e -6. Este resultado é interessante porque quando só a contribuição iônica é levada em conta em uma compressão congruente o valor de  $\alpha$  é -1, ficando então evidenciada a importância dos elétrons de condução na dependência volumétrica do GCE. Além do mais o estreito intervalo para os valores de  $\alpha$  encontrados em sistemas diversos, sugerem uma origem comum para esta dependência.

A determinação de  $\alpha$  para Zn, Sn, Tl (daJ-79) e diversas terras raras (BUT-80, LIN-81, LIN-83) também recaem no intervalo descrito pela sistemática de Butz.

### 3.4 - O GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO EM COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

Embora o trabalho de Watson e outros (WAT-65) alertasse para a importância dos intermetálicos no entendimento do GCE em metais puros, e Haas e Shirley (HAA-73) demonstrassem a utilidade da técnica de CAPD para medidas de GCE nesses compostos, até recentemente bem poucas investigações sobre o assunto tinham sido feitas. No entanto, ultimamente, surgiu um

grande interesse neste campo, não só devido ao ainda não entendido GCE em metais puros mas também pelos interessantes comportamentos que esses compostos tem revelado e que relacionaremos a seguir.

Já o precursor trabalho de Radhakrishna-Setty e Mungurwadi (RAD-66, RAD-69) no composto InBi mostrava uma relação linear entre o GCE e a temperatura. Tal comportamento foi mais tarde reproduzido pelo modelo de Nishiyama e Riegel (NIS-78).

O composto quase-bidimensional NbSe<sub>2</sub> também revelou uma dependência linear, (TOR-76), que foi explicada qualitativamente assumindo a validade do modelo de Jena e supondo-se um espectro de fônons bidimensional no cálculo de  $\phi(T/\theta_D)$ .

O trabalho de Lis e Naumann (LIS-76) sobre o InBi e In<sub>2</sub>Bi veio acrescentar este último à lista dos compostos com variação linear do GCE com a temperatura. No estudo subsequente (LIS-78) realizado nos compostos In<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, Ni<sub>2</sub>In<sub>3</sub>, NiIn e Ni<sub>3</sub>In foi verificado que o GCE não varia com a temperatura para os dois primeiros. Para os demais, o GCE apresentou uma variação aparentemente linear com a temperatura.

A investigação da interação quadrupolar nos intermetálicos de metais de transição PdHg, PdPb<sub>2</sub>, PdSb e PdTe (VIA-79) mostraram não só a dependência linear para o PdPb<sub>2</sub> como também uma correlação entre a contribuição eletrônica para o GCE e a concentração de elétrons de valência.

O GCE no composto  $\text{AgIn}_2$  (BRU-82) em função da temperatura apresentou comportamento linear em um grande intervalo tendo esta dependência se alterado para temperaturas abaixo de 80 K. Os resultados foram explicados qualitativamente assumindo o modelo de Jena e introduzindo modos óticos de vibração no cálculo da função  $\phi(T/\theta_D)$ . Tal consideração trouxe para temperatura mais baixa o limite inferior da região para a qual o modelo de Jena (só com modos acústicos) prevê variação linear do GCE ( $T > 2,5\theta_D$ ).

Os resultados de medidas de GCE em intermetálicos de terras raras (MIS-82a, MIS-83) apresentaram valor de  $(1-K)$  em torno de 0,5 que é significativamente menor que o valor para terras raras (MIS-82b).

A mais recente e também promissora investigação em intermetálicos está nas medidas de GCE como função da temperatura em semicondutores. Os comportamentos observados são drasticamente diferentes dos apresentados em metais e incluem o aumento do GCE com o aumento da temperatura (BAR-82, BAR-83, AMA-84).

A tabela 3.1 mostra compostos intermetálicos para os quais existem medidas de GCE.

TABELA 3.1 - COMPOSTOS INTERMETÁLICOS PARA OS QUAIS  
EXISTEM MEDIDAS DO GCE

COMPOSTOS INTERMETÁLICOS					
COM METAIS DE TRANSIÇÃO	REF.	METAIS sp	REF.	METAIS DE TERRAS RARAS	REF.
HfB <sub>2</sub>	(HAA-73)	AgIn <sub>2</sub>	(BRU-83)	CeAl <sub>3</sub>	(MIS-83)
HfSi <sub>2</sub>	(HAA-73)	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	(BAR-83)	CeGa <sub>2</sub>	(MIS-83)
NbSe <sub>2</sub>	(TOR-76)	CdSb	(HAA-73)	ErGa <sub>2</sub>	(MIS-83)
Nb <sub>3</sub> X (X=Sn,Al, Au,Pt e In)	(EHR-71)	CdSe	(BAR-82)	HoGa <sub>2</sub>	(MIS-83)
NiIn	(LIS-78)	Cd <sub>3</sub> Ag	(HAA-73)	LaGa <sub>2</sub>	(MIS-83)
Ni <sub>3</sub> In	(LIS-78)	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	(HAA-73)	NdAl <sub>3</sub>	(MIS-83)
Ni <sub>2</sub> In <sub>3</sub>	(LIS-78)	In Bi	(HAA-73) (LIS-76)	NdGa <sub>2</sub>	(MIS-83)
PdAl	(HAA-73)	In <sub>2</sub> Bi	(HAA-73) (LIS-76)	NdPb <sub>3</sub>	(MIS-83)
Pd X (X=Hg,Sb e Te)	(VIA-79)	InSb	(GAL-80)	PrGa <sub>2</sub>	(MIS-83)
PdPb <sub>2</sub>	(VIA-79)	InSe	(AMA-84)	SmPb <sub>3</sub>	(MIS-83)
V <sub>3</sub> X (X=Ga,Si, Au,Ge, Ir)	(WAT-65)	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	(BAR-83)	LaAl <sub>2</sub>	(MIS-82)
		In <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	(LIS-76)	CeAl <sub>2</sub>	(MIS-82)
		Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	(BAR-83)	XAl <sub>2</sub> X=Pr,Nd Sm,Eu Gd,Tb Dy,Ho Er	(MIS-82)
		GaSe	(BAS-81)		
		GaS	(BAS-81)		

## 4 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

A necessidade da completa caracterização das amostras estudadas levou-nos à utilização de técnicas de Difractometria de Raios-X e de Metalografia. Seu uso limitou-se à verificação de propriedades conhecidas nos compostos estudados. Para a investigação de novas propriedades utilizaram-se as técnicas de Alta Pressão e Correlação Angular. Como as duas primeiras técnicas foram usadas apenas como um "teste de qualidade" das amostras, não nos deteremos na sua descrição.

### 4.1 - O PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras foram preparadas juntando-se as quantidades estequiométricas dos constituintes puros (In-99.999%, Bi-99.99%, Tl-99.99%, Te-99.99%), selando-se em cápsulas de vicor (amostras com Tl) ou Pyrex (amostras com In), a um vácuo de aproximadamente  $10^{-6}$  torr. O aquecimento foi feito a cerca de 300 °C para as amostras com In e 600 °C para a amostra com Tl. Todas as amostras foram agitadas várias vezes quando no seu estado líquido tendo sido aquecidas por cerca de uma ho-

ra. O resfriamento foi lento para todas as amostras com exceção da com 37.5% de Bi que exigiu um certo refinamento para a sua obtenção, como se descreve no capítulo 5.

As amostras contendo In foram recozidas cerca de 24 horas à temperatura de 50 °C, a amostra com Tl a uma temperatura de 400 °C pelo mesmo período.

Uma vez preparadas as amostras foram seccionadas, e submetidas às diversas técnicas acima descritas.

As amostras com In são excessivamente plásticas, o que torna difícil sua preparação para a análise difratométrica.

Resolveu-se o problema através de "riscos" feitos com o material sólido contra uma lâmina de vidro tornada áspera. O método deixa a desejar quanto à confiabilidade nas intensidades das linhas, mas no caso presente a posição das linhas foi suficiente para a caracterização das amostras.

Para a análise metalográfica as amostras com In foram embutidas em anéis de PVC preenchidos com resina epóxi, pois o processo usual de embutimento em acrílico a quente é proibitivo devido ao baixo ponto de fusão das amostras.

Feita a análise preliminar para identificação dos materiais sintetizados, passou-se à experimentação propriamente dita através das técnicas de correlação e alta pressão descitas a seguir.

## 4.2 - TÉCNICA DE ALTA PRESSÃO

Existem duas maneiras bastante difundidas de se obter pressões acima de 0.1 GPa\* através das câmaras do tipo pistão ou através das bigornas de Bridgman (BRA-69).

As câmaras do tipo pistão-cilindro consistem em dois pistões e um cilindro com orifício central onde é colocada a amostra envolta no meio transmissor de pressão que é comprimido pelos pistões (fig. 4.2.1).

As bigornas de Bridgman, levam o nome de seu criador e são constituídas por dois cones truncados, sendo a amostra, envolta em um meio transmissor, colocada entre as faces planas dos dois cones que são então comprimidos um contra o outro (fig. 4.2.2). O uso de uma técnica ou outra depende da pressão que se quer atingir e do tipo de observação que se deseja fazer das propriedades da amostra.

As câmaras do tipo pistão-cilindro tem sua pressão máxima limitada pela tensão de ruptura do material utilizado em sua confecção podendo atingir até cerca de 4 GPa.

Já com as bigornas pode-se atingir pressões de até 50 GPa devido às características de sua forma, que faz com que o material com que é feita resista além de sua tensão de ruptura.

---

\*  $0,1 \text{ GPa} = 10^8 \text{ Pa} = 10^8 \text{ N/m}^2 = 987 \text{ atm} = 1020 \text{ kg/cm}^2 = 10^9 \text{ dinas/cm}^2 = 14503 \text{ Psi} = 1 \text{ kbar}$

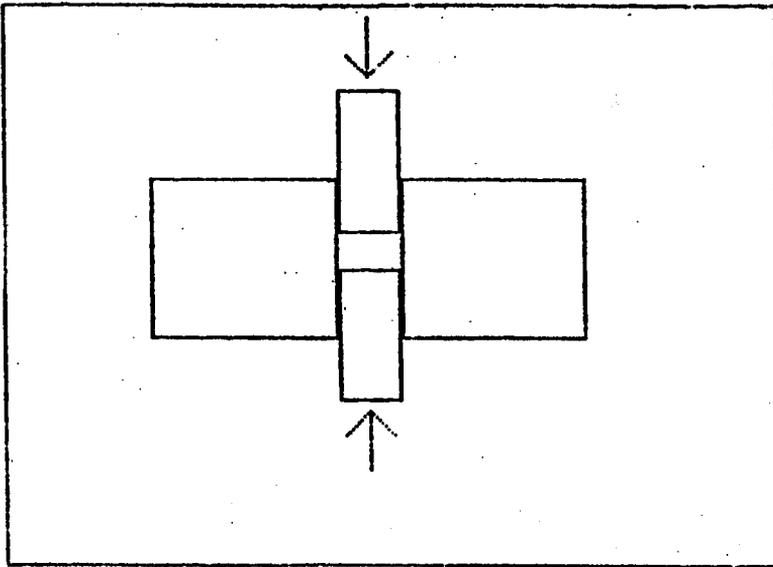


Fig. 4.2.1 - Câmara do tipo pistão-cilindro

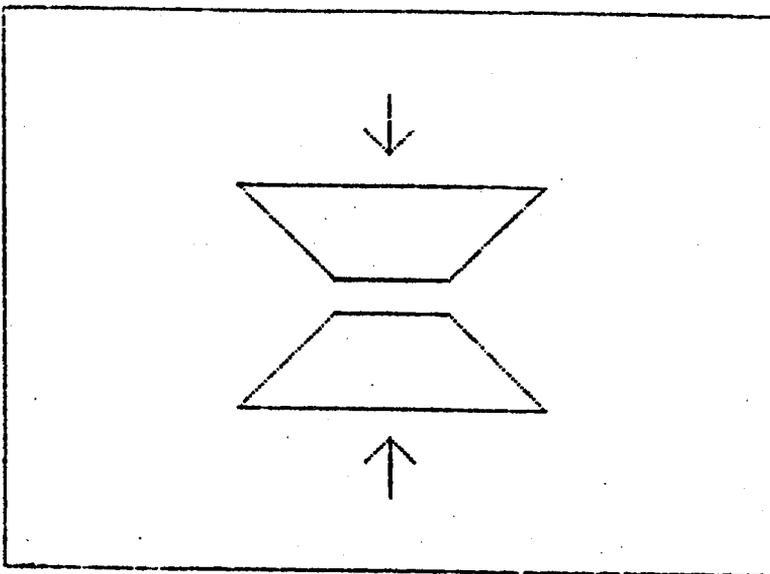


Fig. 4.2.2 - Câmara do tipo bigorna de Bridgman

Quando se submete uma amostra a alta pressão deseja-se que o meio transmissor seja o mais hidrostático possível. Porém é muito difícil conter um fluido em um recipiente sob alta pressão e, mesmo que isto ocorra, muitos líquidos tornam-se viscosos e até solidificam a alta pressão. Torna-se interessante, então, o uso de um sólido macio como meio transmissor de pressão (por exemplo In ou AgCl). A pressão assim obtida é dita quase-hidrostática.

A medida precisa da pressão a que está sujeita a amostra é por si só um campo dentro da técnica de alta pressão. Fatores como a não hidrostaticidade, alterações dimensionais, atrito entre os pistões e o cilindro (nas câmaras deste tipo), fazem com que a relação ideal entre pressão  $P$  e a força aplicada  $F$  sobre uma área  $A$  ( $P=F/A$ ) venha a sofrer correções.

Usualmente empregam-se calibrantes indiretos, isto é, materiais que possuem alguma propriedade física que é alterada de maneira conhecida pela variação da pressão. São colocados junto as amostras ficando, portanto, sujeitos às mesmas condições.

Através de medidas de resistência elétrica de diversos materiais como função da pressão é possível construir uma escala até cerca de 50 GPa. Através do deslocamento linear da linha de fluorescência do rubi em função da pressão obtém-se uma escala de 0 a 50 GPa, com uma sensibilidade de  $5 \times 10^{-2}$  GPa.

Existem muitas maneiras de calibrar um sistema e a escolha depende do intervalo de pressão e da câmara que se vai

utilizar. Por exemplo, no caso de medidas de resistência precisam ser extraídos fios do interior da câmara e no caso do deslocamento de linha do rubi necessita-se um meio transparente em contato com a amostra.

A câmara utilizada para as medidas apresentadas neste trabalho é do tipo pistão-cilindro baseada na descrita por da Jornada (daJ-79a). Constitui-se de um cilindro de cermeto (TiC 80%), que apresenta alta dureza e grande fragilidade, razão pela qual é colocado sob pressão no interior de um cilindro de duralumínio. Este, além de suporte necessário ao cilindro interno, serve como guia para os pistões externos (Fig. 4.2.3). O cilindro de TiC possui um orifício de 3.1 mm, onde se coloca a amostra envolta em In, ambos colocados no interior de uma cápsula de alumínio. Nas medidas com temperatura utilizou-se AgCl como meio transmissor de pressão. A cápsula é pressionada por dois pistões de carboneto de tungstênio sinterizado. A calibração foi feita através da medida da resistência de uma lâmina de Bi colocada junto à cápsula de alumínio.

O Bi possui três transições de fase, facilmente observáveis em medidas de resistência. Como a pressão onde estas transições ocorrem é bem determinada, torna-se possível a calibração.

A figura 4.2.4 mostra uma curva de resistência do Bi contra pressão no manômetro, de uma prensa, feita com a câmara utilizada. As transições se apresentam quase verticais, o que indica uma boa hidrostaticidade. A diferença entre a for-

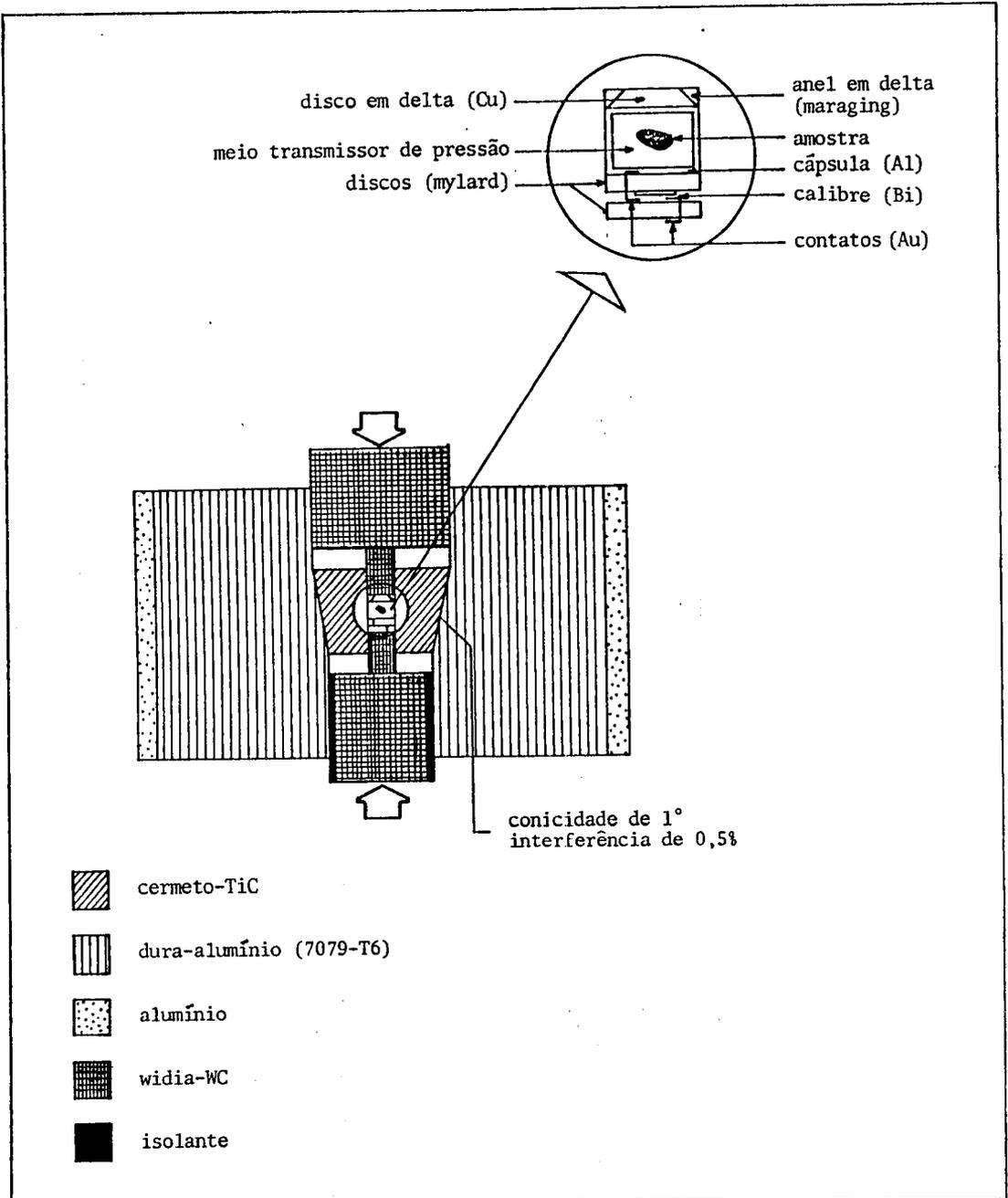


Fig. 4.2.3 - Vista em corte da câmara de altas pressões utilizada neste trabalho

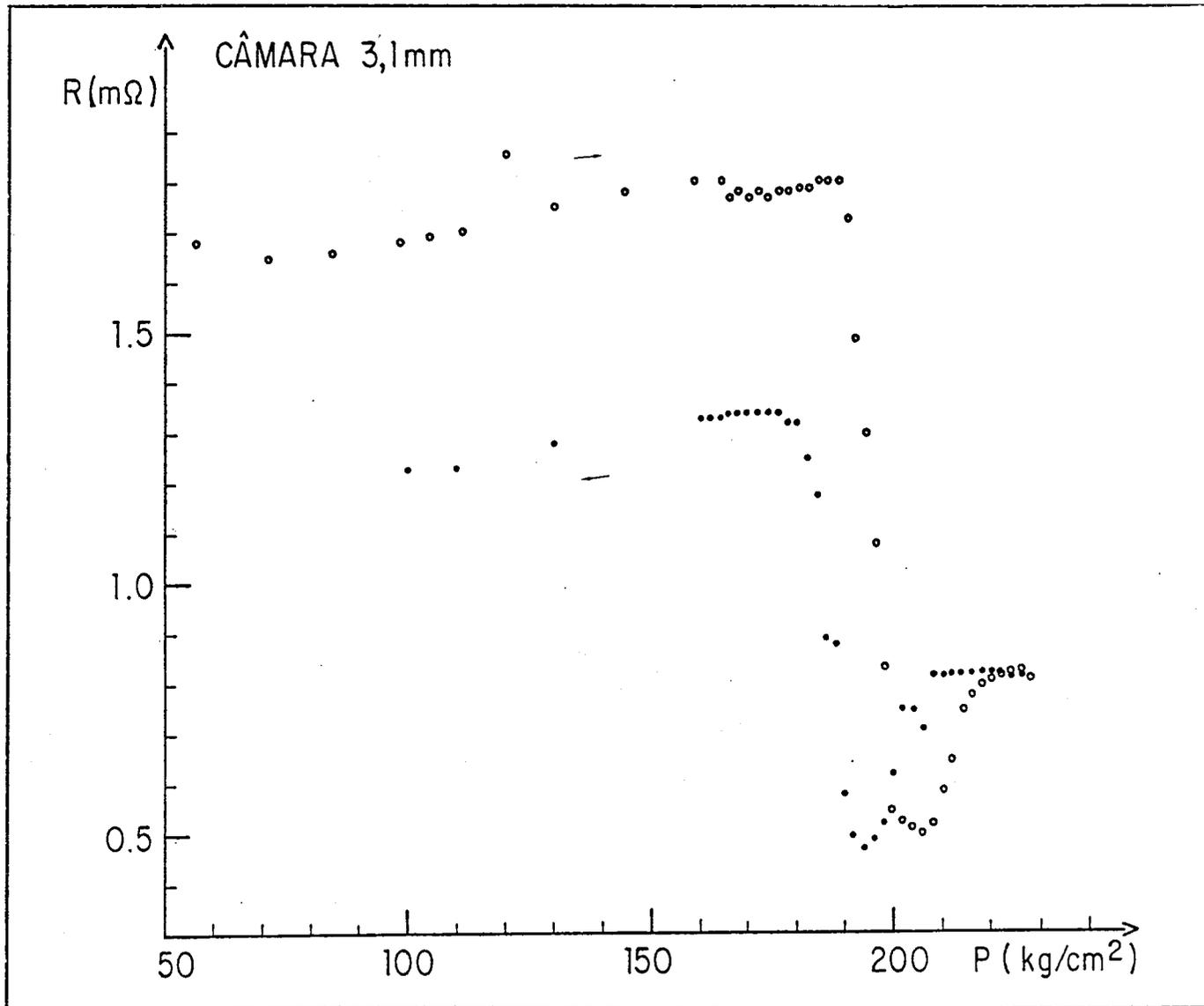


Fig. 4.2.4 - Calibração, através da resistividade do Bi, da câmara utilizada

ça necessária para produzir a transição na ida e na volta nos dá duas vezes a histerese, isto é, uma medida de força de atrito entre o pistão e o cilindro. Neste caso a histerese foi da ordem de 6%.

Embora as câmaras do tipo pistão cilindro sejam fáceis de operar, apresentam volume útil razoável ( $10 \text{ mm}^3$  neste caso) não são muito recomendadas para medidas que envolvam radiação nuclear, devido à grande absorção, que no caso das radiações  $\gamma$  do  $^{111}\text{In}$  e para a câmara utilizada, é de 70%.

#### 4.3 - TÉCNICA DE CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA

Embora tenha surgido como técnica eminentemente nuclear, o método de Correlação Angular Perturbada (CAP) tornou-se, gradativamente, importante na investigação de campos hiperfinos em sólidos (KAR-64).

A determinação experimental do momento magnético e quadrupolar em diferentes estados excitados de diversos núcleos, através do uso da técnica na sua forma original, permitiu o emprego de núcleos radioativos como "sensores" dos campos que neles atuam.

##### 4.3.1 - CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA

A técnica consiste na medida da função  $W(\theta)$  que for

nece a probabilidade de, num processo de decaimento em cascata, a direção de emissão  $k_2$  da segunda radiação,  $\gamma_2$ , emitida formar um ângulo  $\theta$  com a direção de emissão  $k_1$  da primeira radiação  $\gamma_1$  (Fig. 4.3.1.1). A função  $W(\theta)$  é descrita pela expressão:

$$W(\theta) = 1 + \sum_k A_{kk} P_k(\cos \theta)$$

onde  $k$  é par e depende do spin do nível intermediário e das multipolaridades das radiações emitidas.  $A_{kk}$  são coeficientes característicos de cada cascata e  $P_k(\cos \theta)$  são os polinômios de Legendre de ordem  $k$ .

Para processos onde existe uma perturbação no intervalo de tempo entre as duas emissões (estado intermediário) a função correlação angular se torna dependente do tempo e, para amostras policristalinas, isto é, sem orientação preferencial, pode ser descrita por:

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

onde  $G_{kk}(t)$  contém toda a informação sobre a perturbação extranuclear, sendo chamado fator de perturbação.

A forma explícita do fator de perturbação depende do tipo de interação a que o núcleo está sujeito.

Para o caso de nível intermediário com spin  $5/2$ , a função correlação fica reduzida a três termos, sendo  $A_{00} = 1$ ,  $A_{22} = -0,18$  e  $A_{44} = -0,0015$  (FRA-65). Como o valor de  $A_{44}$  é

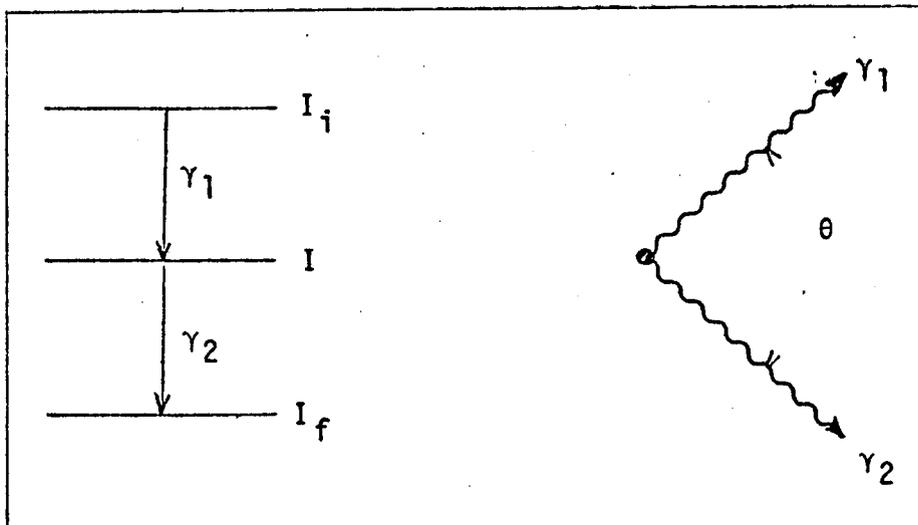


Fig. 4.3.1.1 - Esquema do nível intermediário e do ângulo entre as radiações  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$

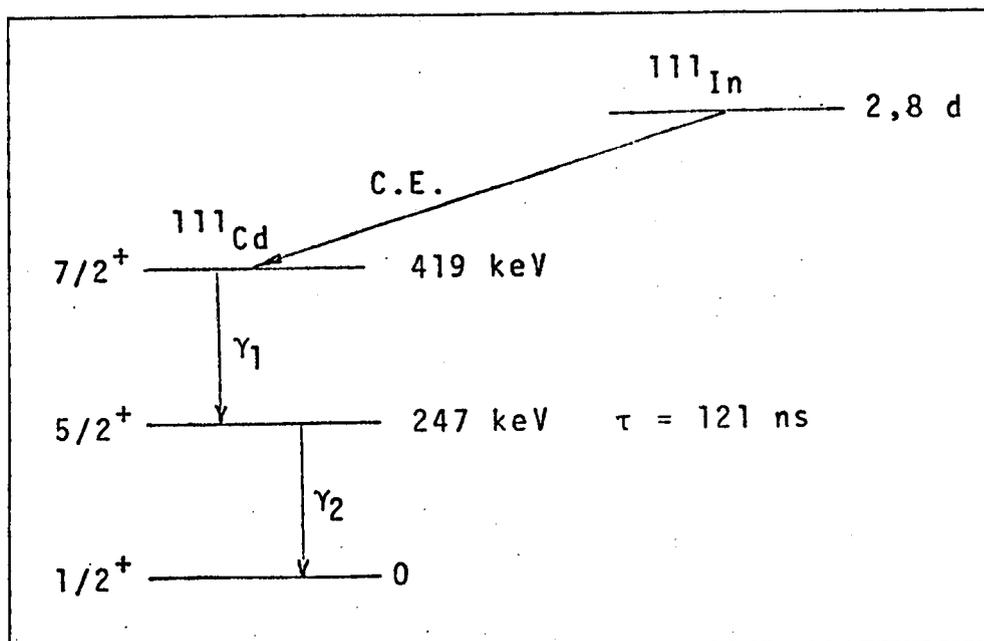


Fig. 4.3.1.2 - Esquema da cascata  $\gamma$ - $\gamma$  do  $^{111}\text{Cd}$  utilizada nas medidas de GCE

muito pequeno, a função correlação pode ser escrita como:

$$W(\theta, t) = 1 + A_{22} G_{22}(t) P_2(\cos \theta)$$

O fator de perturbação  $G_{22}(t)$  para amostras policristalinas e interação quadrupolar elétrica é dado por:

$$G_{22}(t) = \sigma_0 + \sum_{n=1} \sigma_n \cos \omega_n t$$

Os coeficientes  $\sigma_0$  e  $\sigma_n$  são funções do parâmetro de assimetria,  $\eta$ , e podem ser encontrados em tabelas e as frequências  $\omega_n$  estão relacionadas aos auto-valores de energia dados pelas relações 3.10, 11, 13 através das expressões abaixo:

$$\omega_1 = \frac{E_{\pm 3/2} - E_{\pm 1/2}}{\hbar}$$

$$\omega_2 = \frac{E_{\pm 5/2} - E_{\pm 3/2}}{\hbar}$$

$$\omega_3 = \frac{E_{\pm 5/2} - E_{\pm 1/2}}{\hbar}$$

As frequências  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  e  $\omega_3$  estão relacionadas entre si através das seguintes equações:

$$\omega_2 = \frac{\omega_1}{2} (\sqrt{3} \cot(1/3 \arccos \beta) - 1)$$

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são dados pelas expressões 3.14 e 3.13, respectivamente. Por sua vez,  $\omega_1$  está relacionada com a frequência  $\nu_Q$  característica da interação quadrupolar através de

$$\omega_1 = 0,52915 \pi \sqrt{3 + \eta^2} \text{ sen}(1/3(\text{arc cos } \beta)) \nu_Q$$

E finalmente o elo entre  $\omega_1$ , medida, e a componente principal do gradiente de campo elétrico é dado pela definição de  $\nu_Q$ :

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h}$$

Para o caso de GCE com simetria axial,  $\eta=0$ , temos  $\omega_2 = 2\omega_1$  e  $\omega_3 = 3\omega_1$ .

Se esta distribuição for Lorentziana e de largura  $\delta\omega_n$ , a expressão mais realista do fator de perturbação é dada por

$$G_{zz}(t) = \sigma_0 + \sum_n \sigma_n e^{-1/2\delta\omega_n t} \cos \omega_n t$$

No caso de existirem dois sítios diferentes para os núcleos sonda, a expressão  $G_{22}(t)$  é dada por:

$$G_{22}(t) = a + b G_{22}^{\text{sítio 1}}(t) + c G_{22}^{\text{sítio 2}}(t) \quad (4.3.1.1)$$

onde  $a + b + c = 1$ .

A fração a leva em conta a presença de núcleos que não estão sujeitos a perturbações.

#### 4.3.2 - DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO

A medida experimental consiste em medir  $\gamma_1$  e, num tempo depois, medir  $\gamma_2$  a um ângulo  $\theta$ , ambos provenientes do mesmo núcleo sonda. Esta situação é chamada coincidência.

O equipamento utilizado para as medidas é constituído por um sistema do tipo rápido-lento (LIV-79) e o esquema simplificado é mostrado na fig. 4.3.2.1.

A detecção é feita através de duas foto multiplicadoras acopladas a cristais cintiladores do tipo NaI(Tl). Um detector é fixo e o outro gira em torno da amostra radioativa posicionando-se a  $90^\circ$  e  $100^\circ$  em relação ao detector fixo. A cada detector estão ligados contadores que registram as contagens simples em cada ângulo.

Dos anodos das fotomultiplicadoras são retirados os sinais rápidos que fornecem a informação sobre o tempo da incidência da radiação.

Do dinodo número 10 são retirados os sinais lentos que fornecem a informação sobre a energia da radiação gamma detectada.

Os sinais rápidos são amplificados e discriminados,

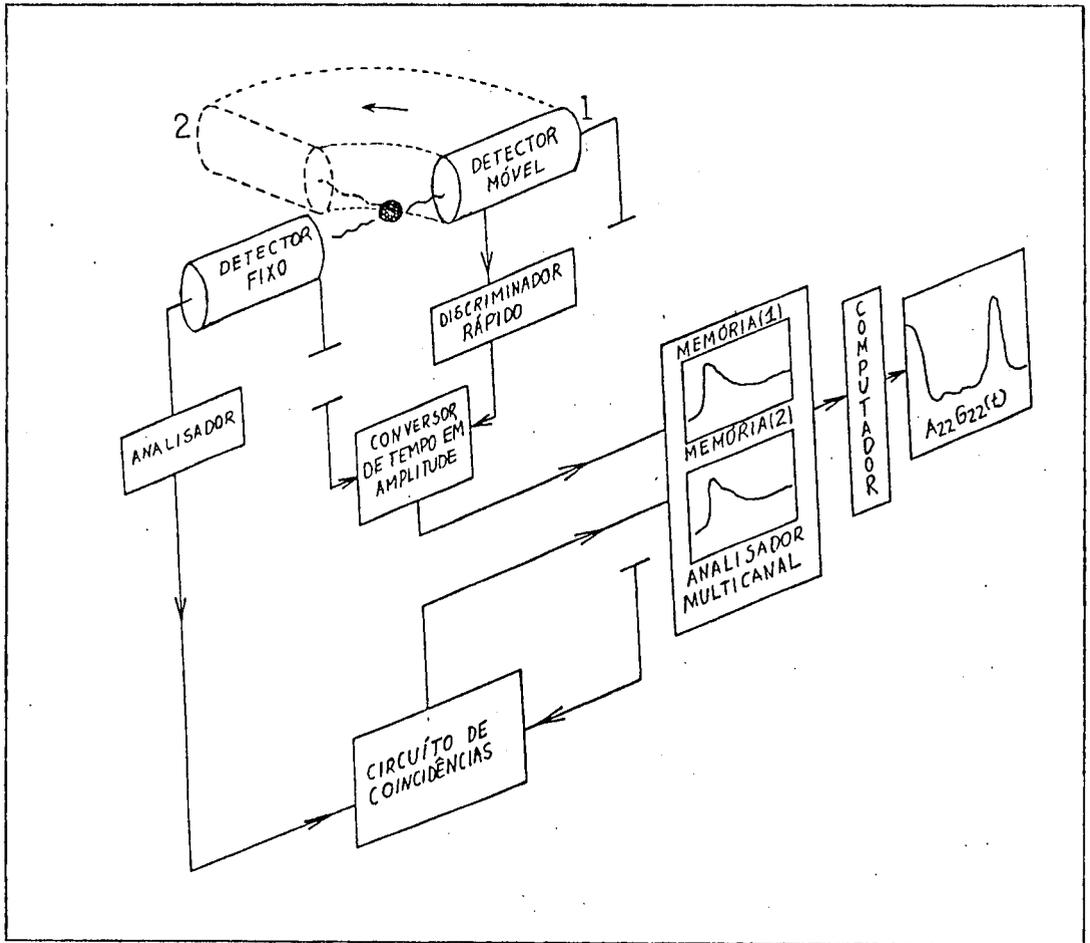


Fig. 4.3.2.1 - Esquema simplificado do equipamento utilizado para as medidas de Correlação Angular perturbada

fornecendo o sinal de partida e parada para um conversor de tempo em amplitude (CTA). Este por sua vez só aceita sinais de partida e de parada correspondentes aos  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  que forem detectados convertendo as diferenças de tempos em amplitudes de pulso.

Os sinais de saída do CTA são analisados em um multicanal cuja memória é dividida em duas partes que guardam as coincidências que ocorrem quando os detectores estão a  $90^\circ$  e  $180^\circ$  entre si.

O analisador multicanal só analisa os sinais do CTA se simultaneamente houver um outro sinal indicando que as energias de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  são as da cascata  $\gamma$ - $\gamma$  que está sendo observada. Este sinal é fornecido pela lógica lenta que constitui-se na amplificação e discriminação em energia dos sinais lentos detectados.

A medida de correlação angular, acumulada no multicanal fornece o número de coincidência  $C(\theta, t)$  em cada ângulo como função do tempo de retardo entre  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ . O número de coincidências está relacionado à função correlação angular através de:

$$C(\theta, t) = W(\theta, t) e^{-\lambda t}$$

onde  $e^{-\lambda t}$  descreve o decaimento do estado nuclear intermediário.

Neste número de coincidências estão incluídas as con-

tagens acidentais AC, pois existe a possibilidade das condições de tempo e energia terem sido satisfeitas mas os dois gamas não pertencerem ao mesmo núcleo. Esta contribuição é praticamente constante em todo o intervalo de tempo e uma boa estimativa de seu valor pode ser obtida através das contagens de tempos negativos.

A função  $A_{22}G_{22}(t)$  experimental é obtida a partir dos dados do multicanal utilizando-se a relação:

$$\bar{A}_{22}G_{22}(t) = -2 \frac{C(90^\circ, t) - C(180^\circ, t)}{2C(90^\circ, t) + C(180^\circ, t) - 3AC} \quad (4.3.2.1)$$

onde  $\bar{A}_{22}$  é uma constante onde são levados em conta o efeito de ângulo sólido e eficiência dos detectores.

A esta função experimental ajusta-se a função teórica  $G_{22}(t)$ , dada pela equação 4.3.1.1., através do método de mínimos quadrados (VAZ-73), que leva em conta a resolução finita do equipamento que foi de 3ns. Obtém-se, assim, os valores das frequências  $\omega$ , das larguras relativas  $\delta$ , dos parâmetros de assimetria  $\eta$  e a razão de mistura das frequências envolvidas,  $f$ .

A figura 4.3.2.2 mostra um diagrama do tratamento usual dos dados, feito no computador.

Para as medidas, à temperatura do nitrogênio líquido utilizou-se um Deware de ponta fina onde a amostra radioativa é colocada diretamente em contato com o nitrogênio líquido. Para as temperaturas entre 77 K e ambiente utilizou-se um

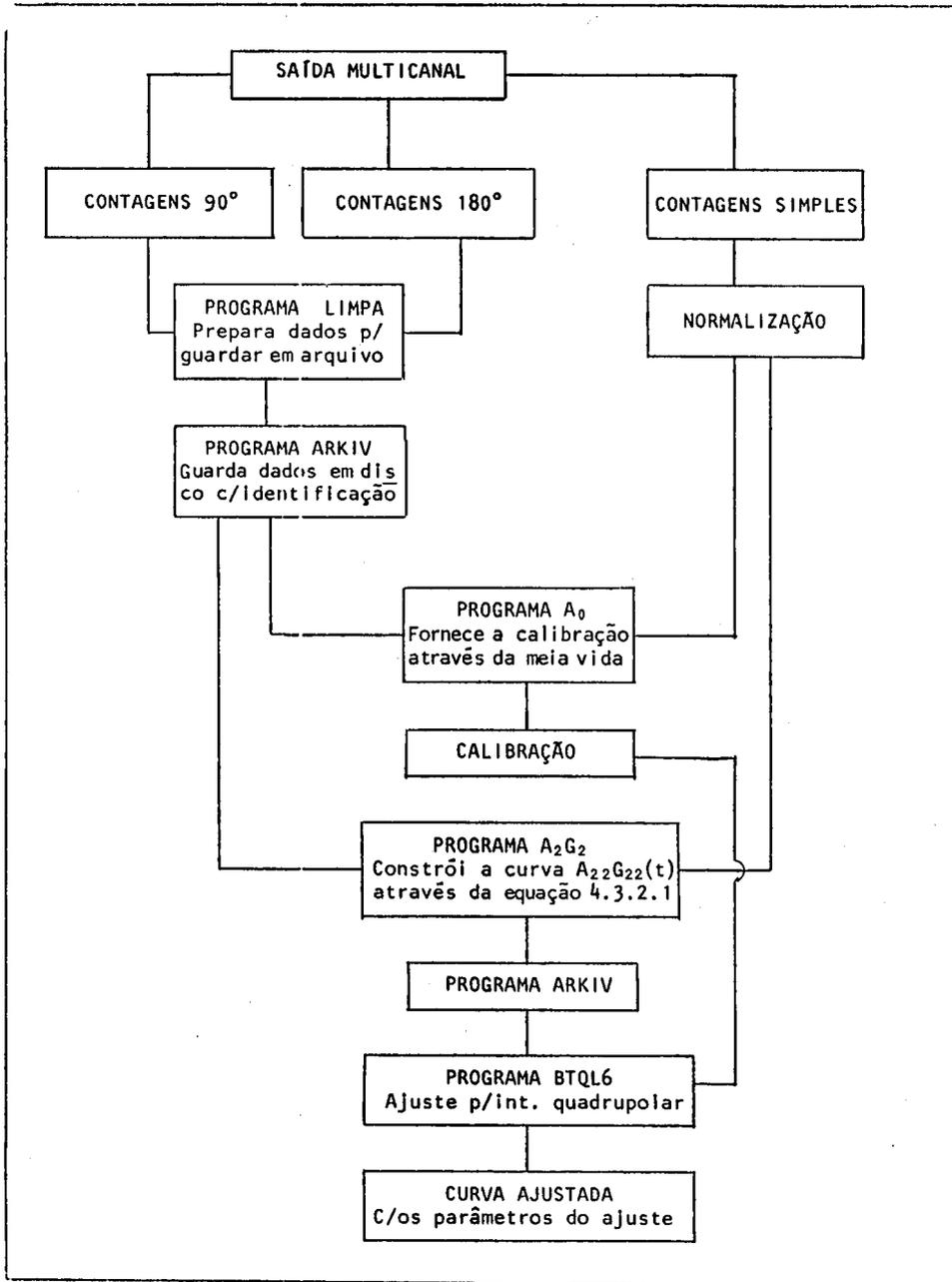


Fig. 4.3.2.2 - Diagrama do tratamento dos dados obtidos na experiência de C.A.P.

dedo frio de cobre, encapsulado, a vácuo, em aço inox. Para temperaturas maiores que a ambiente foi usado um forno com aquecimento a resistência onde a amostra é colocada embalada, em vácuo, em um tubo de Pyrex ou vicor dependendo da temperatura atingida.

#### 4.3.3 - OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS RADIOATIVAS

Como a maioria dos compostos estudados neste trabalho contém In, o núcleo escolhido como sonda foi o  $^{111}\text{Cd}$ , que é populado pelo decaimento do  $^{111}\text{In}$ , através de processo de captura eletrônica.

Após o bombardeamento de uma lâmina de Ag, com partículas  $\alpha$  de 27 MeV, são liberados neutrons e obtém-se  $^{111}\text{In}$  ( $\text{Ag}(\alpha, 2n)^{111}\text{In}$ ). O processo é vantajoso devido à facilidade de manuseio da lâmina de Ag com material radioativo.

O  $^{111}\text{In}$  é separado através da adsorção em vidro poroso, depois da lâmina de Ag ter sido dissolvida em  $\text{HNO}_3$ .

A partir da atividade adsorvida no vidro é feita a eletrodeposição do  $^{111}\text{In}$  em um filamento de W, através de uma solução de ácido tartárico e de uma pequena quantidade de In inativo.

A figura 4.3.1.2 mostra a cascata gama-gama de 173-247 KeV utilizada nas medidas.

O nível intermediário tem spin  $5/2$ , meia vida de 84 ns e momento de quadrupolo elétrico  $Q = 0,776$ .

O processo de obtenção das amostras radiativas consistiu em embalar em vácuo ( $10^{-6}$  tor) cerca de  $5 \text{ mm}^3$  de amostra mãe, já devidamente caracterizada pelo difratograma de raios-X, junto ao fio de W com o  $^{111}\text{In}$  aderido (daJ-79a). Repetiu-se, então, o mesmo tratamento térmico utilizado na obtenção da amostra mãe, havendo a incorporação de átomos de  $^{111}\text{In}$  (cerca de  $1 \mu\text{g}$ ) à amostra.

## 5 - RESULTADOS

### 5.1 - MEDIDAS DE GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO COMO FUNÇÃO DA PRESSÃO

As medidas da interação quadrupolar elétrica de todas as amostras sob pressão foram feitas através da técnica de correlação angular perturbada de cascata  $\gamma$ - $\gamma$  de 173-247 KeV do  $^{111}\text{Cd}$ , utilizando-se o equipamento descrito na secção 4.1 e a câmara do tipo pistão-cilindro da figura 4.2.3. As experiências foram realizadas na temperatura ambiente e num intervalo de pressão, variando desde a ambiente até cerca de 35 kbar.

Para minimizar os efeitos de histerese, foi feita uma ciclagem em torno dos valores de pressão na qual as medidas foram realizadas.

Para controlar efeitos de textura, deformação e absorção foram feitas medidas das amostras a pressão zero, fora e dentro da câmara de pressão, antes e depois da pressão ter sido aplicada.

### 5.1.1.1 - AMOSTRA COM 33,3% DE Bi-In<sub>2</sub>Bi

As curvas  $A_{22}G_{22}(t)$  mostradas na figura 5.1.1.1, obtidas dos resultados experimentais, mostraram a presença de duas frequências fornecidas através do ajuste da função teórica dada pela expressão 4.3.1.1. Ambas apresentam igual amplitude,  $\eta = 0$  e  $\delta = 0$ . A frequência mais alta cresce com o aumento da pressão, enquanto que a frequência mais baixa apresenta um comportamento indefinido.

A curva experimental obtida à pressão de 17 kbar não foi possível o ajuste de uma curva teórica com apenas duas frequências, número máximo permitido pela função teórica 4.3.1.1.

A cerca de 20 kbar o espectro de frequência se modifica definitivamente, apresentando somente uma frequência diferente das anteriores. O ajuste indica uma distribuição de frequências,  $\delta = 4\%$  e um parâmetro de assimetria,  $\eta = 0,09$ . Esta nova frequência aumenta com a pressão até cerca de 30 kbar. A presença de uma só frequência é observada mesmo com o alívio da pressão e somente a cerca de 10 kbar reaparecem as duas frequências anteriores. Finalmente, à pressão 0 o espectro retorna a sua forma original. Os valores obtidos através dos ajustes são mostrados na tabela 5.1. A figura 5.1.1.2 apresenta um gráfico da frequência alta, em função da pressão, normalizada pelo valor da frequência à pressão zero, obtida através de um ajuste linear em P.

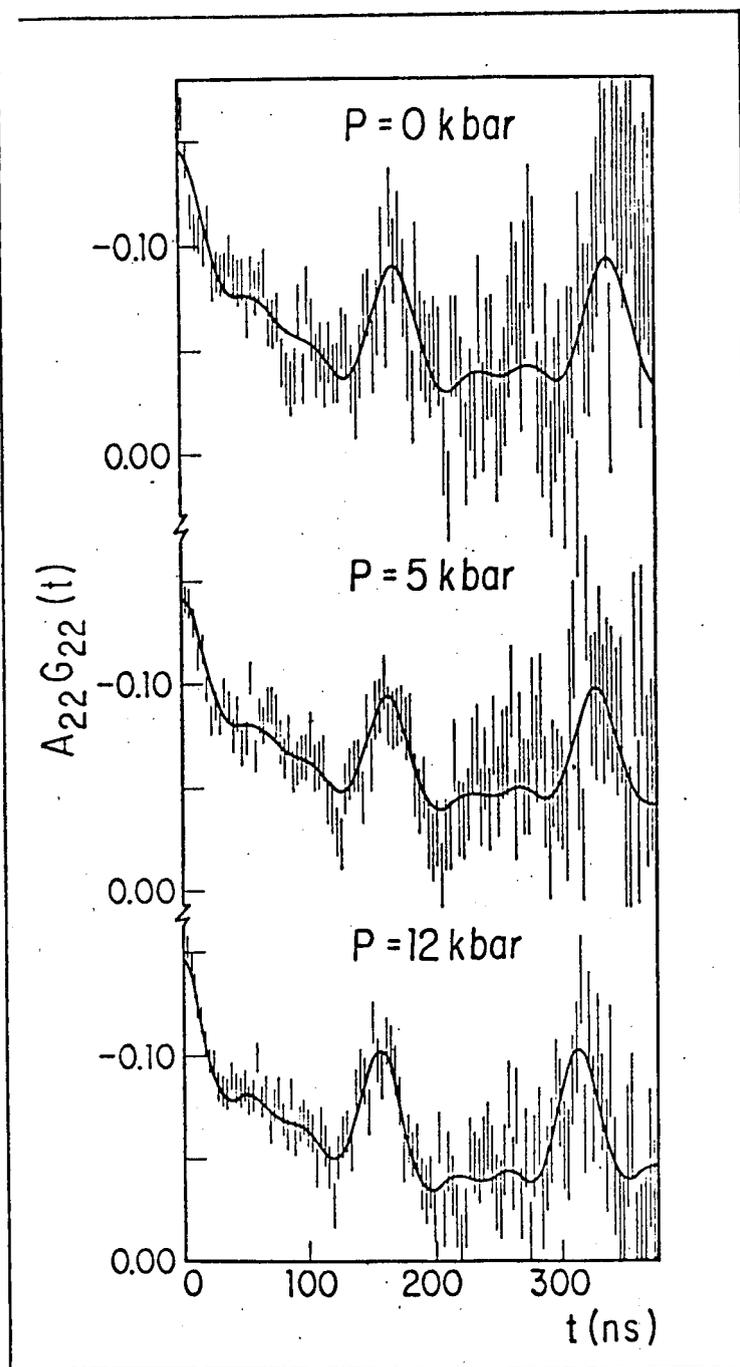


Fig. 5.1.1.1 - Curvas típicas de  $A_{22}G_{22}(t)$  em função da pressão, obtidas para o composto  $\text{In}_2\text{Bi}$

TABELA 5.1 - FREQUÊNCIAS QUADROPOLARES EM FUNÇÃO DA PRESSÃO  
PARA OS COMPOSTOS DO SISTEMA In-Bi

COMPOSTO	FREQUÊN CIA	P R E S S Ã O (kbar)							
		0	5	10	12	20	30	12(depois)	0(depois)
In <sub>2</sub> Bi	$\nu_Q$ (1)	40,6 (4)	42,1 (3)	43,7 (3)	44,1 (3)	37,5 (2)	39,1 (3)	35,8 (3)	40,1 (3)
	$\nu_Q$ (2)	9,2 (8)	8,9 (7)	14,0 (10)	8,0 (5)	-	-	-	10,9 (4)
	$\delta\%$	-	-	-	-	4,0 (4)	4,2 (6)	5,4 (6)	-
In <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	$\nu_Q$	33,2 (3)	-	35,7 (3)	-	37,0 (3)	38,5 (4)	-	33,1 (6)
	$\delta\%$	3, (1)	-	-	-	1,0 (6)	2,8 (8)	-	1, (1)
InBi	$\nu_Q$	11,7 (4)	-	11,3 (4)	-	9,9 (4)	7,9 (4)	-	-

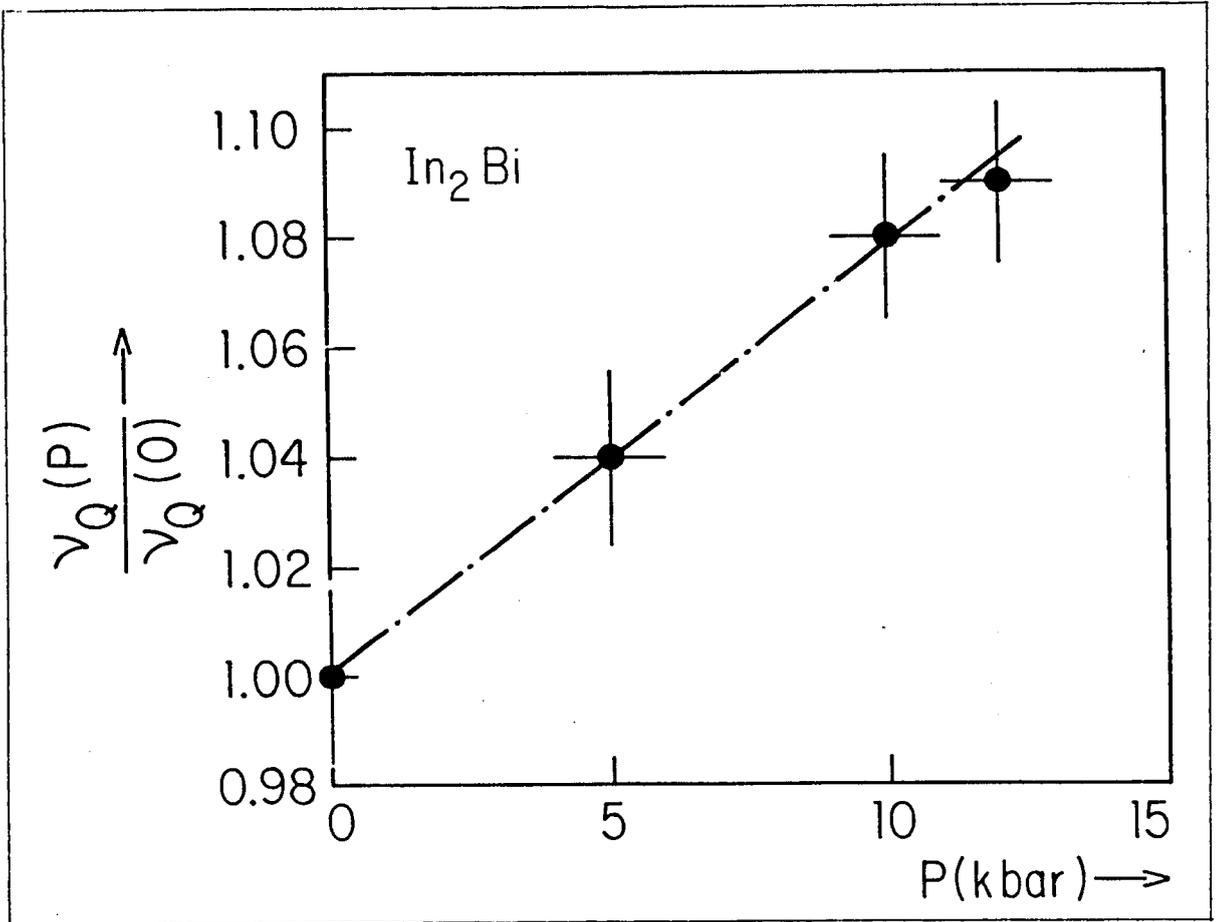


Fig.5.1.1.2 - Variação da freqüência quadrupolar alta, normalizada pelo valor da freqüência à pressão ambiente, com a pressão.

A curva tracejada foi obtida através do ajuste de uma função linear em  $P$ .

### 5.1.2 - AMOSTRA COM 37,5% DE Bi-In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>

O composto apresenta uma frequência que aumenta com a pressão. Todos os ajustes foram obtidos com  $\eta = 0$  e distribuição de frequências muito pequena. A figura 5.1.2.1 mostra o espectro do composto obtido a 20 kbar, comparado ao espectro do In<sub>2</sub>Bi à mesma pressão. A tabela 5.1 apresenta os resultados numéricos obtidos através dos ajustes teóricos. A figura 5.1.2.2 mostra um gráfico da variação da frequência com a pressão, normalizada pelo valor da frequência à pressão zero, obtida através do ajuste a um polinômio do segundo grau em P.

### 5.1.3 - AMOSTRA COM 50% de Bi-InBi

A figura 5.1.3.1 mostra as curvas de  $A_{22}G_{22}(t)$  experimental e teórica na pressão ambiente e em 30 kbar. O ajuste foi obtido através de uma só frequência com distribuição e assimetria nulos. Em todo o intervalo de pressão estudado, a frequência diminuiu com o aumento da pressão. A tabela 5.1 apresenta os valores obtidos através dos ajustes. A figura 5.1.3.2 mostra um gráfico da frequência em função da pressão, normalizada pelo valor da frequência em  $P = 0$ , obtida através do ajuste de um polinômio do segundo grau em P.

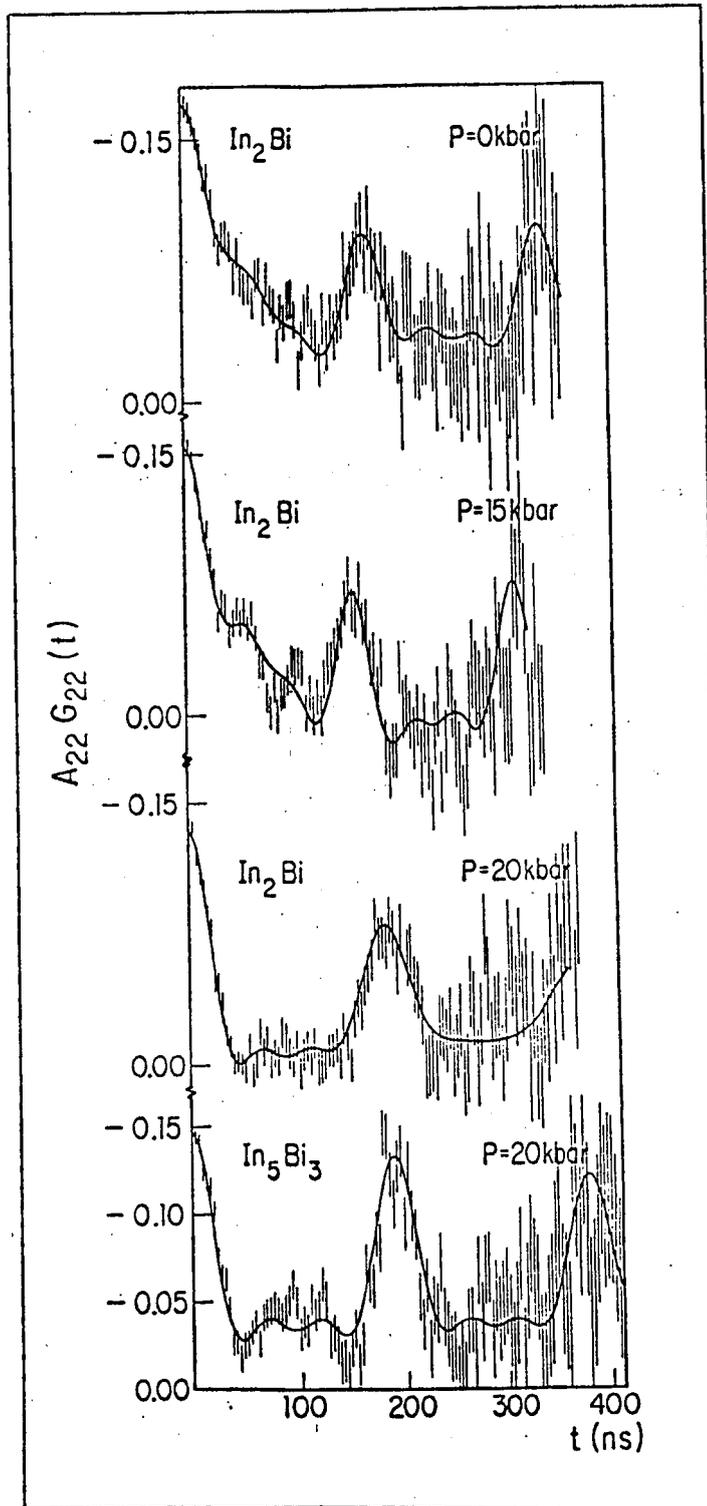


Fig. 5.1.2.1 - Curvas de  $A_{22}G_{22}(t)$  para os compostos  $\text{In}_2\text{Bi}$  e  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ , permitindo a comparação dos espectros de ambos à pressão de 20 kbar

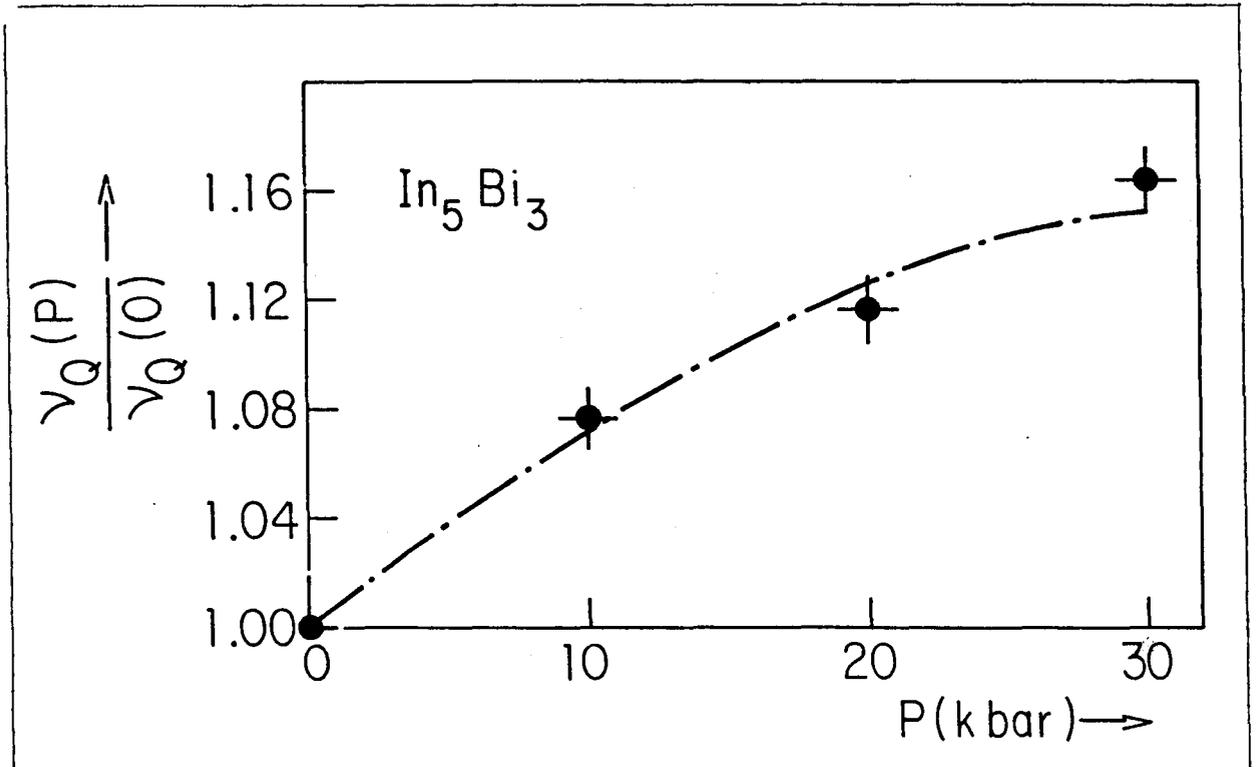


Fig. 5.1.2.2 - Variação da frequência quadrupolar, normalizada pelo valor da frequência à pressão ambiente, com a pressão. A curva tracejada foi obtida através do ajuste de um polinômio de 2º grau em  $P$ .

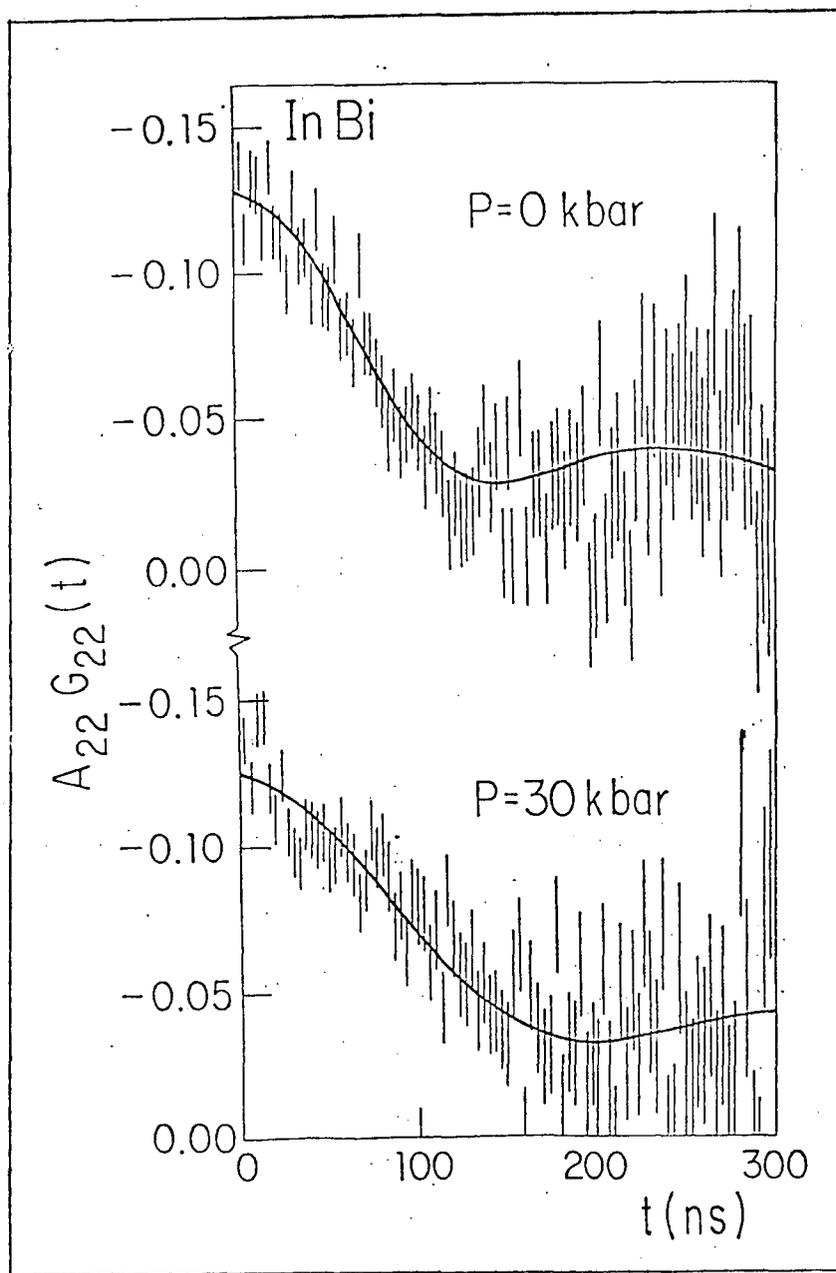


Fig. 5.1.3.1 - Curvas de  $A_{22}G_{22}(t)$  para o composto em função da pressão

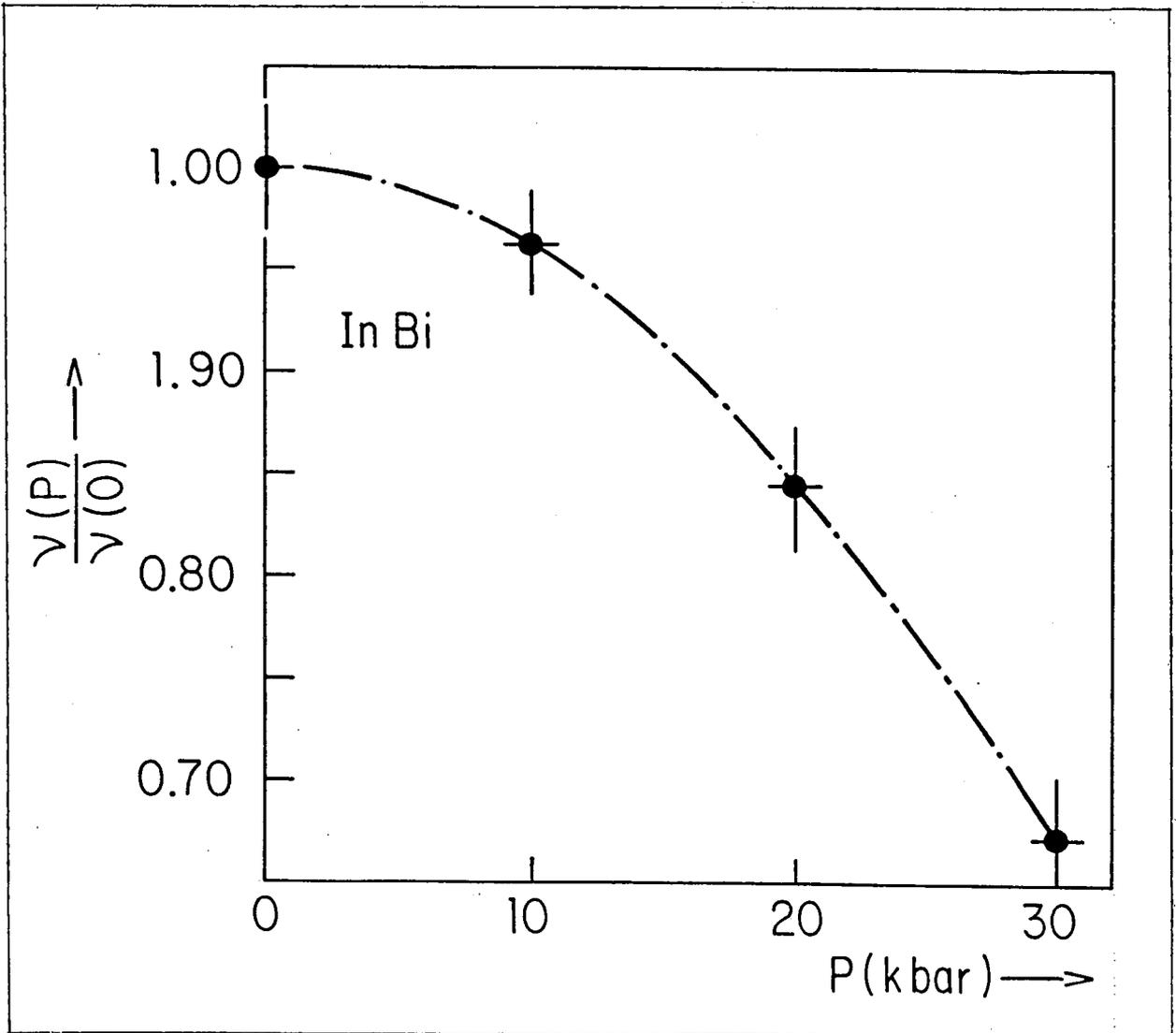


Fig. 5.1.3.2 - Variação freqüência quadrupolar, normalizada pelo valor da freqüência à pressão ambiente com a pressão. A curva tracejada foi obtida através do ajuste de um polinômio de 2º grau em P.

## 5.2 - MEDIDAS DE GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Para variar a temperatura nas medidas de correlação angular perturbada, utilizaram-se a câmara de baixa temperatura e o forno descritos na secção 4.3. Como o ponto de fusão do composto  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  é muito baixo ( $89^\circ\text{C}$ ) não foi necessário o uso do forno, uma vez que a potência da câmara de baixas temperaturas permite que se atinja este limite. O controle de temperatura foi feito com uma precisão de  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

### 5.2.1 - AMOSTRA DE 37,5% DE Bi- $\text{In}_5\text{Bi}_3$

Em todo o intervalo de temperatura no qual as medidas foram realizadas (77 a 355 K), verificou-se a presença de somente uma frequência. A figura 5.2.1.1 mostra as curvas de  $A_{22}G_{22}(t)$  em duas temperaturas, verificando-se que a frequência diminui com o aumento de temperatura. Os valores das frequências e suas distribuições são apresentados na tabela 5.2. A figura 5.2.1.2 mostra a variação da frequência quadrupolar em função da temperatura e dois ajustes teóricos, supondo uma variação com T e com  $T^{3/2}$ .

### 5.2.2 - AMOSTRA COM 37,5% de Te- $\text{Tl}_5\text{Te}_3$

Os resultados dos ajustes da função  $A_{22}G_{22}(t)$ , mos-

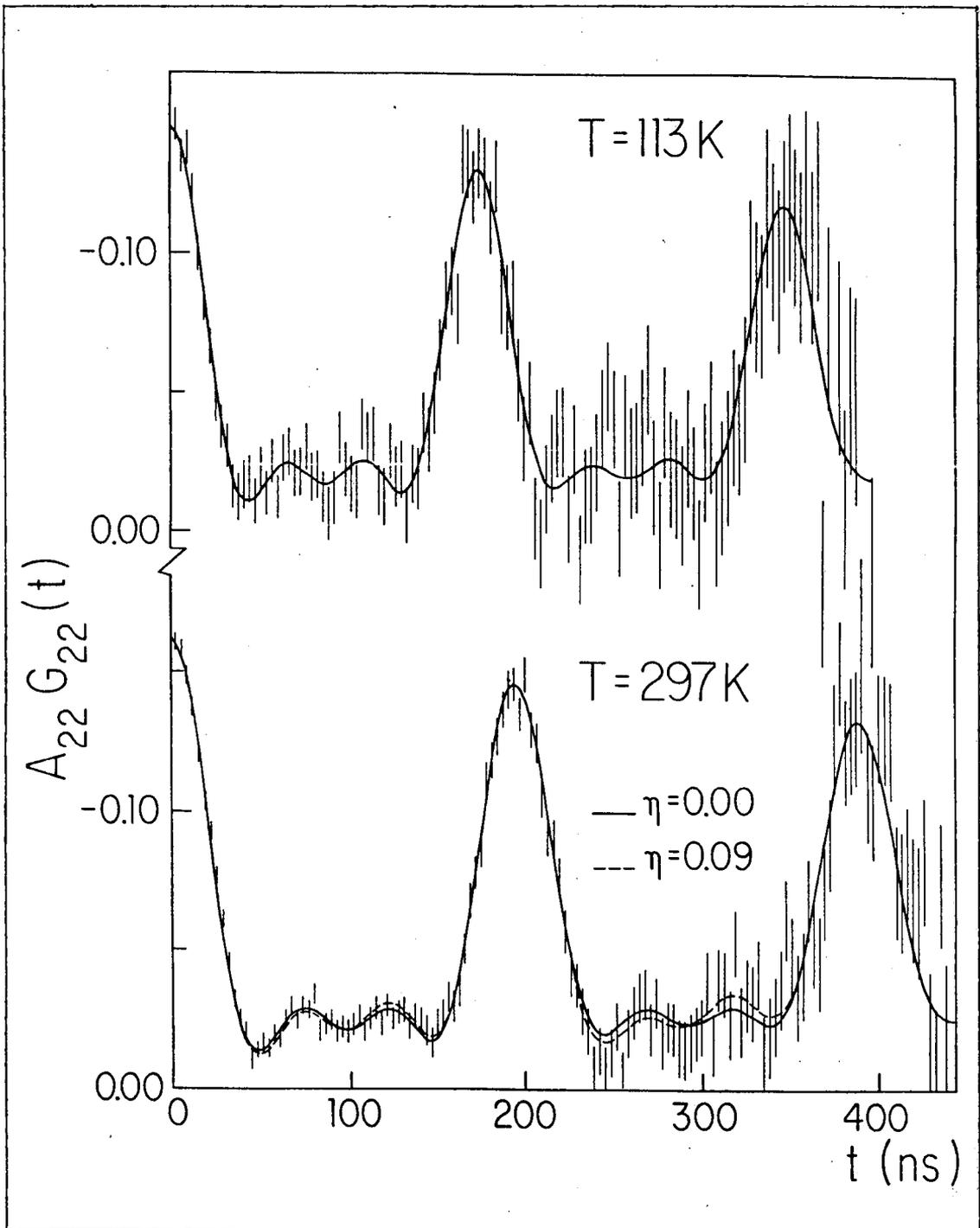


Fig. 5.2.1.1 - Curvas de  $A_{22} G_{22}(t)$  para o composto  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  em função da temperatura

TABELA 5.2 - FREQUÊNCIAS QUADROPOLARES E SUAS DISTRIBUIÇÕES  
EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O COMPOSTO  $\text{In}_5\text{Bi}_3$

T (K)	$\nu_Q$ (MHz)	$\delta$ %
77	38,2 (2)	1,0 (7)
113	37,2 (1)	1,5 (4)
153	36,3 (1)	1,3 (5)
193	35,6 (1)	1,4 (4)
233	34,7 (1)	1,7 (4)
297	33,0 (1)	2,1 (5)
297	33,16 (6)	1,5 (2)
318	32,6 (3)	2,6 (4)
338	32,0 (3)	4,8 (9)
355	32,1 (4)	5 (1)

TABELA 5.3 - FREQUÊNCIAS QUADROPOLARES E SUAS DISTRIBUIÇÕES  
EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O COMPOSTO  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$

T(K)	$\nu_Q$ (MHz)	$\delta$ %	T(K)	$\nu_Q$ (MHz)	$\delta$ %
77	149,4 (2)	1,7 (1)	423	132,4 (4)	2,4 (3)
103	147,6 (3)	1,2 (2)	473	128,6 (7)	1,7 (5)
120	147,7 (3)	1,2 (2)	523	125,7 (9)	2,3 (7)
173	145,7 (1)	0,7 (2)	549	121,8 (7)	4,6 (6)
223	144,0 (1)	0,5 (2)	573	116,9 (5)	3,2 (4)
295	141,1 (3)	1,2 (2)	623	112,4 (5)	4,4 (2)
323	139,4 (3)	1,2 (2)	673	95 (2)	9 (3)
373	136,1 (3)	1,0 (2)			

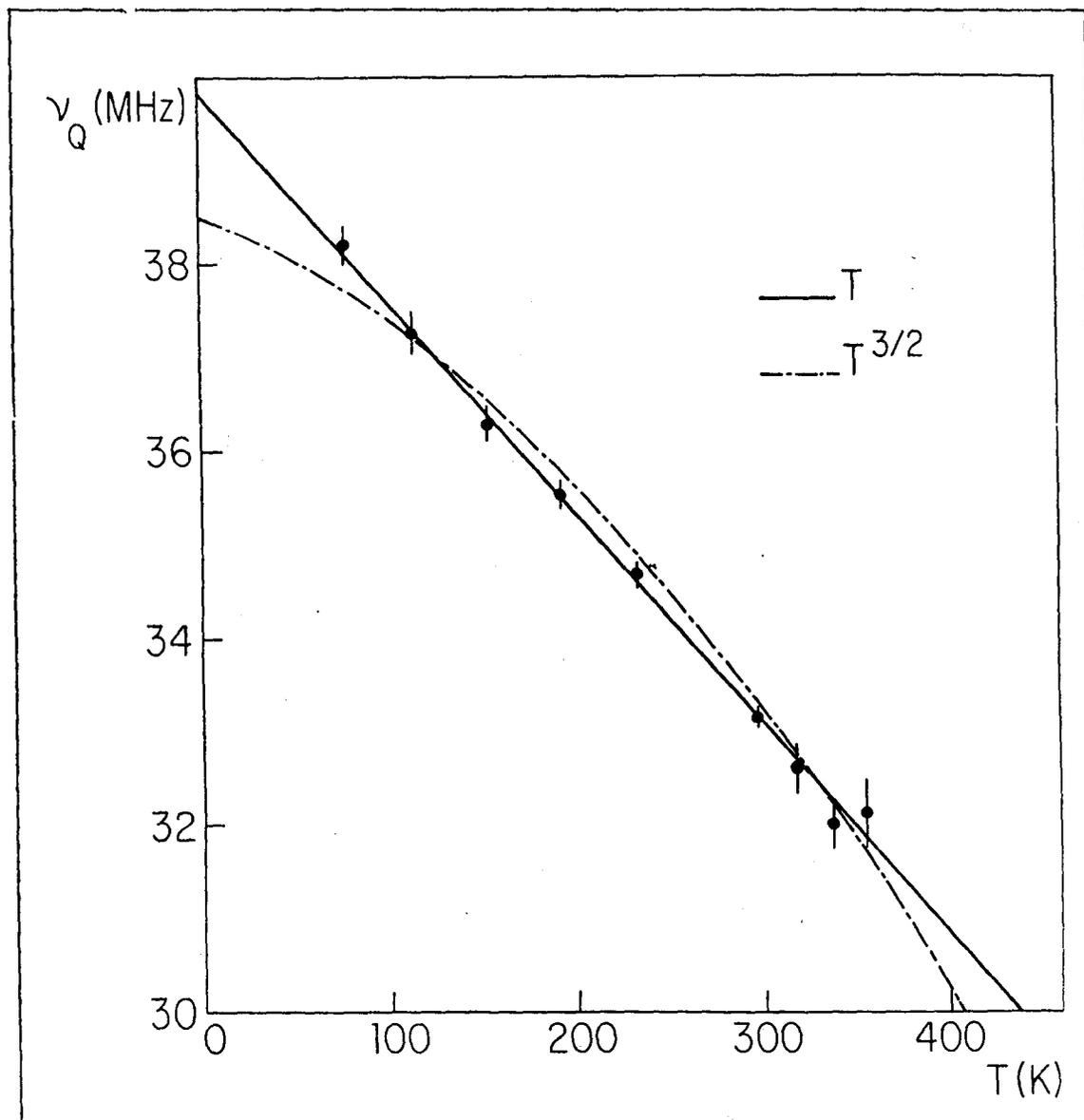


Fig. 5.2.1.2 - Variação da frequência com a temperatura para o composto  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ . A curva contínua foi obtida através do ajuste de uma função linear em  $T$ . A curva tracejada foi obtida através do ajuste de uma função linear em  $T^{3/2}$

traram somente uma frequência quadrupolar em todo o intervalo de temperatura (77 a 753 K). A figura 5.2.2.1 mostra que esta frequência diminui com o aumento da temperatura. Os valores obtidos através do ajuste são apresentados na tabela 5.3. A figura 5.2.2.2 mostra a variação da frequência quadrupolar em função da temperatura e um ajuste supondo variação com  $T^{3/2}$ .

Na figura 5.2.2.3 são apresentadas as distribuições de frequência como função da temperatura. Em todos os casos as funções teóricas foram ajustadas supondo-se  $\eta=0$ .

### 5.3 - OBTENÇÃO DA AMOSTRA DE 37,5% DE Bi-In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>

A figura 5.3.1 apresenta duas curvas de  $A_{22}G_{22}(t)$  obtidas a partir da mesma amostra. A curva superior foi obtida logo após a amostra ter sido resfriada diretamente de 200 °C para a temperatura ambiente. A curva inferior mostra o resultado obtido depois da amostra ter sido recozida a temperatura ambiente por 24 horas.

A análise metalográfica feita nas amostras é mostrada nas figuras 5.3.2, 5.3.3 e 5.3.4.

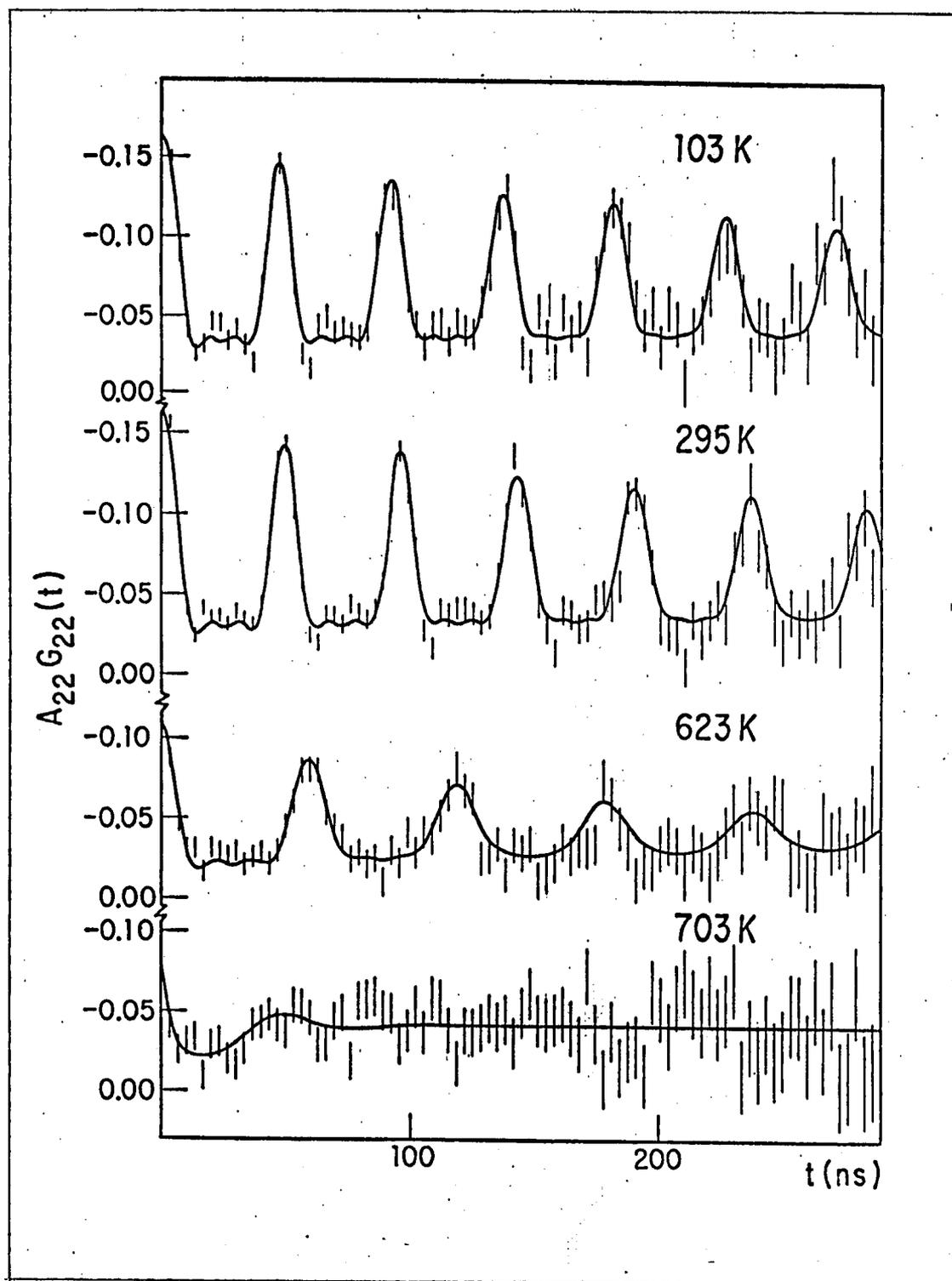


Fig. 5.2.2.1 - Curvas de  $A_{22}G_{22}(t)$  para o composto  $Tl_5Te_3$  em diversas temperaturas

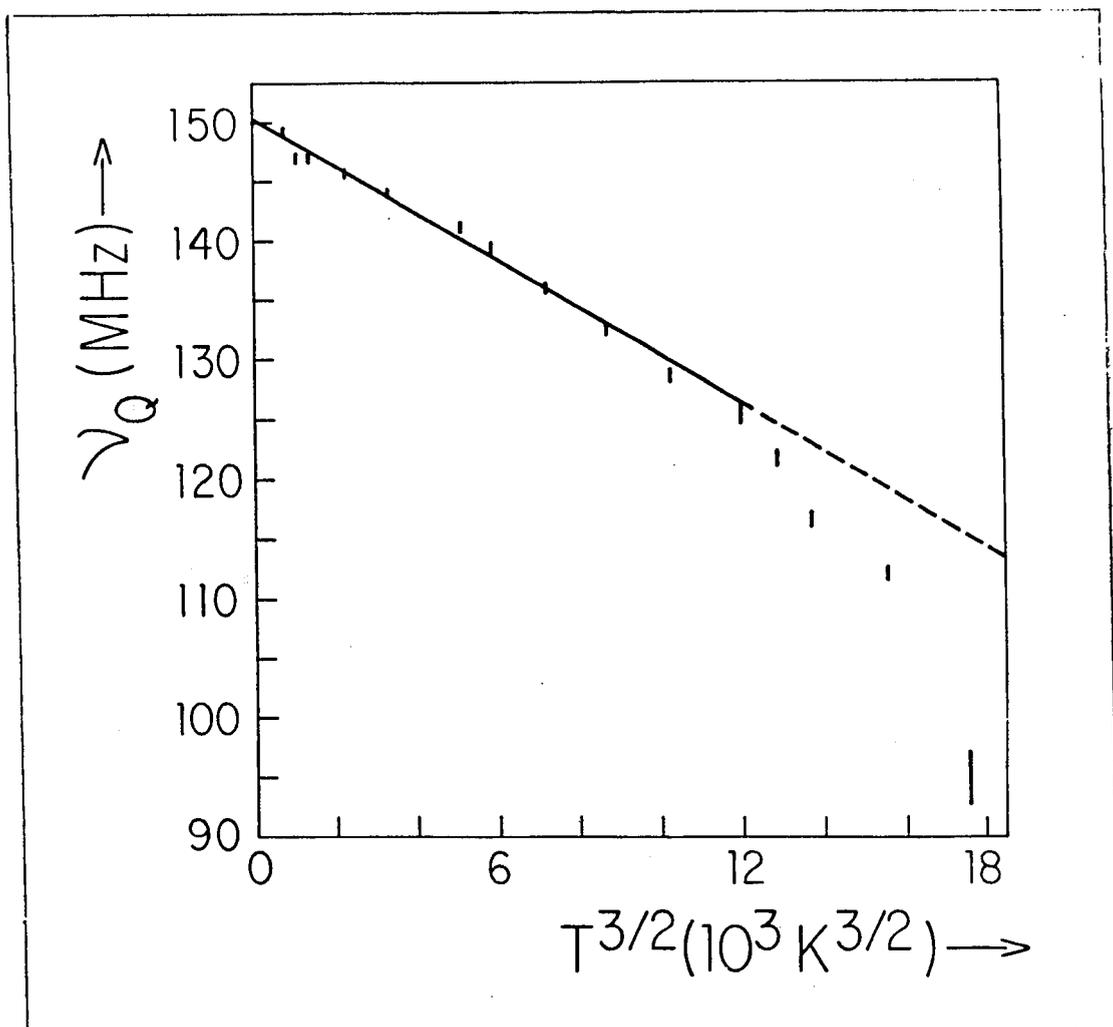


Fig. 5.2.2.2 - Variação da frequência quadrupolar com a temperatura para o composto  $Tl_5Te_3$ . A linha tracejada foi obtida através de uma função linear em  $T^{3/2}$ .

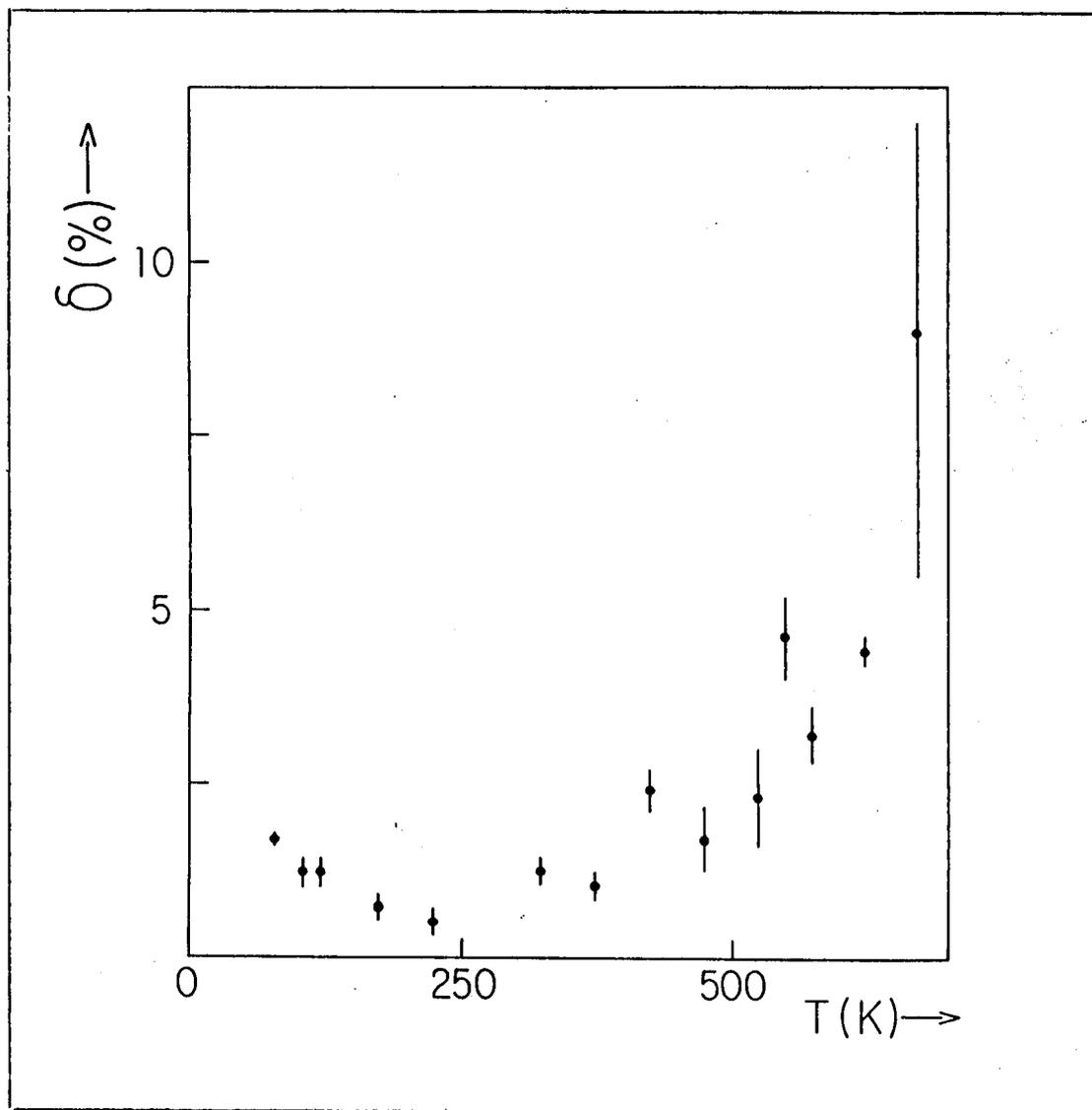


Fig. 5.2.2.3 - Variação da distribuição de freqüências,  $\delta$ , com a temperatura para o  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$

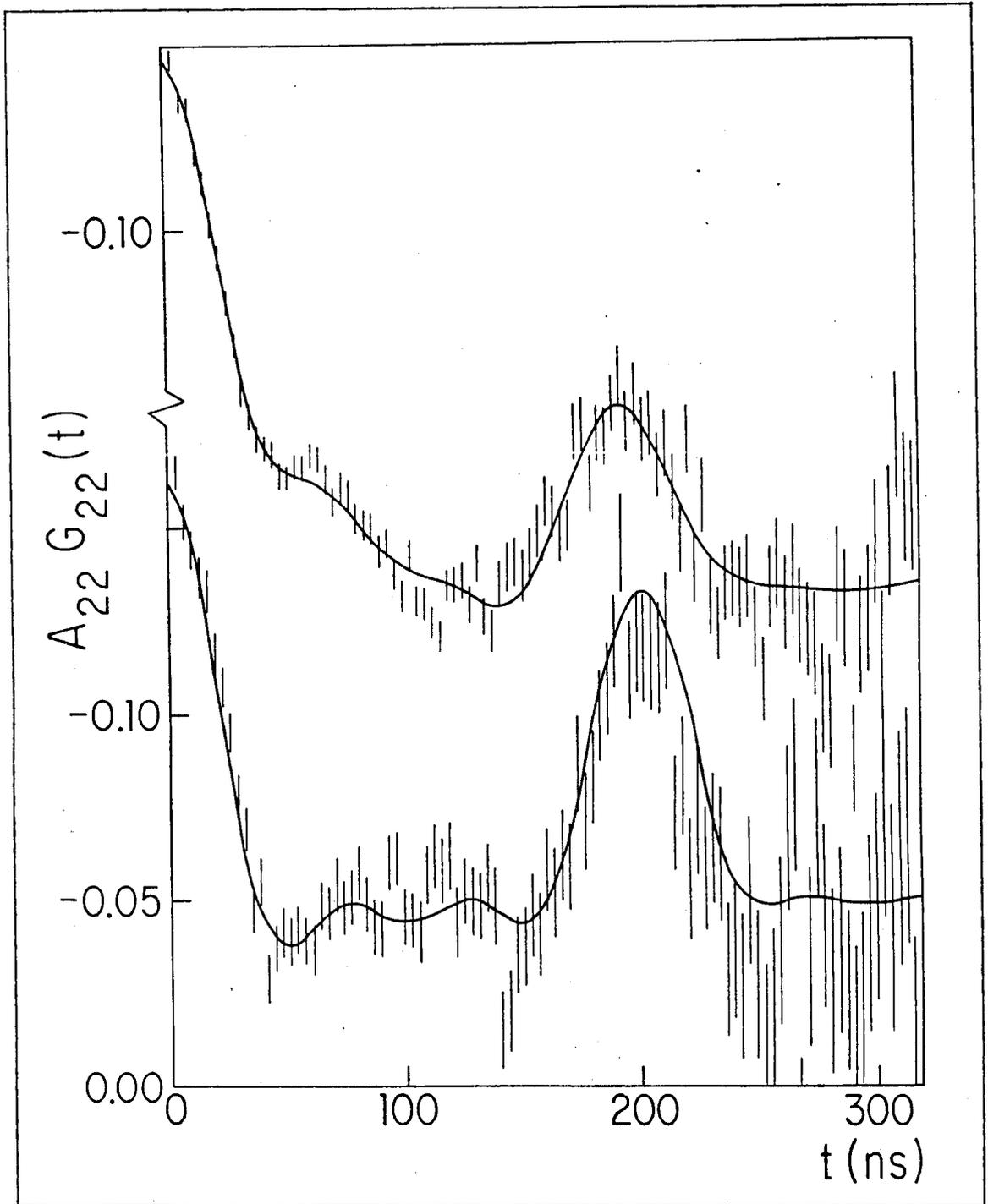


Fig. 5.3.1 - Curvas de  $A_{22} G_{22}(t)$  obtidas com amostra com 37,5% de Bi

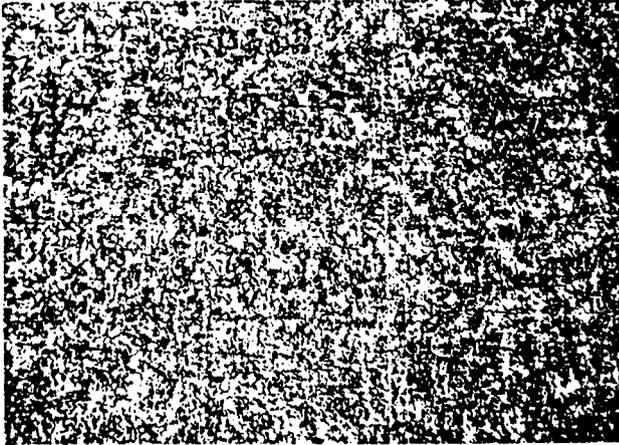


Fig. 5.3.2 - Amostra com 33,3% de Bi. Tratamento térmico usual.

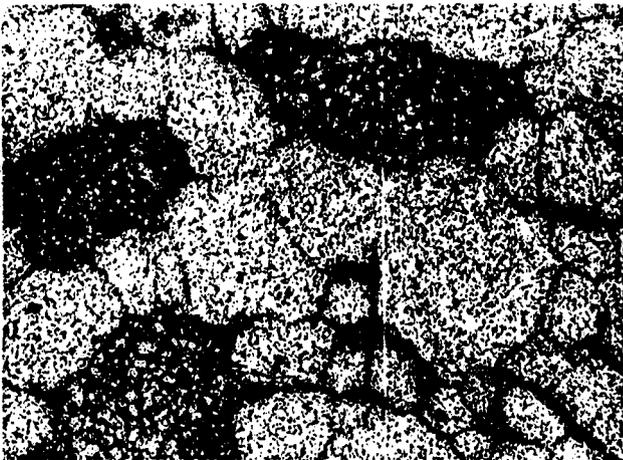


Fig. 5.3.3 - Amostra com 37,5% de Bi. Tratamento térmico usual.

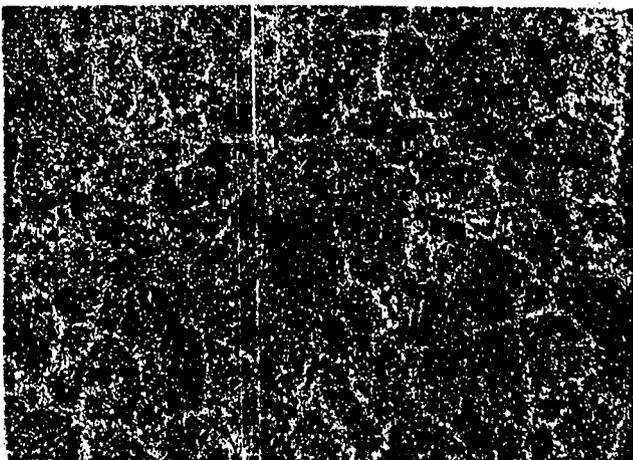


Fig. 5.3.4 - Amostra com 37,5% de Bi. Tratamento térmico diferenciado.

## 6 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 6.1 - A FORMAÇÃO DAS AMOSTRAS

O preparo das amostras de InBi e In<sub>2</sub>Bi não requer nenhum tratamento térmico especial, o que está de acordo com o diagrama de fases de Giessen e outros (GIE-67) que mostra que ambos os compostos se formam diretamente do estado líquido, isto é, apresentam fusão congruente. Se no entanto o procedimento for repetido no preparo da amostra de In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> haverá formação de duas fases (Fig. 5.3.1 e 5.3.3). Tal resultado pode ser entendido através do diagrama de fases proposto por Cruceanu e outros (CRU-75) (Fig. 2.4.3) que mostra que o composto não funde congruentemente como indica Giessen, mas é formado através de uma reação peritética. Para evitar a formação de duas fases procedeu-se o seguinte tratamento térmico: depois de preparadas como o InBi e o In<sub>2</sub>Bi as amostras foram aquecidas a 100 °C até o material estar completamente liquefeito, resfriando-se, então, em água a temperatura ambiente e fazendo posteriormente um recozimento a 50 °C durante 24 horas. Com este processo diminui-se o tempo em que o sistema encontra-se no intervalo de temperatura que limita a região das

duas fases, as quais, através de uma reação peritética, dão origem à fase de equilíbrio. Como consequência, o tamanho de grão da fase sólida nesta região é pequeno, o que aumenta a superfície de contato com a fase líquida, facilitando sua reação quando a temperatura que caracteriza o ponto peritético é atingida. O início do crescimento da nova fase se dá em torno da superfície dos grãos da fase de mistura e sua conclusão depende de um processo de difusão. No processo por nós utilizado, a temperatura de 50 °C é suficiente para permitir esta difusão em 24 horas.

Cruceanu (CRU-74) relata que a metalografia de amostras recozidas a 86 °C ( $T_{\text{fusão}} = 89 \text{ °C}$ ) por 6 horas, apresenta duas fases, não tendo sido concluída, portanto, a formação da fase de equilíbrio. Tal resultado vem comprovar a importância do processo de difusão que é função da temperatura e do tempo que, por sua vez, é função do tamanho de grãos da fase de mistura, o qual é determinado pela velocidade de resfriamento.

Nenhuma das vezes em que o processo aqui relatado foi executado observou-se a presença de outra fase que não a do  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ , dentro da sensibilidade das medidas de difração de raios-X e correlação angular perturbada, mesmo após três semanas de idade da amostra. Estes resultados estão em desacordo com a afirmação de Devillers e outros (DEV-83) de ser a amostra aparentemente instável à temperatura ambiente, tendendo a formar inclusões de InBi. Lamentavelmente os autores não revelam o processo de obtenção das amostras, mas é bastante pro-

vável que tenham sido mal formadas.

## 6.2 - GCE E PRESSÃO

### 6.2.1 - O EFEITO DA PRESSÃO NO GCE DOS COMPOSTOS DO SISTEMA In-Bi

No intervalo de pressão observado, o GCE variou continuamente crescendo com o aumento da pressão no  $\text{In}_2\text{Bi}$  e  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  e decrescendo como a mesma no  $\text{InBi}$ , não apresentando este último evidências da transição de fase estrutural proposta por Rapoport (RAP-75) em medidas de resistividade, estando portanto nossos dados compatíveis com da Jornada (daJ-79c).

Para o  $\text{InBi}$  conhecem-se os parâmetros de rede e as posições atômicas em função de pressão (JOR-80), o que permite comparar os dados experimentais com o modelo de cargas pontuais em um potencial coulombiano mais um fundo uniforme.

A figura 6.2.1.1 mostra as curvas experimental e teórica. Verifica-se que a descontinuidade prevista pelo cálculo teórico, que ocorre devido à anomalia no parâmetro de rede  $a$ , não é acompanhada pela medida experimental, cuja variação contínua é contrária a prevista pelo modelo. A discordância entre as variações teórica e experimental é compreensível uma vez que a contribuição eletrônica pode ser responsável por este comportamento, além disso, distorções locais podem estar presentes devido à presença do átomo sonda  $^{111}\text{Cd}$ , o que consiste em uma impureza de carga, mesmo assim a não constatação

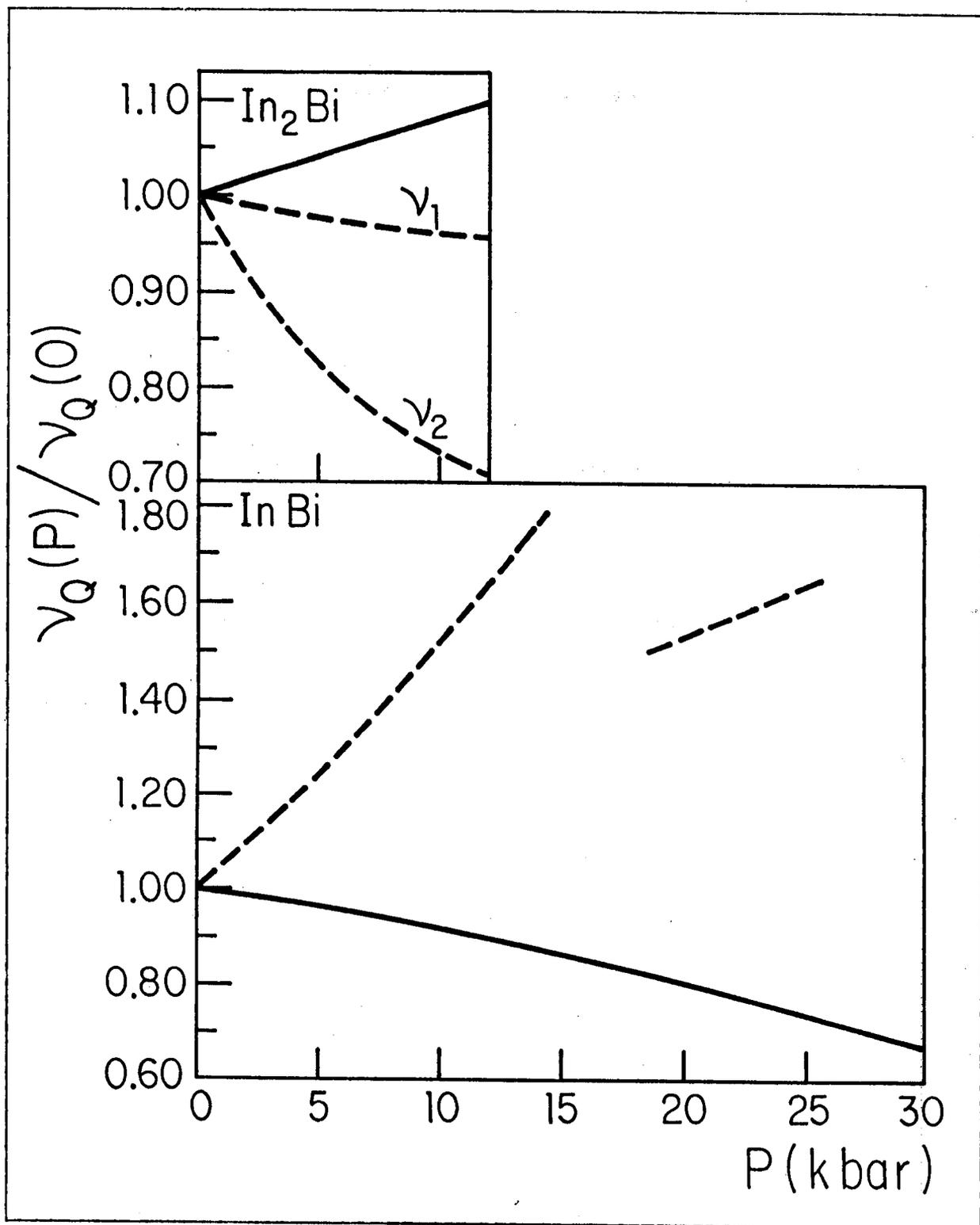


Fig. 6.2.1.1 - Comparação entre variação experimental de  $v_Q(P)/v_Q(0)$ , com a temperatura (linha contínua) e a prevista pelo modelo de cargas pontuais.

da descontinuidade é extremamente curiosa.

Tal evidência poderia significar que existem diferenças entre as amostras aqui utilizadas e as amostras nas quais foram feitas as medidas de parâmetros de rede sob pressão. O próprio autor alerta para o problema causado por impurezas na amostra, que facilmente modificam a transição de fase eletrônica anunciada por Schirber (SCH-77), a qual se atribui a anomalia na variação de  $\underline{a}$ .

Quanto ao  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ , não é possível fazer-se o cálculo preciso de rede em função da pressão por desconhecerem-se os parâmetros de rede e, principalmente, as posições atômicas das quais o GCE é extremamente dependente.

O conhecimento das constantes elásticas do composto  $\text{In}_2\text{Bi}$  permite que se aplique o modelo de cargas pontuais e a figura mostra as curvas teórica e experimental. O modelo também apresenta a variação contrária à observada experimentalmente. Devido à presença da transição de fase que sofre este composto à 20 kbar, dedica-se à secção seguinte a uma análise mais detalhada.

#### 6.2.2 - A TRANSIÇÃO DE FASE DO COMPOSTO $\text{In}_2\text{Bi}$

As duas frequências, com igual amplitude, encontradas nas medidas de CAP indicam dois sítios diferentes para os átomos sonda de  $^{111}\text{Cd}$ , populados com igual proporção e com  $\underline{si}$

metria axial. Este resultado está em concordância com a estrutura de Makarov (MAK-57) que prevê dois equipontos com 50% dos átomos de In em cada um. O fato da proporção ter sido reproduzida pelos resultados experimentais indica que não há sítios preferenciais para os átomos sonda de  $^{111}\text{Cd}$ .

A ausência de distribuição de frequências evidencia a alta ordenação do composto, resultado este não coerente com a afirmação de Boom e outros (BOO-73) que, através da interpretação de fotografias de difração raios-X, concluíram ser o composto quase completamente desordenado. A perfeita ordenação mostrada pelos resultados de CAP confirmam mais uma vez o trabalho de Makarov (MAK-57) que salienta a presença de linhas de superestrutura nos espectros de raio-X.

A magnitude das frequências à pressão e temperatura ambiente está de acordo com as medidas feitas anteriormente por Budz-Yorgensen e outros (BUD-73) e por Lis e Naumann (LIS-76).

A impossibilidade do ajuste da função  $A_{22}G_{22}(t)$  utilizando duas frequências em cerca de 17 kbar indica uma transformação de fase na amostra e, em 20 kbar, esta mudança fica bem caracterizada através da presença de uma só frequência, diferente das anteriores, obtida através de ajuste.

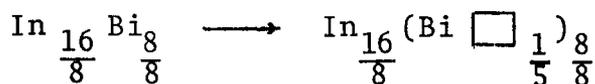
Esta mudança está relacionada à transição de fase verificada através de medidas de resistividade (BRI-56), temperatura de transição supercondutora (CLA-78), e análise de raios-X (DEG-81) em amostras metaestáveis.

Clark e Simpson (CLA-78), baseados na semelhança das temperaturas de transição supercondutora dos compostos  $\text{In}_2\text{Bi}$  e  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  a pressão de 15 kbar propuseram que a esta pressão ocorria a decomposição do  $\text{In}_2\text{Bi}$  em  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  e Índio metálico.

A comparação dos espectros de CAP obtidos com as amostras de  $\text{In}_2\text{Bi}$  a pressão acima de 20 kbar, com os das amostras de  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  a pressões equivalentes permite a identificação da fase de alta pressão do composto  $\text{In}_2\text{Bi}$  como sendo a mesma do composto  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ . No entanto, nossos resultados não indicam a presença de In metálico na fase de alta pressão. A diferença entre os espectros de alta pressão do  $\text{In}_2\text{Bi}$  e do  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  é mostrada somente através de uma distribuição de frequências e um pequeno valor de  $\eta$ , que pode ser relacionado à distribuição (BUD-75), encontrados no primeiro e ausente no segundo.

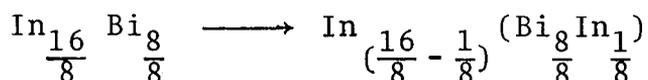
Entendemos, então, que o cristal  $\text{In}_2\text{Bi}$  se transforma em um cristal defeituoso de  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  (FRI-82). Duas hipóteses são possíveis para explicar os defeitos surgidos na transformação:

A primeira é supor que ocorram sítios de Bi vazios conforme a equação abaixo:



Teríamos então 16,7% do total de sítios de Bi do cristal vazios.

A segunda é supor que os átomos de In ocupem sítios de Bi conforme a equação abaixo:



Teríamos então 11,1% do total de sítios de Bi do cristal preenchidos por átomos de In.

A primeira hipótese é menos aceitável, pois a transição se dá em alta pressão, onde a formação de uma estrutura com vazios, isto é, menos compacta, é pouco provável. No entanto, este argumento não é definitivo pois existem compostos de vacâncias que, embora tenham uma compressibilidade muito grande, só transicionam para uma fase mais densa em pressões acima de 70 kbar (HAI-82).

A segunda hipótese tem a seu favor o fato de supor menos defeitos na rede, o que é compatível com a pequena distribuição encontrada, e de apresentar uma estrutura compacta conciliável com a alta pressão em que a fase ocorre.

Supondo verdadeira esta última hipótese, teremos 6,25% (1/16) dos átomos de In ocupando sítios de Bi na estrutura do composto  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ . O não aparecimento de uma segunda frequência pura em vez de uma distribuição é uma boa indicação de que os átomos de In estão distribuídos ao acaso nos sítios dos átomos de Bi.

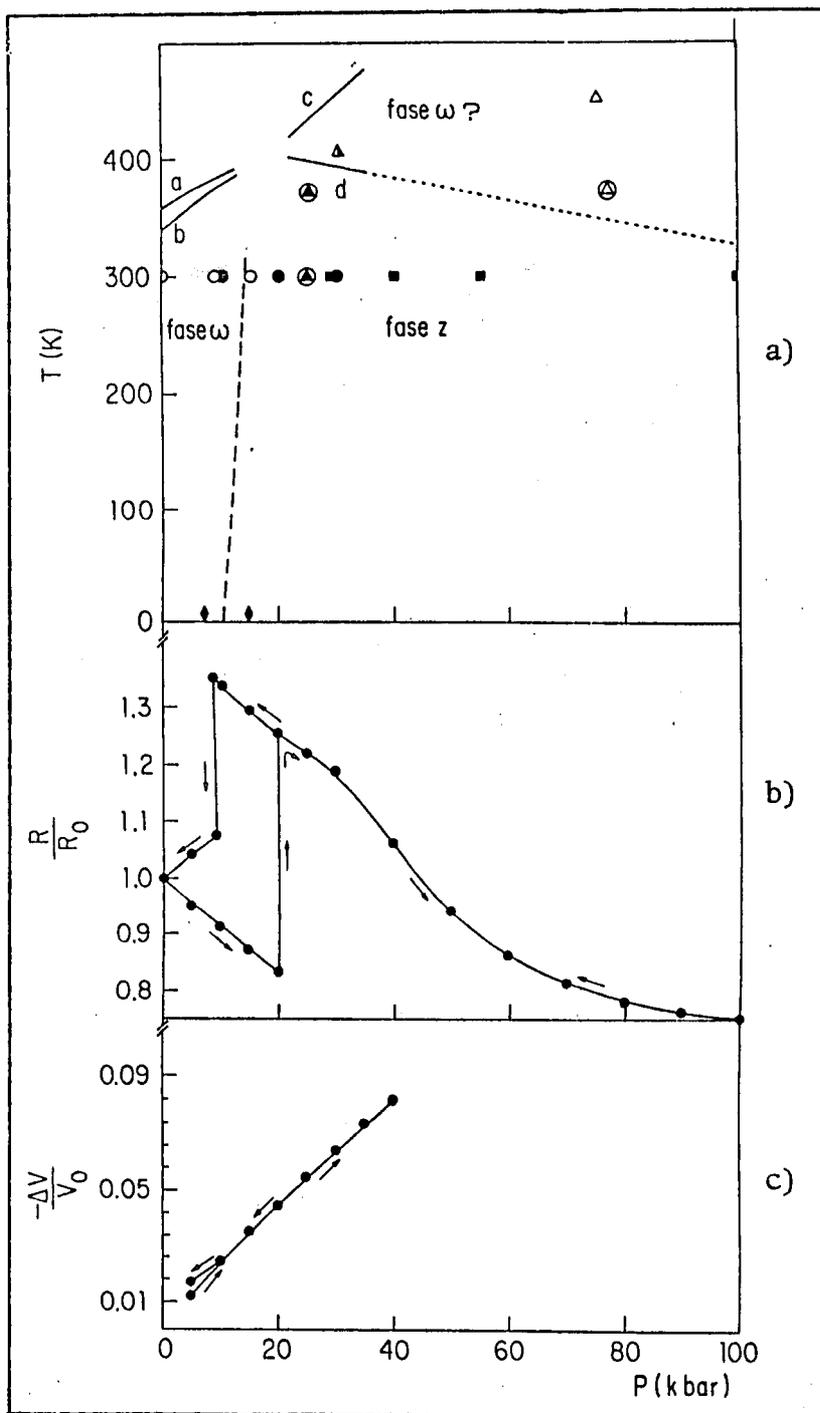
A fase de alta pressão do  $\text{In}_2\text{Bi}$ , chamada Z por Deg-

tyareva e outros (DEG-81) também foi relacionada por estes autores ao composto  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ . Entretanto é interessante lembrar que chegaram a este resultado através de medidas de raios-X, a  $-190^\circ\text{C}$  e pressão ambiente, das amostras processadas a alta pressão e temperatura e resfriadas rapidamente, sendo então liberada a pressão.

A conclusão obtida pelos autores não implica necessariamente a existência da mesma fase sob pressão e temperatura ambiente. Os resultados do presente trabalho identificam, no entanto, terminantemente, a fase de alta pressão do  $\text{In}_2\text{Bi}$ , a temperatura ambiente, como sendo o composto  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  com defeitos.

Os mesmos autores acima referidos relatam que a análise de raios-X a  $-190^\circ\text{C}$  em amostras processadas a 30 kbar e  $135^\circ\text{C}$  mostram que além da fase Z há o reaparecimento da fase de baixa pressão, relacionada ao  $\text{In}_2\text{Bi}$ , chamada  $\omega$ . Um tratamento a 75 kbar e  $180^\circ\text{C}$  mostrou somente a presença da fase  $\omega$ . Tal comportamento indica uma complicada relação entre T, P e a concentração, e para investigar estas transformações sob pressão, da Jornada (daJ-84) realizou medidas preliminares de raios-X no composto até cerca de 100 kbar a temperatura ambiente. Os resultados não mostraram evidências de nenhuma transformação no composto após 20 kbar.

Reunindo os resultados deste trabalho aos da literatura sobre a existência das fases  $\omega$  e Z, traçou-se o diagrama de fases T x P para a concentração de 33% de Bi (Fig. 6.2.2.1).



- a) Curvas a,b,c e d obtidas por análise técnica diferencial (RIC-78). Os símbolos escuros estão relacionados à fase Z. Os símbolos brancos à fase  $\omega$ . Os símbolos hachurados à fase  $\omega$ , quando a pressão diminui.
- Medidas de Correlação Angular em amostras sob pressão apresentadas neste trabalho.
- Medidas de raios-X em amostras sob pressão (daJ-84) (BLO-82)
- △ Medidas de raios-X, à pressão ambiente, em amostras submetidas à pressão e temperatura (DEG-81)
- ⊙ Medidas de resistividade, à pressão ambiente, em amostras submetidas à pressão e temperatura (DEG-81)
- ◇ Medidas de temperatura crítica de transição supercondutora (CLA-78)
- b) Medidas de resistividade em amostra sob pressão (BRI-53)
- c) Medidas de compressão volumétrica em amostras sob pressão (BRI-53)

Fig. 6.2.2.1 - Reunião dos resultados de diversos autores, obtidos através de técnicas diferentes, sobre amostras com 33% de Bi, sob pressão

O termo fase é aqui utilizado no sentido de que sua existência não está limitada a uma concentração específica, sendo que, no caso particular de pressão zero, a fase Z consiste no composto  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ .

Os diversos símbolos da figura representam diferentes autores e diferentes técnicas. Os símbolos negros se referem, segundo os respectivos autores, à fase relacionada ao composto  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  e os símbolos brancos à fase relacionada ao composto  $\text{In}_2\text{Bi}$ . A linha tracejada é uma simples hipótese para a separação entre as fases  $\omega$  e Z, tendo sido traçada levando-se em conta a histerese envolvida na transição.

O quadro que se configura com a reunião dos resultados experimentais é bastante interessante e nos leva a algumas reinterpretações que poderão auxiliar na orientação de futuras investigações sobre o assunto.

As curvas de equilíbrio a, b, c e d da figura 6.2.2.1a foram obtidas através de análise térmica diferencial (ATD) sob pressão por Richter e outros (RIC-78).

A interpretação dada pelos autores às linhas a e b está baseada na suposição de que o ponto eutético que ocorre a 22% de Bi (ver fig. 2.4.2) sofre, com a pressão, um deslocamento para a região de composição mais rica em Bi. No entanto, a identificação da fase de alta pressão do  $\text{In}_2\text{Bi}$  como sendo relativa ao  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ , indica que o efeito da pressão é deslocar os intervalos de estabilidade destas fases para regiões mais ricas em In (DEG-81). Portanto, provavelmente as linhas

a e b estejam relacionadas à reação eutética que ocorre entre  $\text{In}_2\text{Bi}$  e  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  a concentrações mais altas em In (ver fig. 2.4.3). As curvas c e d foram dadas pelos autores duas interpretações alternativas; ou se referem ao líquido e ao sólido de  $\text{In}_2\text{Bi}$  ou a uma transição sólido-sólido do composto  $\text{In}_2\text{Bi}$  a alta pressão e temperatura.

O fato da extrapolação da linha d separar duas regiões que são sugeridas pelos resultados experimentais, parece reforçar estes últimos, já que sua constituição é questionável, pois tratam-se de fases metaestáveis, ou de transições caracterizadas somente por medidas de resistividade.

A identificação definitiva da fase compreendida entre as linhas c e d como sendo a fase  $\omega$  constituir-se-ia na de terminação de um comportamento inédito, uma vez que a fase Z apresentaria duas linhas de equilíbrio, completamente diferentes, com a mesma fase  $\omega$ . O inusitado fenômeno tornaria possível a uma amostra na fase  $\omega$ , passar para a fase Z, com o aumento de pressão, e retornar à fase  $\omega$  com um subsequente aumento de pressão.

Comportamento semelhante, porém ligado à temperatura, ocorre com o ferro que, à pressão constante, passa de uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) para uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), retornando à estrutura CCC com um subsequente aumento de temperatura (HOR-70).

A não evidência da linha de equilíbrio entre as fases  $\omega$  e Z (linha tracejada) nas medidas de ATD realizadas por

Richter e outros talvez se deva à falta de resolução da medida, pois os próprios autores mencionam a impossibilidade da determinação dos pontos de convergência das linhas a e b e separação das linhas c e d.

A figura 6.2.2.1c mostra as medidas de compressão realizadas por Bridgman, onde foi detectado um pequeno salto ao retirar-se a pressão, um pouco antes de se atingir 5 kbar. Esta descontinuidade da volta indica que a transição ocorre em algum ponto com o aumento da pressão. A aparente linearidade observada é consequência da diluição da transição através de um longo intervalo de pressão, tendo a descontinuidade da ida resultado num erro distribuído nos valores observados.

A descontinuidade do volume durante a transformação evidencia uma transição de primeira ordem.

As transições estruturais podem ser classificadas em dois tipos: displacivas e reconstitutivas. Nas primeiras, a energia de ativação é muito pequena, uma vez que se dão através de pequenos movimentos relativos dos íons (no máximo 1/10 das distâncias interatômicas), ao contrário das transições do tipo reconstutivo que envolvem a destruição de uma rede e a subsequente organização de outra, exigindo para tal temperaturas que permitam uma grande difusão, sendo este processo sua característica.

As transições deste último tipo são lentas e geralmente a fase formada é muito defeituosa (GAL-80), enquanto que as transições displacivas são muito rápidas, podendo ocorrer,

em princípio, em qualquer temperatura, não sendo geradoras de defeitos devido ao movimento correlacionado dos íons.

Bridgman (BRI-53) qualifica a transição do  $\text{In}_2\text{Bi}$  de lenta, Clark e Simpson (CLA-78) a consideram muito rápida, pois não verificaram coexistência de fases, ao contrário do que foi por nós observado. Bridgman relata que mesmo após retirada a alta pressão, a resistividade não é exatamente a de antes do processo de transição. Nossas medidas, porém, não mostram evidências de defeitos gerados pela transição, após a retirada da pressão.

Como a temperatura de fusão do composto é baixa, a possibilidade de uma transição reconstrutiva é plausível à temperatura ambiente, e a não constatação de defeitos após o processo de transição pode ser indicação de que as alterações geradas pela transição foram recozidas durante a retirada da pressão.

Quanto à possibilidade da transição ser displaciva, como indicam as medidas de Clark e Simpson e a pequena variação do volume nela envolvida, não encontramos na literatura a descrição da transformação que leva a estrutura hexagonal com 6 átomos por célula unitária da fase  $\omega$  para a estrutura tetragonal com 32 átomos por célula unitária da fase  $Z$ . No trabalho de Giesen e outros (GIE-67), onde são estudadas fases metaestáveis, obtidas através de rápido resfriamento, com composição intermediária entre o  $\text{In}_2\text{Bi}$  e o  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ , observou-se uma fase de estrutura facilmente relacionável ao primeiro composto

não sendo possível, no entanto, relacioná-la com o segundo.

Nossas tentativas iniciais para descrever detalhes da transformação resultaram infrutíferas.

### 6.3 - GCE E TEMPERATURA

#### 6.3.1 - O GCE NOS COMPOSTOS $\text{In}_5\text{Bi}_3$ e $\text{Tl}_5\text{Te}_3$

A rede tetragonal do tipo  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  proposta para os dois compostos, prevê dois equipontos de diferente simetria para os átomos de In (Tl) e dois equipontos de também diferentes simetrias para os átomos de Bi (Te).

Supondo que os átomos de  $^{111}\text{In}$  ocupem posições dos átomos de Tl devido à semelhança de seu raio atômico e igual valência, a interpretação dos resultados de CAP para o composto  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  torna-se equivalente, sob o ponto de vista estrutural, a do  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ .

As medidas de CAP mostram uma só frequência com pequena distribuição e parâmetro de assimetria  $\eta=0$  para cada um dos compostos, indicando que os átomos sonda de  $^{111}\text{Cd}$  ocupam um só sítio, em desacordo com o esperado através da estrutura proposta.

Uma hipótese para conciliar os resultados experimentais com a previsão através da estrutura, seria a de que a frequência de um dos sítios é nula, e associar tal ocorrência ao

pequeno "background" que existe em todas as medidas como pode-se ver nas figuras 5.1.1.1 e 5.2.2.1. No entanto, resultados obtidos com amostra de dimensões muito pequenas, fizeram este nível baixar a zero, indicando que, nas medidas de amostras maiores o nível está associado à absorção interna da radiação gama emitida, devido principalmente aos átomos de Bi e Tl. Esta evidência descarta a hipótese inicial.

A existência de duas frequências muito próximas, que resultariam no efeito interpretado como uma distribuição, é compatível com os resultados experimentais. O ajuste obtido com esta hipótese fornece para o  $\text{In}_5\text{Bi}_3$   $\omega_1 = 30,7(6)$   $\eta_1 = 0$ ,  $\omega_2 = 34,1(1)$   $\eta_2 = 0,13(1)$  e para o  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$ ,  $\omega_1 = 147,0(7)$   $\eta_1 = 0$  e  $\omega_2 = 140,3(1)$  e  $\eta_2 = 0,02(3)$ . No entanto, a qualidade dos ajustes não melhora em relação à dos obtidos com uma só frequência.

Um cálculo de  $V_{zz}$  da rede foi feito através de uma soma de cargas pontuais coulombianas mais um fundo (VAZ-73), para verificar se os parâmetros de assimetria encontrados nos ajustes são compatíveis com a simetria proposta, a qual é refletida pelo cálculo.

Utilizando carga +3 para o In e +5 para o Bi, o cálculo fornece  $\eta_1 = 0$  e  $\eta_2 = 0,32$  para o  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  e com carga +3 para o Tl e +6 para o Te encontrou-se  $\eta_1 = 0$  e  $\eta_2 = 0,34$  para o  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$ .

A discrepância entre os valores de  $\eta$  calculados e obtidos através de ajustes é significativa mas não é suficiente para questionar a estrutura proposta tendo em vista a grande

sensibilidade do GCE em relação às posições atômicas. Além disso, uma transferência de cerca de 7% da carga dos átomos de Bi para os átomos de In e 1,7% da carga dos átomos de Tl para os átomos de Te, no cálculo de  $V_{ZZ}$ , leva os parâmetros de assimetria teóricos aos obtidos pelo reajuste com duas frequências.

Como se vê, é possível interpretar os resultados experimentais segundo o que se espera através da rede sugerida na literatura, no entanto, esta não é a conclusão natural a partir dos resultados. E, se supusermos que a estrutura proposta é correta e que existe somente um sítio para os átomos de  $^{111}\text{Cd}$  como sugerem as medidas de CAP, somos levados a concluir que o sítio de simetria axial é preferencial para os átomos de  $^{111}\text{Cd}$  em qualquer um dos compostos (MAC-83).

Uma possível explicação para este comportamento seria a ocorrência de efeitos posteriores (after effects) ao decaimento do  $^{111}\text{In}$ , uma vez que após a captura eletrônica ocorre um chuveiro de elétrons Auger que poderiam ceder, num intervalo de tempo muito pequeno, energia suficiente para o  $^{111}\text{Cd}$  se deslocar para o sítio preferencial. No entanto, este tipo de ocorrência só poderia ser entendida através de fenômenos locais de não equilíbrio, e que encontram paralelo nos efeitos que ocorrem durante o recozimento por laser (laser annealing) os quais não são bem entendidos até a presente data.

Efeitos relacionados ao átomo sonda foram recentemente relatados (JAI-83) em medidas de CAP na cascata gama-ga

ma 133-483 KeV do  $^{181}\text{Ta}$ , onde é sugerido que o recuo do núcleo devido à emissão do gama de 133 KeV excita fônons macios no intermetálico hospedeiro ( $\text{HfV}_2$ ), resultando numa distorção local da rede onde se encontra o núcleo radioativo, que perturba o estado intermediário. Esta perturbação é sentida pelo próprio núcleo que originou a perturbação.

O núcleo utilizado neste trabalho,  $^{111}\text{Cd}$ , ao emitir um raio gama de 173 KeV, possui uma energia de recuo da ordem de 140 meV. Lamentavelmente não se tem informação específica sobre os compostos em questão para saber se esta energia é suficiente para excitar fônons macios, e nem sobre sua meia vida, o que permitiria uma conclusão qualitativa do fenômeno em questão.

### 6.3.2 - O EFEITO DA TEMPERATURA NO GCE DOS COMPOSTOS DO SISTEMA In-Bi E DO COMPOSTO $\text{Tl}_5\text{Te}_3$

No intervalo de temperatura em que o GCE foi observado, os compostos  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  e  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  apresentaram essencialmente o mesmo espectro, isto é, as curvas experimentais são bem reproduzidas através da suposição de uma só frequência com pequena distribuição e  $\eta=0$ . Este comportamento diminui a possibilidade do resultado à temperatura ambiente, mostrando um só sítio para os átomos de  $^{111}\text{Cd}$ , ser acidental.

A variação linear do GCE com a temperatura apresentado pelo  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  o coloca junto aos demais compostos interme-

tálicos encontrados na literatura, cujos gradientes também apresentam uma dependência térmica linear.

Para verificar se, a exemplo dos metais puros, a variação do GCE nos compostos do sistema In-Bi não pode ser atribuída somente à variação do parâmetro de rede, foi feito um cálculo de  $V_{ZZ}$  da rede em função de T utilizando o modelo de cargas pontuais já descrito na secção anterior.

Para tal, utilizaram-se os parâmetros de rede e as posições atômicas de Kubiak (KUB-77), em várias temperaturas. Os resultados são mostrados na figura 6.3.2.1.

Frequentemente os cálculos da contribuição iônica são bastante prejudicados pela imprecisão e até mesmo ausência de parâmetros de rede e posições atômicas. No presente caso, no entanto, os cálculos foram feitos a partir de dados de raios-X de grande precisão e coerência, uma vez que obtidos pelos mesmos autores que submeteram a iguais condições todos os compostos.

Dos casos aqui estudados só se encontram na literatura cálculos para a variação da contribuição iônica com a temperatura do composto InBi, realizados por Radhakrishna-Setty e Mungarwadi (RAD-69). Nossos resultados não concordam com os anteriores nem em magnitude nem em sinal. Esta diferença não pode ser atribuída aos diferentes parâmetros de rede e posições atômicas utilizados por este autor e pelo presente trabalho, pois Budtz-Jørgensen e outros (BUD-73), com os dados de Radhakrishna-Setty e Mungarwadi para a temperatura ambiente,

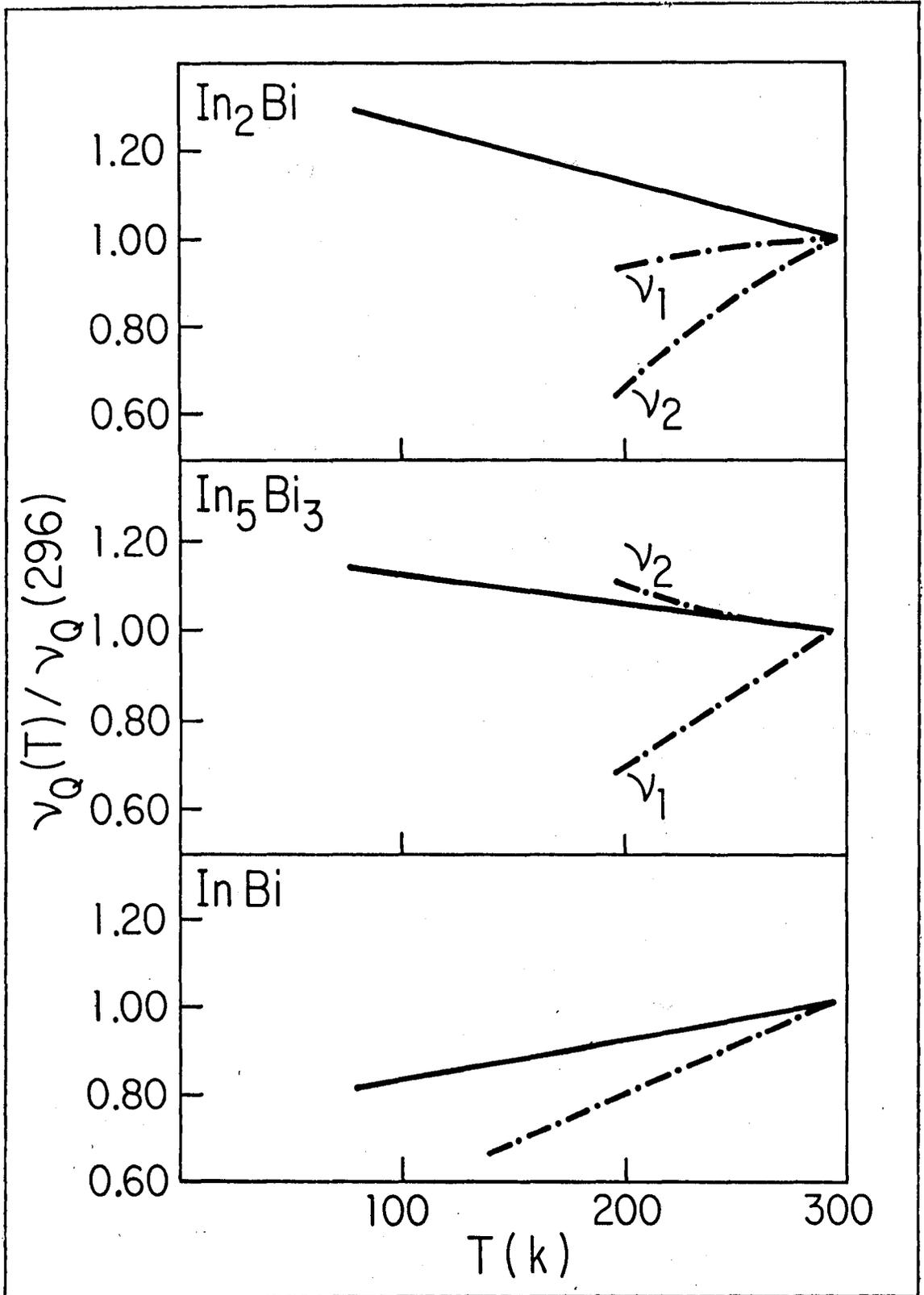


Fig. 6.3.2.1 - Comparação entre a variação experimental de  $\nu_Q(T)/\nu_Q(0)$  com a temperatura (linha cheia) e a prevista pelo modelo de cargas pontuais (linha tracejada)

obtiveram resultados com magnitude muito próxima e igual sinal aos mostrados neste trabalho, não reproduzindo os de Radakrishna-Setty e Mungurwadi.

A explicação para o desacerto dos dados anteriores se encontra, provavelmente, na convergência das somas sobre cargas pontuais, onde pode-se incorrer facilmente em erros.

É interessante ressaltar aqui que a interpretação dada por Kaplan e outros (KAP-80) a seus estudos de RNM no composto InBi leva em conta os cálculos de Radakrishna-Setty e Mungurwadi (RAD-69), que predizem um sinal negativo para a contribuição da rede. Kaplan conclui, através do sinal da anisotropia do deslocamento Knight, diretamente proporcional à contribuição dos estados eletrônicos da superfície de Fermi para o GCE, que esta última é de sinal contrário e de menor intensidade que a contribuição dos estados eletrônicos de todo o volume de Fermi. Esta conclusão fica invalidada pelos cálculos aqui apresentados.

Observando a figura 6.3.2.1 verifica-se que no caso do composto In<sub>2</sub>Bi a variação com temperatura do GCE atribuído à rede em qualquer um dos sítios, é positiva e portanto contrária à variação observada.

No caso do composto In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, dependendo do sítio ao qual se atribua a única frequência observada, poderemos ter o mesmo efeito encontrado no composto In<sub>2</sub>Bi ou teremos a contribuição iônica com variação negativa, como a variação do GCE observada.

Já no composto InBi tanto a variação observada como a calculada para a rede são positivas.

Somente no caso do InBi a variação da contribuição da rede calculada através do modelo de cargas pontuais, levando em conta a expansão térmica da mesma, descreve a variação linear observada apresentando no entanto uma inclinação maior do que a experimental.

Se a contribuição iônica calculada através de um modelo de cargas pontuais não explica a variação do GCE medido, vejamos o que nos propõe o modelo de Jena que atribui a variação do GCE aos elétrons de condução mergulhados em um potencial criado por íons vibrantes cujos modos de vibração são descritos pelo modelo de Debye. De uma certa maneira esta abordagem é extrema, pois sequer considera a expansão da rede que, como demonstram os resultados acima apresentados, não é desprezível.

O modelo de Jena prevê uma relação linear entre o GCE e a temperatura para  $T > 2,5\theta_D$ . Se aplicarmos esta prescrição para os intermetálicos em questão, levando em conta as temperaturas de Debye da tabela 2, esperaríamos o comportamento linear somente para temperaturas acima de 213 K para o  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ , 258 K para o  $\text{In}_2\text{Bi}$  e 288 K para o InBi. Abaixo destas temperaturas esperaríamos uma variação do GCE com  $T^{3/2}$ .

Uma variação do GCE com  $T$ , é também prevista pelo modelo de Jena, segundo Torgensen e Borsa (TOR-76) se a rede em questão for bidimensional, ficando a dependência com  $T^{1,5}$

para uma rede tridimensional.

No sistema In-Bi somente o composto InBi apresenta um caráter claramente bidimensional, pois trata-se de um composto de camadas com alta anisotropia, verificada através das compressibilidades (WHI-75). Contrariamente, os resultados mostram um aumento do GCE com a temperatura e não uma diminuição. Para os demais compostos, no entanto, é difícil caracterizar uma bidimensionalidade, uma vez que as medidas de compressibilidade mostram uma razoável isotropia (CHU-74) (BLO-82) (daJ-84).

Uma possível variação da temperatura de Debye com a temperatura poderia introduzir uma modificação no intervalo de dependência linear. Esta variação pode ser estimada através de

$$\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial T} = -\gamma \frac{\partial \ln V}{\partial T} \quad (\text{ZIM-60})$$

onde  $\gamma$  é a constante de Grüneisen e  $\frac{\partial \ln V}{\partial T}$  o coeficiente de expansão térmica.

Para o composto InBi esta variação pode ser calculada exatamente, pois as duas grandezas são conhecidas (WHI-75) (KUB-77).

A variação calculada deste modo para o InBi, em torno da temperatura ambiente, é da ordem de  $4 \times 10^{-3} \%$  por grau centígrado. Para os demais compostos, estimando-se em 2 a cons

tante de Grüneisen, utilizando-se os coeficientes de expansão térmica (KUB-77), a variação por grau, no mesmo intervalo de temperatura é menor do que  $30 \times 10^{-3}\%$  por grau centígrado. Como a variação de  $\Theta_D$  com a temperatura é desprezível, a abordagem de Jena não tem, portanto, sua aplicação estendida aos compostos do sistema In-Bi. Tal restrição é no entanto esperada pois as dependências com a temperatura foram previstas para metais puros com um átomo por célula unitária.

Neste caso, as vibrações são descritas por modos acústicos e não havendo modos óticos o modelo elástico de Debye, utilizado por Jena, fornece uma descrição aproximada do espectro real de fônons do cristal.

No entanto, quando o cristal é constituído por átomos de dois tipos, com massas diferentes e células unitárias complexas, com muitos átomos, é razoável supor que os átomos mais leves possam vibrar independentemente, ou que alguns átomos estejam mais ligados entre si do que ao cristal. O modelo de Debye é então inadequado e uma descrição bem mais realista pode ser obtida se a ele se acrescentar, convenientemente, o modelo de Einstein, que descreve bem os modos óticos.

Esta foi a modificação introduzida por Brunnet e outros (BRU-83) no modelo de Jena. O resultado obtido faz com que a temperatura a partir da qual se espera o comportamento linear seja também uma função da temperatura de Einstein  $\Theta_E$ , temperatura na qual os modos óticos de vibração são ativados.

Para os compostos do sistema In-Bi não se conhece os

espectros de fônons reais mas, para que o intervalo onde se encontrou experimentalmente o comportamento linear, seja previsto pelo modelo modificado, (BRU-83), deveriam existir modos óticos em temperaturas inferiores às respectivas temperaturas de Debye.

A presença de fônons óticos em baixas energias não é usualmente encontrada em cristais onde os espectros são conhecidos — por exemplo (KUS-80a), (KUS-80b), (RAM-82) e (SHA-81). Um espectro típico mostra um máximo atribuído e, com o aumento da frequência, um máximo agudo, correspondentes aos modos acústicos e óticos respectivamente.

O composto  $\beta$ -AgI, com estrutura hexagonal e quatro átomos por célula unitária é, no entanto, um exemplo cujo espectro de fônons apresenta os dois máximos usuais acrescidos de um máximo agudo na região de mais baixa frequência, relativo a modos óticos de baixa energia (BRU-82).

A variação do GCE com  $T^{3/2}$  encontrada no composto  $Tl_5Te_3$  o coloca junto aos metais sp e tem, portanto, seu comportamento descrito pelo modelo de Jena.

Como o composto é isoestrutural ao  $In_5Bi_3$ , espera-se que os motivos que levam à introdução de fônons óticos no modelo de Jena também estejam presentes. Para conciliar este fato com a dependência encontrada seria necessário esperar um valor maior para a temperatura de Einstein neste composto.

Neste caso é interessante lembrar que o  $Tl_5Te_3$  pos-

sui uma temperatura de fusão cerca de 350 K superior à do  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ .

#### 6.4 - GCE E AS CONTRIBUIÇÕES VOLUMÉTRICA E PURAMENTE TÉRMICA

As medidas do GCE como função da temperatura para o composto  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  e a determinação da variação do GCE em função da pressão para este mesmo composto e os demais do sistema In-Bi, apresentados neste trabalho, junto aos dados encontrados na literatura permitem que sejam feitas estimativas das contribuições volumétrica e puramente térmica através das equações 3.19a e b.

A tabela 6.1 mostra os valores das derivadas logarítmicas definidas por

$$\frac{\partial \ln y}{\partial X} = \frac{1}{y_0} \left. \frac{\partial y}{\partial X} \right|_{y_0}$$

O uso de derivadas logarítmicas faz com que o sinal desconhecido do GCE medido não tenha influência no cálculo. Além disso, todos os fatores multiplicativos necessários para obtenção do GCE a partir das frequências medidas nas experiências de Correlação Angular tornam-se irrelevantes.

Analisando a tabela 6.1 verifica-se que os três compostos têm compressibilidades volumétricas da mesma ordem de grandeza, porém a anisotropia na compressão é alta para o InBi,

TABELA 6.1 - ESTIMATIVAS DAS CONTRIBUIÇÕES VOLUMÉTRICA E PURAMENTE TÉRMICA, COM O VALOR DAS DERIVADAS UTILIZADAS PARA SUA OBTENÇÃO

COMPOSTO	$(\frac{\partial \ln q}{\partial T})_P \times 10^{-4}$ (K <sup>-1</sup> )	$(\frac{\partial \ln V}{\partial T})_P \times 10^{-5}$ (K <sup>-1</sup> )	$(\frac{\partial \ln c/a}{\partial T})_P \times 10^{-4}$ (K <sup>-1</sup> )	$(\frac{\partial \ln q}{\partial P})_T \times 10^{-4}$ (kbar) <sup>-1</sup>	$(\frac{\partial \ln V}{\partial P})_T \times 10^{-3}$ (kbar) <sup>-1</sup>	$(\frac{\partial \ln c/a}{\partial P})_T \times 10^{-3}$ (kbar) <sup>-1</sup>	$\alpha$	$\Delta$
InBi	+ 8, (1) <sub>1</sub>	+ 6, (2) <sub>2</sub>	-1,07 (7) <sub>2</sub>	-1,3 (1)	-2,44 (1) <sub>4</sub>	-1,58 (2) <sub>4</sub>	-	-
In <sub>2</sub> Bi	-13,6 (4) <sub>1</sub>	+ 11, (2) <sub>2</sub>	+0,19 (8) <sub>2</sub>	+73 (2)	-2,60 (3) <sub>5</sub>	-0,2 (1) <sub>5</sub>	-2,8 (1,5)	+0,3 (3)
In <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	- 6,9 (2)	+ 19,5 (2) <sub>2</sub>	-0,04 (6) <sub>2</sub>	+ 84 (5)	-2,5 (2) <sub>3</sub>	-0,13 (3) <sub>3</sub>	-3,4 (1.1)	+0,9 (3)

<sup>1</sup> (LIS-76)

<sup>2</sup> (KUB-77)

<sup>3</sup> (BLO-82, daJ-84) - Dados obtidos através da fase de alta pressão do In<sub>2</sub>Bi, extrapolados para a pressão ambiente.

<sup>4</sup> (JOR-80)

<sup>5</sup> (CHU-74)

o que o separa dos demais compostos.

Para o cálculo de  $\alpha = \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln V}\right)_{c/a, T}$  através da equação 3.19a é necessário conhecer-se  $\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln c/a}\right)_{V, T}$  que, em cristais hcp e tcp é estimada supondo  $q \propto c/a - (c/a)_0$  onde  $(c/a)_0$  é o valor ideal para o empacotamento máximo, sendo igual a 1.633 para os cristais hcp e 1 para os tcp (BUT-79). Esta prescrição não é válida para os compostos do sistema In-Bi pois suas estruturas não se enquadram nas acima descritas.

No entanto, para o caso do  $\text{In}_2\text{Bi}$  e do  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ , mesmo desconhecendo-se este valor pode-se estimar  $\alpha$  devido à pequena anisotropia na compressão apresentada por estes compostos.

Atribuindo uma incerteza de + ou -20 (daJ-79b) para  $\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln c/a}\right)_{V, T}$ , obtêm-se para  $\alpha$  os valores da tabela 6.2.

A estimativa de  $\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln c/a}\right)_{V, T}$  através das cargas pontuais, feitas para o  $\text{In}_2\text{Bi}$  e para o  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  fornece valores diferentes para cada um dos dois sítios que cada composto apresenta. Estes valores utilizados para o cálculo de  $\alpha$  resultam em uma ainda maior dependência volumétrica do que a apresentada na tabela 6.1. Esta estimativa não foi utilizada para a obtenção de  $\alpha$  do  $\text{In}_2\text{Bi}$  e do  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  devido à dificuldade de identificação dos GCE medidos com os GCE calculados através do modelo de cargas pontuais.

Na obtenção de  $\alpha$  através da equação 3.19a nenhuma suposição é feita em relação à contribuição da rede para o GCE. O resultado refere-se portanto ao GCE como um todo. Sabe

-se porém que qualquer desvio de  $\alpha = -1$  deve-se à contribuição de cargas que, ao contrário dos íons da rede, não acompanham em escala a redução congruente do volume. A estimativa é portanto uma maneira indireta de verificar as variações do GCE devido aos elétrons de condução quando o volume se contrai isotropicamente.

No caso de sistemas onde o GCE é principalmente devido aos elétrons de condução a determinação indireta de  $\alpha$  devido somente aos elétrons da condução,  $\alpha_{ele}$ , é uma boa aproximação, devido ao pequeno valor de  $q_{rede}$ .

Para o cálculo direto de  $\alpha_{ele}$  deve conhecer  $q_{rede}$  o que implica em introduzir na estimativa todas as incertezas da determinação desta contribuição.

Para o caso do InBi, a grande anisotropia impede que se faça a estimativa indireta devido ao desconhecimento de  $(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln c/a})_{V,T}$ .

A sistemática de Butz incluía até a presente data metais sp, metais de transição e terras raras. Os resultados de  $\alpha$  deste trabalho fazem com que nela se incluam os compostos  $In_2Bi$  e  $In_5Bi_3$ , estendendo sua abrangência sobre os intermetálicos sp. Tal ocorrência reforça a possibilidade de que um mecanismo comum, independente da configuração eletrônica, da estrutura cristalina e da pureza, seja responsável pela forte dependência volumétrica do GCE.

A contribuição puramente térmica pode ser calculada

através da equação 3.19b e do valor de  $\alpha$  obtido da equação 3.19a. Os resultados estão na tabela 6.1, onde  $\Delta$  é definido por:

$$\Delta = \frac{\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{c/a,V}}{\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_P}$$

A equação 3.19b é composta por três termos, sendo os dois primeiros relativos à variação de volume e de sua anisotropia, relacionados, portanto, a efeitos não harmônicos.

Quando estes efeitos são desprezíveis, isto é, a aproximação harmônica é boa,  $\Delta=0$ , o que significa que a variação do GCE com a temperatura se deve a efeitos puramente térmicos.

Os resultados aqui obtidos mostram que os efeitos não harmônicos são importantes para os compostos estudados, constituindo-se na maior contribuição para  $\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_P$  do  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  (95%), e representando cerca de 30% no caso do  $\text{In}_2\text{Bi}$ .

Este resultado questiona a aplicabilidade do modelo de Jena modificado à variação experimental do GCE com a temperatura nos compostos  $\text{In}_2\text{Bi}$  e  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ , pois nele não são levados em conta os efeitos não harmônicos (dilatação) sendo a variação atribuída somente a efeitos puramente térmicos.

## 6.5 - GCE SINAL E MAGNITUDE

A análise usual da magnitude do GCE separa-a, convenientemente, em duas contribuições:

$$q = q_{\text{iônico}} + q_{\text{eletrônico}} \text{ como foi visto na secção 3.}$$

A determinação de  $q_{\text{ion}}$ , através da soma das contribuições individuais de todos os átomos da rede, usando-se um modelo de carga pontual mais um fundo uniforme, permite que se faça uma estimativa de  $q_{\text{ele}}$ . Este termo por sua vez, dificilmente pode ser determinado teoricamente devido ao desconhecimento da função de onda dos elétrons de condução em todo o volume de Fermi.

Embora não passível de confronto teórico a estimativa do  $q_{\text{ele}}$  permite a determinação da contribuição dominante e da correlação entre as duas contribuições, desde que se conheça o sinal do GCE medido.

No presente caso a estimativa fica limitada pelo desconhecimento do sinal do GCE, o qual não é revelado pela técnica de Correlação Angular.

A tabela 6.2 mostra os valores de  $q_{\text{iônico}}$  calculados através da soma de cargas pontuais e as respectivas contribuições eletrônicas considerando-se as duas possibilidades para o sinal do GCE medido. No caso dos compostos  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  e  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  cujos resultados experimentais apresentam somente um valor para o GCE, e o cálculo de rede mostra duas contribui-

TABELA 6.2 - VALORES DE  $q_{ion}$  E AS RESPECTIVAS CONTRIBUIÇÕES ELETRÔNICAS,  $q_{ele}$ , CONSIDERANDO-SE AS DUAS POSSIBILIDADES PARA O SINAL DO GCE MEDIDO,  $q_{med}$

COMPOSTO	$\nu_Q$ (MHz)	$q_{med}$ (V/cm <sup>2</sup> x 10 <sup>17</sup> )	$q_{ion}$ (V/cm <sup>2</sup> x 10 <sup>17</sup> )	$q_{ele} =$		$K = \left  \frac{q_{ele}}{q_{ion}} \right $	
				$-q_{med}-q_{ion}$	$+q_{med}-q_{ion}$		
InBi	$\pm 10,43$	$\pm 0,560$	+ 0,707	- 1,27	- 0,147	1,79	0,21
In <sub>2</sub> Bi	$\pm 40,0$	$\pm 2,15$	- 0,336	- 1,81	+ 2,49	5,4	7,4
	$\pm 9,5$	$\pm 0,50$	- 0,448	- 1,70	+ 2,60	3,8	5,8
In <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	$\pm 33,2$	$\pm 1,78$	-0,33 (n=0)	- 1,45	+ 2,11	4,4	6,4
			+1,29 (n=0,3)	- 3,07	+ 0,49	2,4	0,4
Tl <sub>5</sub> Te <sub>3</sub>	$\pm 141,3$	$\pm 7,59$	+2,69 (n=0)	-10,28	+ 4,9	3,8	1,8
			+1,29 (n=0,34)	- 8,88	+ 6,3	6,9	4,9

ções diferentes, associou-se o valor experimental a cada um dos valores calculados. No caso do  $\text{In}_2\text{Bi}$  não se analisou o valor mais baixo do GCE medido, associando-se o valor alto às duas contribuições obtidas através do cálculo de rede.

Se supusermos que  $q_{\text{ele}}$  tem sinal contrário a  $q_{\text{ion}}$ , como sugere a prescrição de Raghavan, encontraremos valores de  $K$  entre 2,8 e 7,4 e não um valor fixo de  $K=3$  como na correlação de Raghavan, recaindo os pontos que correlacionam as duas contribuições nos quadrantes 2 e 4 do gráfico de Raghavan.

Se, caso contrário, supusermos ambas as contribuições de igual sinal, teremos os compostos  $\text{In}_2\text{Bi}$  e  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  no terceiro quadrante do gráfico de Raghavan, o composto  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  no primeiro, ficando o composto  $\text{InBi}$  eliminado desta hipótese por ser  $q_{\text{medido}}$  menor do que  $q_{\text{ion}}$ .

Neste caso os compostos  $\text{In}_2\text{Bi}$  e  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  comportam-se como os metais hospedeiros dos grupos 3a, 5a e 6a que tem ambas as contribuições negativas. O composto  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  torna-se exceção no quadrante 1 até agora só ocupado por metais hospedeiros dos grupos 3b e 4b.

Desta análise, conclui-se que, independento da relação entre os sinais das duas contribuições, a contribuição eletrônica é sempre majoritária, excetuando o caso do  $\text{InBi}$  quando se supõe  $q_{\text{medido}}$  positivo e do  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  quando se relaciona  $q_{\text{medido}}$  ao  $q_{\text{ion}}$  do sítio  $n \neq 0$  e considera-se sinais iguais para ambas as contribuições.

Desde o trabalho de Watson e outros (WAT-65) discute-se a importância da contribuição dos elétrons próximos à superfície de Fermi, para o GCE. E, segundo estes autores, esta contribuição é majoritária e proporcional à densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi  $\eta(E_F)$ . No caso de metais sp, no entanto,  $\eta(E_F)$  não é pronunciado e espera-se que esta contribuição não seja preponderante. Já para metais de transição Forker e Krusch (FOR-80) (KRU-80), em medidas de interação quadrupolar em metais de transição hexagonais, utilizando impurezas também de transição como núcleo sonda encontraram um valor excepcionalmente alto para o GCE ( $K=15-50$ ). Os resultados sugerem que a densidade de estados no nível de Fermi do hospedeiro e a estrutura eletrônica da impureza sejam os fatores determinantes do GCE.

Para os compostos aqui estudados é possível calcular  $\eta(E_F)$ , com exceção do InBi, a partir de dados experimentais. Para o  $In_2Bi$  e  $In_5Bi_3$  conhece-se o coeficiente de calor específico eletrônico  $\gamma$  através de medidas do campo crítico  $H_c(0) = 2,42\gamma^{1/2}T_c$  (MOR-81b). Para o  $Tl_5Te_3$ , através de medidas de calor específico. A relação entre  $\gamma$  e  $\eta(E_F)$  é dada por

$$\eta(E_F) = \frac{\gamma}{\frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 (1+\lambda)} = \frac{0,212 \gamma}{1+\lambda} (\text{eVatm})^{-1} \quad (\text{MCM-68})$$

$$\gamma \text{ em mJ/K}^2 \text{ mol}$$

onde  $K_B$  é a constante de Boltzman e  $\lambda$  é o parâmetro de acoplamento elétron-fônon.

A tabela 6.3 mostra os valores de  $\gamma$ ,  $\lambda$ ,  $\eta(E_F)$  e  $q_{ele}$ ,

TABELA 6.3 - VALORES DE  $\gamma$ ,  $\lambda$ ,  $q_{ele}$  e  $\eta(E_F)$

COMPOSTO	$\gamma$ (m J/mol k <sup>2</sup> )	$\lambda$	$q_{ele}$	$\eta(E_F)$ (eVatm) <sup>-1</sup>
In <sub>2</sub> Bi	1,76 <sup>1</sup>	0,8	+ 2,49 + 2,60	0,21
In <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	4,69 <sup>2</sup>	0,9	+ 2,11 + 3,07	0,52
Tl <sub>5</sub> Te <sub>3</sub>	23,86 <sup>3</sup>	0,8	- 10,28 - 8,88	2,81

<sup>1</sup>  
(MOR-81)

<sup>2</sup>  
(MOR-81)

<sup>3</sup>  
(HAE-73)

na temperatura ambiente, para cada um dos compostos, tomado supondo-se sinais contrários entre  $q_{ele}$  e  $q_{ion}$ .

Verifica-se que para os intermetálicos s-p aqui estudados  $\eta(E_F)$  é maior do que para os metais sp constituintes, comparando-se às densidades encontradas em metais de transição, sendo bastante alta para o  $Tl_5Te_3$ , o que coincide com o alto GCE encontrado para este composto.

Kolk (KOL-76) analisando a contribuição puramente eletrônica para o GCE separa-a em duas partes: uma relativa à densidade de estados eletrônicos na superfície de Fermi e outra relacionada a estados em todo o volume de Fermi. Quando  $\eta(E_F)$  é pequeno a primeira contribuição é desprezível (para metais sp) frente a segunda e teremos o GCE independente desta contribuição, e variando com a temperatura segundo o modelo de Jena. No entanto, quando ambas contribuições estão presentes espera-se comportamento complicado com a temperatura pois esta pode induzir uma repopulação nos estados da superfície, o que mudaria o GCE no sítio nuclear.

No presente caso, embora os valores de  $\eta(E_F)$  estejam comparados a valores de  $q_{ele}$  relativos à temperatura ambiente e não à temperatura de 0 K não se pode descartar a possibilidade de uma correlação entre eles. Além disso, a contribuição eletrônica é mais alta do que a esperada pela correlação de Raghavan.

No entanto se esta correlação existir teríamos que admitir que, embora  $\eta(E_F)$  seja menor para o  $In_2Bi$  e  $In_5Bi_3$ , a

repopulação induzida pela temperatura nos estados do nível de Fermi é mais relevante para estes compostos do que para o  $Tl_5Te_3$ , uma vez que para este último a variação do GCE com  $T^{3/2}$  é explicada pelo modelo de Jena enquanto que o comportamento linear dos primeiros dever-se-ia à influência da repopulação sobreposta aos efeitos das vibrações da rede nos elétrons de condução.

Quanto à estrutura eletrônica da sonda não se espera que influencie o GCE medido, pois os elétrons d do  $^{111}Cd$  formam uma camada fechada fazendo, provavelmente, parte do caroço e portanto não formando bandas (DAS-75).

## 7 - CONCLUSÕES

A utilização da técnica de Correlação Angular Perturbada, aliada à técnica de Alta Pressão e à variação de temperatura, possibilitou a medida do GCE, como função da pressão, nas fases de equilíbrio do sistema In-Bi e, como função da temperatura, para os compostos  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  e  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$ . Os resultados aqui apresentados determinaram novas propriedades como também esclareceram algumas questões indefinidas encontradas na literatura.

Para tanto, a técnica de Correlação Angular foi utilizada de maneira tradicional em estado sólido, isto é, na determinação da interação hiperfina, quadrupolar, no presente caso. Além disso, o desenvolvimento do trabalho permitiu verificar que a técnica possibilita a investigação de outras propriedades que podem ser observadas através de variações no espectro de Correlação Angular, ficando desta maneira ampliada sua aplicabilidade.

A variação do GCE com a temperatura mostrou-se linear com T para o composto  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  e proporcional a  $T^{3/2}$  para o composto  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$ . O comportamento deste último, semelhante

ao encontrado em metais puros, torna-o exceção entre os compostos intermetálicos, já que os estudados até a presente data mostram uma dependência linear.

O modelo de cargas pontuais mais um fundo uniforme aplicado aos compostos do sistema In-Bi prevê um comportamento contrário ao encontrado experimentalmente com a variação da temperatura para o  $\text{In}_2\text{Bi}$ , e para o  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ , se considerarmos o único GCE medido associado ao sítio de  $\eta \neq 0$ . Se considerarmos a relação com o sítio de  $\eta = 0$ , o modelo prevê uma variação maior do que a encontrada experimentalmente. Já para o composto InBi o modelo é razoável e o aumento linear do GCE com a temperatura é previsto, apresentando porém uma inclinação mais pronunciada do que a observada experimentalmente.

O modelo de Jena falha na descrição da variação linear com T do GCE do  $\text{In}_2\text{Bi}$  e do  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ . A introdução de fônons óticos no modelo seria capaz de descrever este comportamento desde que estes sejam excitados a temperaturas inferiores às respectivas temperaturas de Debye. O fato do  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  isoestrutural ao  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  não apresentar este comportamento pode estar relacionado à sua alta temperatura de fusão (a mais alta entre todos intermetálicos onde o GCE em função da temperatura foi estudado) o que poderia estar relacionado com a inexistência de fônons óticos a baixas temperaturas.

O estudo do GCE em função da pressão revelou que este aumenta para os compostos  $\text{In}_2\text{Bi}$  e  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  e diminui para o InBi, com o aumento da pressão.

O modelo de cargas pontuais aplicado ao  $\text{In}_2\text{Bi}$  e ao  $\text{InBi}$  prevê comportamentos sob pressão contrários aos observados experimentalmente, sendo especialmente inadequado para o  $\text{InBi}$  onde uma descontinuidade do GCE é prevista e não observada.

O cálculo de  $\alpha$  através das medidas de pressão coloca os compostos  $\text{In}_2\text{Bi}$  e  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  junto aos demais sistemas da sistemática de Butz, já que nestes compostos o GCE apresenta uma dependência volumétrica maior do que a esperada através da compressão congruente da rede.

A determinação de  $\alpha$  permitiu que as contribuições puramente térmicas para o GCE fossem estimadas. Os resultados mostraram que, a exemplo de metais puros (daJ-79a), as contribuições não harmônicas são importantes para o  $\text{In}_2\text{Bi}$  (30%) e determinantes para o  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  (95%). Tal verificação torna difícil aceitar a possibilidade de que o modelo de Jena modificado venha explicar um eventual comportamento linear em T para o GCE em intermetálicos se uma vez que neste modelo as contribuições não harmônicas não são consideradas.

Quanto à magnitude e sinal do GCE, a aplicação da prescrição de Raghavan resulta em valores de K maiores do que 3 para os compostos  $\text{In}_2\text{Bi}$ ,  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  e  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  e a comparação das densidades de estados eletrônicos no nível de Fermi com as respectivas contribuições eletrônicas mostram uma possível correlação entre estas duas grandezas.

O que foi referido até agora relaciona-se ao uso

convencional da técnica de Correlação Angular. Trataremos a seguir da determinação indireta de propriedades físicas através do GCE.

O emprego da TCAP determinou inequivocamente o ordenamento das fases  $\text{In}_2\text{Bi}$  e  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ .

A técnica também se mostra eficiente para o mapeamento de diagramas de fases, tendo permitido a constatação da formação peritética do  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ .

Mas a utilização mais poderosa da técnica consistiu na determinação e caracterização de transições de fase induzidas por pressão.

A identificação da fase de alta pressão do  $\text{In}_2\text{Bi}$  como sendo relativa à fase do  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  necessitava de medidas feitas no composto com pressão aplicada, uma vez que os dados da literatura sugeriam este resultado a partir da análise em fases metaestáveis. As medidas de CAP revelaram nitidamente esta transição, permitindo a identificação das fases. As medidas de difratometria raios-X com pressão, realizadas por da Jornada comprovam a capacidade do método para este tipo de averiguação.

A investigação da existência de fases semelhantes a do  $\text{In}_2\text{Bi}$  e  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  obtidas em alta pressão e temperatura no sistema In-Sb, que à temperatura ambiente só possui o composto InSb como fase estável, se apresenta bastante apropriada para o uso de TCAP. Estas fases foram sugeridas também através de

medidas em fases metaestáveis por Degtyareva e outros (DEG-81), que propõe o uso de pressão para a obtenção de um diagrama de fases semelhante ao do sistema In-Bi, uma vez que no sistema In-Sb, o Bi foi substituído por um elemento do mesmo grupo da tabela periódica, porém de tamanho menor.

Medidas preliminares em amostras com 30% de Sb (FRI-84) mostraram a existência de uma fase de alta pressão não identificável com a fase de alta pressão do composto InSb (GAL-80), e provavelmente relacionada com a fase do composto  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  (DEG-81).

A não identificação do mecanismo que leva a fase do  $\text{In}_2\text{Bi}$  à fase do  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  a 20 kbar, sugere que a mesma investigação seja feita em compostos com estruturas semelhantes. Particularmente interessantes são os compostos  $\text{TR}_2\text{In}$  e  $\text{TR}_5\text{In}_3$  (TR: terra rara - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y) (DEL-81), (GAM-79) onde não existem medidas de pressão. Os primeiros são isoestruturais ao  $\text{In}_2\text{Bi}$  e os demais possuem uma estrutura tetragonal, do tipo  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , diferente do composto  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  porém facilmente relacionada com a estrutura do  $\text{In}_2\text{Bi}$  (PAL-68), (FRA-74).

A incerteza da identificação da única frequência medida nos compostos  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  e  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  quando dois sítios diferentes são esperados a partir da estrutura proposta, requer maior investigação. Para tanto, medidas de NQR nos compostos seriam recomendáveis, uma vez que os prováveis efeitos da captura eletrônica do átomo sonda não estariam presentes.

Além disso, medidas de TCAP em outros intermetálicos isoestruturais poderiam acrescentar informações e o composto antiferromagnético  $\text{Ga}_5\text{Gd}_3$  (BUS-76) parece apropriado, pois o  $^{111}\text{Cd}$  é incorporável e o acréscimo da interação magnética pode apresentar efeitos interessantes.

Ainda para entender este fato, a medida de Correlação Angular nos compostos  $\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$ , do mesmo tipo estrutural do  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  (BAB-79), pode ser esclarecedora. Além do mais, a introdução de Sn permite medidas de Efeito Mössbauer. A semelhança do composto acima referido foi feita uma tentativa de obtenção de  $\text{In}_4\text{SnBi}_3$ . Os dados de raios-X parecem indicar sua existência e confirmam sua semelhança ao  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ . Medidas de Correlação Angular e Efeito Mössbauer neste composto podem ser definitivas na identificação do sítio ocupado pelo  $^{111}\text{Cd}$ .

Quanto à investigação do GCE em intermetálicos sp, apresentam-se os sistemas Tl-Te e In-Te como candidatos possíveis. O principal problema com as fases de equilíbrio nestes casos reside em que são, geralmente, semicondutores o que prejudica a investigação. No entanto, os compostos  $\text{Tl}_2\text{Te}$  e  $\text{TlTe}$  parecem ser condutores e o composto  $\text{InTe}$  sofre uma transição semicondutor-metal em alta pressão, que permanece estável à posterior pressão e temperatura ambientes.

Com o levantamento bibliográfico deste trabalho sobre os compostos do sistema In-Bi e Tl-Te tenta-se criar condições para que os dados encontrados na literatura sejam rela

cionados entre si, permitindo um maior entendimento das propriedades destes sistemas.

A observação do conjunto de dados permite determinar certas áreas onde as lacunas existentes, se preenchidas, possibilitariam um avanço no entendimento teórico do GCE.

A medida do espectro de fônons através de difração de neutrons permitiria verificar a aplicabilidade do modelo de Jena modificado.

A medida de suscetibilidade magnética em função da temperatura, determinando a variação de  $\eta(E_F)$  com T, permitiria a verificação de sua possível influência no GCE.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKG-73 - AKGÖZ, Y.C.; FARLEY, J.M.; SAUNDERS, G.A. The elastic behaviour of InBi single crystals. Journal of the Physics and Chemistry Solids, Oxford, 34:141-9, 1973.
- AMA-84 - AMARAL, L.; BEHAR, M.; MACIEL, A.; SAITOVICH, H. Anomalous temperature behaviour of the Electric Field. Gradients in an InSe semiconductor compound, Amsterdam, Physics Letters, 102 A(1,2):45-8, April, 1984.
- AND-76 - ANDERSON, R. & CHUNG, D.Y. De Haas-van Alphen oscillations in In<sub>2</sub>Bi. Bulletin of the American Physical Society, New York, 21:391, 1976.
- ASA-77 - ASADOV, M.M.; BABANLY, M.B.; KULIEV, A.A. Phase equilibria in the system Tl-Te. Inorganic Materials, New York, 13(8): 1137-40, Aug. 1977.
- ASH-76 - ASHCROFT, N.W. & MERMIN, N.D. Solid State Physics; Philadelphia, Holt, Rinehart and Winston, 1976. 826p.
- BAB-79 - BABANLY, M.B.; ALI, A.G.; KULIEV, A.A. The system Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub> - Tl<sub>4</sub>SnTe<sub>3</sub> - Tl<sub>4</sub>PbTe<sub>3</sub>. Inorganic Materials, New York, 15(7): 1011-2, July, 1979.
- BAR-82 - BARFUB, H.; BÖHNLEIN, G.; HOHENSTEIN, H.; KREISCHE, W.; NIEDRIG, H.; APPEL, H.; HEIDINGER, R.; RAUDIES, J.; THEN, G.; THIES,

- W. - G. Temperature dependence of the electric field gradient in CdSe and HfO<sub>2</sub>. Zeitschrift für Physik B, Heidelberg, 47: 99-102, 1982.
- BAR-83 - BARFUB, H.; BÖHNLEIN, G.; GUBITZ, F.; KREISCHE, W.; RÖSELER, B. Electric quadrupole interaction of <sup>111</sup>Cd in the system Sb<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (M=Ag,Cd,In,Sn), Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Hyperfine Interactions, Basel, 15/16:815-20, Dec. 1983.
- BAR-79 - BARTSCH, W.; LAMP, B.; LEITZ, W.; MAHNKE, H. - E.; SEMMLER, W.; SIELEMANN, R.; WICHERT, Th. Temperature dependence of the quadrupole interaction of <sup>67</sup>Ge and <sup>67</sup>Zn in s-p metals. Zeitschrift für Physik B, Heidelberg, 32:301-6, 1979.
- BAS-81 - BASTOW, T.J.; CAMPBELL, I.D.; WHITFIELD, H.J. A <sup>69</sup>Ga, <sup>115</sup>In NQR study of polytypes of GaS, GaSe and InSe. Solid State Communications, Elmsford, 39:307-11, 1981.
- BEC-63 - BECK, A.; JAN, J. - P.; PEARSON, W.B.; TEMPLETON, I.M. Experimental determination of Fermi surfaces and extension to metallic compounds and alloys. Philosophical Magazine, London, 8:351-3, 1963.
- BHA-70 - BHAN, S. & SCHUBERT, K. Kristallstruktur von Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub> und Tl<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Journal of the Less-Common Metals, Lausanne, 20 (3):229-35, 1970.
- BIN-56 - BINNIE, W.P. The structural crystallography of indium bismuthide. Acta Crystallographica, Kobenhavn, 9:686-7, 1956.
- BLO-82 - BLOCK, S.; Carta, da JORNADA, J.A.H.; Washington, 19 Fev, 1982, Medidas de difratometria de Raios-X, em amostra de In<sub>2</sub>Bi submetida à pressão de até 40 kbar, utilizando célula de diamante.
- BOD-78 - BODENSTEDT, E. & PERSCHEID, B. A naive model for the EFG in hcp metals and numerical results for zinc. Hyperfine Interactions,

Amsterdam, 5:291-310, 1978.

- BOD-83 - BODENSTEDT, E. Concluding remarks. Hyperfine Interactions, Basel, 15/16:1061-8, Dec. 1983.
- BOO-73 - BOOM, R.; VENDEL, P.C.M.; De BOER, F.R. Thermodynamic properties of compounds in the indium-bismuth system. Acta Metallurgica, Elmsford, 21:807-12, June, 1973.
- BRA-69 - BRADLEY, C.C. High pressure methods in solid state research. New York, Plenum, 1969. 176p.
- BRI-53 - BRIDGMAN, P.W. Effects of pressure on binary alloys. In: experimental papers. Cambridge, Harvard University Press, 1953. p.4468-96.
- BRÜ-82 - BRÜESCH, P. Phonons; theory and experiments I. Berlin, Springer-Verlag, 1982. 261p. (Springer series in solid-state sciences, 34)
- BRU-83 - BRUNET, L.G.; BEHAR, M.; IGLESIAS, R.; Da JORNADA, J.A.H.; LIVI, R.P.; SAITOVITCH, H. Temperature dependence of the electric field gradient in AgIn<sub>2</sub> intermetallic compound. Physics Letters, Amsterdam, 97A(7):294-6, 1983.
- BUD-73 - BUDTZ-JØRGENSEN, C.; ABILDSKOV, F.; NIELSEN, K.B.; RAVN, H.; WILLUMSEN, U. Nuclear quadrupole interaction of <sup>111</sup>Cd as an impurity in In, InBi, and In<sub>2</sub>Bi in relation to ion implantation. Physical Review B, New York, 8(12):5411 - 7, Dec. 1973.
- BUD-75 - BUDTZ-JØRGENSEN, C. & BONDENIELSEN, K. Perturbed Angular Correlations with <sup>111</sup>Cd in the α and δ phases of In-Sn. Hyperfine Interactions, Basel, 1:81-92, 1975.
- BUS-76 - BUSCHOW, K.H.J. & HOOGENHOF, W.W. v.d. Magnetic properties and phase relationships of gadolinium-gallium compounds. Journal

of the Less-Common Metals, Lausanne, 45:309-13, 1976.

- BUS-77 - BUSCHOW, K.H.J. Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals. Reports on Progress in Physics, Bristol, 40(10):1179-256, Oct. 1977.
- BUT-78a - BUTZ, T. On the volume and structure dependence of electric field gradients in close-packed metals I. Physica Scripta, Stockholm, 17:87-93, 1978.
- BUT-78b - BUTZ, T. On the volume and structure dependence of electric field gradients in close-packed metals II. Physica Scripta, Stockholm, 17:445-50, 1978.
- BUT-79 - BUTZ, T.; LINDGREN, B.; SAITOVITCH, H. The effect of lattice vibrations on the pressure dependence of the electric field gradient in cadmium metal. Hyperfine Interactions, Amsterdam, 7:81-91, 1979.
- BUT-80 - BUTZ, T. & LINDGREN, B. Temperature and pressure dependence of the impurity electric quadrupole interaction: cadmium and tantalum in terbium. Physica Scripta, Stockholm, 21:836-9, 1980.
- CHR-76 - CHRISTIANSEN, J.; HEUBES, P.; KEITEL, R.; KLINGER, W.; LOEFFLER, W.; SANDNER, W.; WITTHUHN, W. Temperature dependence of the electric field gradient in non cubic metals. Zeitschrift für Physik B, Heidelberg, 24:177-87, 1976.
- CHU-74 - CHUNG, D.Y.; SAUNDERS, G.A.; SAVAGE, C. Single crystal growth and the elastic behaviour of  $\text{In}_2\text{Bi}$ . Physics Letters, Amsterdam, 47A(6):449-50, May, 1974.
- CLA-78 - CLARK, M.J. & SIMPSON, M. Pressure-induced phase transformation in  $\text{In}_2\text{Bi}$ . Solid State Communications, Elmsford, 28:153-6, 1978.

- COO-64 - COOPER, G.S.; SAUNDERS, G.A.; LAWSON, A.W. The electrical resistivity and thermoelectric power of InBi and In<sub>2</sub>Bi. Journal of the Physics and Chemistry of Solids, Oxford, 25: 1277-8, 1964.
- CRU-69a - CRUCEANU, E. & SLADARU, St. Some electrical transport studies on compounds of the Tl-Te system. Journal of Materials Science, London, 4:410-5, 1969.
- CRU-69b - CRUCEANU, E. Über die  $\gamma$ -phase in system thallium-tellur. Zeitschrift für Metallkunde, Stuttgart, 60(11):852, 1969.
- CRU-70a - CRUCEANU, E.; HERING, E.; SCHWARZ, H. Electrical conductivity and superconductivity in In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>. Physics Letters, Amsterdam, 32A(5).295-6, Aug. 1970.
- CRU-70b - CRUCEANU, E.; LÜCK, R.; SCHWARZ, H. Low-temperature electronic transport properties of Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>. Journal of Applied Physics, New York, 41(13):5223-6, Dec. 1970.
- CRU-75 - CRUCEANU, E.; MIU, L.; IVANCIU, O. Single-crystal growth of In<sub>2</sub>Bi and In<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> compounds. Journal of Crystal Growth, Amsterdam, 28:13-5, 1975.
- CRU-78 - CURRIE, P.D.; FINLAYSON, T.R.; SMITH, T.F. The phase diagram for In-rich In-Bi alloys. Journal of the Less-Common Metals, Lausanne, 62:13-24, 1978.
- daJ-74 - Da JORNADA, J.A.H.; LIVI, F.P.; ZAWISLAK, F.C. The effect of high pressure on the quadrupole interaction of <sup>181</sup>Ta in Metallic Hafnium. Physica status solidi (b), Berlin, 61 K59, 1974.
- daJ-79a - Da JORNADA, J.A.H. Efeito de altas pressões sobre o gradiente de campo elétrico em metais sp. Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, 1979. 95p. Tese.

- daJ-79b - Da JORNADA, J.A.H. & ZAWISLAK, F.C. Effects of high pressure on the electric field gradient in sp metals. Physical Review B, New York, 20(7):2617-23, Oct. 1979.
- daJ-79c - Da JORNADA, J.A.H. Medidas realizadas no laboratório de Correlação Angular do Instituto de Física da UFRGS.
- daJ-84 - Da JORNADA, J.A.H., Carta; FRIES, S.G., Washington, 1 fev, 1984, Medidas de difratometria de raios-X da amostra de  $\text{In}_2\text{Bi}$  submetida à pressão de até 100 kbar, utilizando célula de diamante.
- DAS-75 - DAS, T.P. Calculation of magnetic and electric hyperfine fields in metals. Physica Scripta, Stockholm, 11:121-32, 1975.
- DEG-81 - DEGTYAREVA, V.F.; IVAKHNENKO, S.A.; PONYATOVSKII, E.G.; RASHCHUPKIN, V.I. Crystal structure and superconductivity of indium-rich In-Bi and In-Sb alloys after high-pressure treatment. Soviet Physics Solid State, New York, 23(6): 951-4, 1981.
- DEL-81 - DELFINO, S.; SACCONI, A.; MAZZONE, D.; FERRO, R. The  $\text{R}_3\text{In}_5$  and  $\text{R}_3\text{Tl}_5$  phases of the rare earths. Journal of the Less-Common Metals. Lausanne, 81:45-53, 1981.
- DEV-83 - DEVILLERS, M.A.C.; Van RUITENBEEK, J.M.; Van DEURSEN, A.P.J.; SCHREURS, L.W.M.; De VROOMEN, A.R. The Fermi surface of  $\text{In}_5\text{Bi}_3$  from DHVA measurements. Solid State Communications, Elmsford, 48(9):731-4, 1983.
- DEV-84 - DEVILLERS, M.A.C.; Van RUITENBEEK, J.M.; SCHREURS, L.W.M.; De VROOMEN, A.R. The Fermi surface of In Bi. Solid State Communications, Elmsford, 49(7):613-6, 1984.
- DEW-61 - De WETTE, F.W. Electric field gradient in point-ion and uniform-background lattices. Physical Review, New York, 123(1):103-12, July, 1961.
- EHR-71 - EHRENFREUND, E.; GOSSARD, A.C.; WERNICK, J.H. Study of a series

- of  $Nb_3X$  compounds by nuclear magnetic resonance. Physical Review B, New York, 4(9):2906-14, Nov. 1971.
- ENG-83 - ENGEL, W.; FÖTTINGER, H.; REICHEL, R.; WITTHUHN, W. Influence of impurity atoms on the temperature dependence of the electric field gradient in nontransition metals. Hyperfine Interactions, Amsterdam, 15/16:249-52, 1983.
- ERN-79 - ERNST, H.; HAGN, E.; ZECH, E.; ESKA, G. Nuclear quadrupole alignment of  $^{176}Lu^m$  and  $^{177}Lu$  in a lutetium single crystal at low temperatures and systematics of electric field gradients in pure hexagonal transition metals. Physics Review B, New York, 19:4460-9, 1979.
- FLI-66 - FLICKER, P. & GRASS, F. Elektrische untersuchungen im system thallium-tellur. Zeitschrift für Metallkunde, Stuttgart, 57(8):641-6, 1966.
- FOR-80 - FORKER, M. & KRUSCH, K. Electric-field gradient at the transition-element impurity  $^{193}Ir$  in the hexagonal transition metals Sc, Y, Lu, Ti, Zr and Hf. Physical Review B, New York, 21(6):2090-5, Mar. 1980.
- FRA-65 - FRAUENFELDER, H. & STEFFEN, R.M. Alfa-Beta and Gamma-Ray Spectroscopy. Amsterdam, Siegbahn, North-Holland, 1965.
- FRA-74 - FRANCESCHI, E. On the crystal structure  $RE_5In_3$  and  $Y_5In_3$  compounds. Journal of the Less-Common Metals, Lausanne, 37:157-60, 1974.
- FRI-76 - FRITZ, I.J. Anomalous elastic properties of InBi at high pressure. Solid State Communications, Elmsford, 20:299-303, 1976.
- FRI-82 - FRIES, S.G.; Da JORNADA, J.A.H.; MACIEL, A. Experimental study of the electric field gradient in  $In_5Bi_3$ . Physica Status Solidi (a), Berlin, 74:661-6, 1982.

- FRI-83 - FRIES, S.G.; Da JORNADA, J.A.H.; MACIEL, A.; FRAGA, E.R. High pressure of the electric field gradient in  $\text{In}_2\text{Bi}$ . Materials Research Society Symposia Proceedings, New York, 22:105-8, 1983.
- FRI-84 - FRIES, S.G. Efeito da pressão no gradiente de campo elétrico medido na liga de In com 30% de Sb. Ciência e Cultura, São Paulo, (resumo), 36(7):317, 1984.
- GAL-80 - GALLAS, M.R. Estudo experimental da interação quadrupolar elétrica do InSb em altas pressões. Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, 1980. Diss. mest. Física.
- GAM-79 - GAMARI-SEALE, H.; ANAGNOSTOPOULOS, T.; YAKINTHOS, J.K. Magnetic characteristics of rare-earth indium  $\text{R}_2\text{In}$  (R=Y, Nd, Sm, Gd, Td, Dy, Ho, Er, and Tm) intermetallic compounds. Journal of Applied Physics, New York, 50(1):434-7, Jan. 1979.
- GIE-67 - GIESSEN, B.C.; MORRIS, M.; GRANT, N.J. Metastable indium-bismuth phases produced by rapid quenching. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, New York, 239:883-9, June, 1967.
- GOR-72 - GORDON, D.E. & DEATON, B.C. Induced high-pressure phases in Bi-In, Bi-Sn, and Bi-Tl alloy systems. Physical Review B, New York, 6(8):2982-4, Oct. 1972.
- HAA-73 - HAAS, H. & SHIRLEY, D.A. Nuclear quadrupole interaction studies by perturbed angular correlations. The Journal of Chemical Physics, New York, 58(8):3339-55, Apr. 1973.
- HAA-81 - HAAS, H. & MENNINGEN, M. Electric field gradient for indium in As, Sb and Bi. Hyperfine Interactions, Amsterdam, 9:277-82, 1981.
- HAE-73 - HAEMMERLE, W.H.; REED, W.A.; JUODAKIS, A.; KANNEWURF, C. R. Calorimetric investigation of  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  superconductivity.

Journal of Applied Physics, New York, 44(3):1356-9, Mar. 1973.

- HAG-83 - HAGN, E.; ZAHN, M.; ZECH, E. Electric field gradients of Lu and Hf in Re. Physical Review B, New York, 28 (6):3130 - 7, Sept. 1983.
- HAI-82 - HAILING, T.; SAUNDERS, G.A.; LAMBSON, W.A. Elastic behaviour under pressure of the vacarcy compounds  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Te}_8$ ,  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ , and  $\text{HgIn}_2\text{Te}_4$ . Physical Review B, New York, 26(10): 5786-96, Nov. 1982.
- HAN-58 - HANSEN, M. Constitution of binary alloys; New York, McGraw-Hill Book Company, 1958.
- HEN-47 - Henry, O. & BADWICK. The constitution of the Bismuth-indium system. American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Thecnical Publication 2159, 1947.
- HOR-70 - HORNBOGEN, E. Physical metallurgy of steels. In: CAHN, R. W. ed. Physical metallurgy. Amsterdam, North-Holland, 1970. p.589-653.
- HUT-66 - HUTCHERSON, J.V.; GUAY, R.L.; HEROLD, J.S. Superconducting  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ . Journal of the Less-Common Metals, Lausanne, 11:296-8, 1966.
- JAC-82 - JACKSON, J.D. Classical electrodynamics. New York, John Wiley & Sons, Inc, 1962. 64lp.
- JAI-83 - JAIN, H.C. & SAAD, M.A.A. Lattice instability and  $\gamma$ -recoil effects in  $\text{HfV}_2$  lattice. Physics Letters, Amsterdam, 96A (8):419-21, July, 1983.
- JEN-76 - JENA, P. Temperature dependence of electric field gradients in noncubic metals. Physical Review Letrers, New York, 36(8): 418-21, Feb. 1976.

- JEN-81 - JENA, P. & RATH, J. Ab initio calculation of the temperature dependence of the electric field gradient in Be. Physical Review B, New York, 23(8):3823-7, Apr. 1981.
- JON-59 - JONES, R.E. & ITTNER, W.B. Superconductivity of In<sub>2</sub>Bi. Physical Review, New York, 113(6):1520, Mar. 1959.
- JOR-80 - JORGENSEN, J.D. & CLARK, J.B. Structural parameters for the suspected pressure-induced electron transition in InBi. Physical Review B, New York, 22(12):6149-54, Dec. 1980.
- JUO-68 - JUODAKIS, A. & KANNEWURF, C.R. Electrical conductivity and superconductivity in the  $\gamma$  phase of the Tl-Te system. Journal of Applied Physics, New York, 39(7):3003-7, June, 1968.
- KAP-80 - KAPLAN, N.; SHARMA, S.N.; WILLIAMS, D.L.L. A nuclear magnetic resonance study of InBi single crystals. Canadian Journal of Physics, Ottawa, 58:900-4, 1980.
- KAR-64 - KARLSSON, E.; MATTHIAS, E.; SIEGBAHN, K. ed. Perturber angular correlations. Amsterdam, North-Holland, 1964. 466p.
- KAU-79 - KAUFMANN, E.N. & VIADEN, R. The electric field gradient in non cubic metals. Review of Modern Physics, New York, 51:161-214, Jan. 1979.
- KEP-83 - KEPPNER, W.; KÖRNER, W.; SCHATZ, G. Isotopic mass effect of the electric field gradient in noncubic metals. Hyperfine Interactions, Basel, 15/16 16:203-6, 1983.
- KOL-76 - KOLK, B. The conduction-electron contribution to the electric-field gradients at nuclear sites in metals. Journal de Physique Colloque, Paris, 37(C-6):355-69, 1976.
- KOT-83 - KOTTHAUS, J. & VIANDEN, R. The temperature dependence of the electric field gradient in ruthenium metal. Hyperfine Interactions, Basel, 14:99-103, 1983.

- KRU-80 - KRUSCH, K. & FORKER, M. The electric field gradient of the transition element impurities  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{197}\text{Au}$  in scandium and  $^{193}\text{Ir}$  in beryllium. Zeitschrift für Physik B, 37:225-30, 1980.
- KUB-77 - KUBIAK, von R. Röntgenographische untersuchungen der intermetallischen phasen  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ ,  $\text{In}_2\text{Bi}$  und  $\text{InBi}$  zwischen + 60 und -135 C. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, Leipzig, 431:261-7, 1977.
- KUS-80a - KUSHWAHA, M.S. Lattice dynamics of ZnS, GaAs and GaSb. Physica Status Solidi (b) Berlin, 98:623-9, 1980.
- KUS-80b - KUSHWAHA, M.S. & KUSHWAHA, S.S. Lattice dynamics of ZnTe, CdTe, GaP, and InP. Canadian Journal of Physics, Ottawa, 58:351-8, 1980.
- LIN-81 - LINDGREN, B. & BHATI, A.K. Pressure and temperature dependence of the electric field gradient at Cd-impurities in Ho. Hyperfine Interactions, Amsterdam, 9:303-10, 1981.
- LIN-83 - LINDGREN, B. & AGGARWAL, N. Pressure dependence of the electric field gradient at Cd-impurities in the heavy rare-earth metals. Hyperfine Interactions, Basel, 15/16:265-8, 1983.
- LIS-76 - LIS, S.A. & NAUMANN, R.A. TDPAC studies of  $^{111}\text{Cd}$  in  $\text{InBi}$  and  $\text{In}_2\text{Bi}$ . Journal of Physics F: Metal Physics, London, 6:2307-13, 1976.
- LIS-78 - LIS, S.A.; NAUMANN, R.A.; SCHMIDT, G. Temperature dependence studies of the EFG at  $^{111}\text{Cd}$  probes located in some intermetallic compounds. Hyperfine Interactions, Amsterdam, 5:445-56, 1978.
- LIV-79 - LIVI, R.P. Aplicação da correlação angular gama-gama ao estudo de interações quadrupolares geradas por impurezas em matriz de Ag. Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação de Física da

UFRGS, 1979. 140p. Tese.

- LOD-78 - LODGE, K.W. Some calculated contributions to the electric field gradient in nontransition metals. Journal of Physics F: Metal Physics, London, 8(3):447-65, 1978.
- MAC-83 - MACIEL, A.; FRIES, S.G.; Da JORNADA, J.A.H.; LIVI, R.P.; FRAGA, E.R. Study of the Nuclear Quadrupole Interaction in  $Tl_5Te_3$ . Physica Status Solidi (a), Berlin, 80:245-8, 1983.
- MAE-82 - MAEZAWA, K.; SAITO, Y.; MIZUSHIMA, T.; WAKABAYASHI, S. Transverse magnetoresistance and Shubnikov-de Haas effect in intermetallic compounds InBi and  $In_2Bi$ . Journal of the Physical Society of Japan, Tokyo, 51(11):3601-6, Nov. 1982.
- MAH-79 - MAHNKE, H. - E.; DAFNI, E.; RAFAILOVICH, M.H.; SPROUSE, G.D.; VAPIREV, E. Temperature dependence of the electric field gradient of Cd in Hg. Physics Letters, Amsterdam, 71A (1): 112-4, Apr. 1979.
- MAK-58 - MAKAROV, E.S. New data on the structure of  $BiIn_2$  and the possible structure of  $TlBi_{1.27+1.59}$ ,  $HgHg_2$ ,  $UHg_2$ ,  $UZr_2$  and  $TiU_2$ . Soviet Physics Crystallography, New York, 3:3-7, 1958.
- MAN-71 - MAN, L.I.; IMAMOV, R.M.; PINSKER, Z.G. Crystal structure of thallium telluride,  $Tl_5Te_3$ . Soviet Physics Crystallography, New York, 16(1):94-8, July/aug. 1971.
- MAN-80 - MAN, L.I.; PARMON, V.S.; IMAMOV, R.M.; AVILOV, A.S. Electron-diffraction determination of the structure of the tetragonal phase  $Tl_5Se_3$ . Soviet Physics Crystallography, New York, 25 (5):614-5, Setp./Oct. 1980.
- MCM-68 - McMILLAN, W.L. Transition temperature of strong-coupled superconductors. Physical Review, New York, 167(2):331-44, Mar. 1968.

- MEY-74 - MEYER, R. Th. W.; HOFMANS, J.J.A.; De VROOMEN, A.R. The de Haas-van Alphen effect in InBi. Journal of the Physics and Chemistry of Solids, Oxford, 35:307-12, 1974.
- MIS-82 - MISHRA, S.N.; PILLAY, R.G.; RAGHUNATHAN, R.; TANDON, P.N.; DEVARE, S.H.; DEVARE, H.G. Anomalous probe dependent quadrupole interaction observed in rare-earth cubic laves phase compounds  $RA1_2$ . Physics Letters, Amsterdam, 91A(4): 193-6, Setp. 1982.
- MIS-83a - MISHRA, S.N.; PILLAY, R.G.; TANDON, P.N.; DEVARE, H.G. Quadrupole interactions at  $^{111}\text{Cd}$  nuclei in light rare earths. Physics Letters, Amsterdam, 94A(6/7):317-9, Mar. 1983.
- MIS-83b - MISHRA, S.M.; PILLAY, R.G.; TANDON, P.N.; DEVARE, H.G. Quadrupole interaction at  $^{111}\text{Cd}$  in rare-earth intermetallics. Hyperfine Interactions, Basel, 15/16:701-4, Dec. 1983.
- MOH-73 - MOHAPATRA, N.C.; SINGAL, C.M.; DAS, T.P. Pressure variation of the quadrupole interaction in cadmium metal. Physical Review Letters, New York, 31(8):530-3, Aug. 1973.
- MOR-78 - MORI, K. & SAITO, Y. Anisotropy of the temperature-dependent resistivity of intermetallic compound InBi between 4.2 and 293 K. Journal of the Physical Society of Japan, Tokyo, 44(3):944-7, Mar. 1978.
- MOR-81a - MORI, K.; SAITO, Y.; SATO, K. Resistivity saturation of superconducting intermetallic compound  $\text{In}_2\text{Bi}$ . Physica, Amsterdam, 107B:477-80, 1981.
- MOR-81b - MORI, K.; TAMURA, N.; SAITO, Y. Superconductivity and electrical resistivity saturation in intermetallic compound  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ . Journal of the Physical Society of Japan, Tokyo, 50(4):1275-80, Apr. 1981.

- NIS-76a - NISHIYAMA, K.; DIMMLING, F.; KORNRUMPF, Th.; RIEGEL, D. Theory of the temperature dependence of the electric field gradient in noncubic metals. Physical Review Letters, New York, 37(6): 357-60, Aug. 1976.
- NIS-76b - NISHIYAMA, K. & RIEGEL, D. Explanation of the pressure and concentration dependence of the EFG in noncubic metals and alloys. Physics Letters, Amsterdam, 57A(3):270-2, June, 1976.
- NIS-78 - NISHIYAMA, K. & RIEGEL, D. Recent developments in the analysis of electric field gradients in metals. Hyperfine Interactions, Amsterdam, 4:490-508, 1978.
- PAL-61 - PALATNIK, L.S.; KOSEVICH, V.M.; TYRINA, L.V. Electron diffraction examination of the metastable phases in the alloys Au-Sb, In-Sb, In-Bi and In-Bi-Sb. Physics of Metals and Metallography, Oxford, 11(2):75-80, 1961.
- PAL-68 - PALENZONA, A. The crystal structure and lattice constants of R.E.<sub>2</sub>In and some R.E.<sub>5</sub>In compounds. Journal of the Less-Common Metals, Lausanne, 16:379-84, 1968.
- PER-49 - PERETTI, E.A. & CAPARELLA Jr., S.C. The indium-bismuth phase diagram. Transactions of the A.S.M., New York, 41: 947-60, 1949.
- PIE-75 - PIECUCH, M. & JANOT, C. Contribution electronique au gradient de champ électrique sur une impureté de transition dans un environnement métallique anisotrope. Journal of the Physics and Chemistry of Solids, Oxford, 36:1135-45, 1975.
- PIE-76 - PIECUCH, M. & JANOT, Ch. Calculation of nuclear quadrupole interaction in non-cubic metals and alloys. Journal of Physique Colloque, Paris, 37(C-6):359-69, dec. 1976.
- PIE-77 - PIECUCH, M. & JANOT, C. Electric field gradient in pure hexagonal transition metals. Hyperfine Interactions, Amster-

dam, 569-79, 1977.

- PIE-81 - PIECUCH, M. & JANOT, C. Electric field gradient on Fe, Sc and Os impurities in hexagonal transition metals. Hyperfine Interactions, Amsterdam, 11:13-28, 1981.
- QUI-75 - QUITMANN, D.; NISHIYAMA, K.; RIEGEL, D. Magnetic resonance and related phenomena, Amsterdam, North Holland, 1975.
- RAB-60 - RABENAU, A.; STEGHERR, A.; ECKERLIN, P. Untersuchungen in system tellur-thallium. Zeitschrift für Metallkunde, Stuttgart, 51 (5):295-9, 1960.
- RAD-67 - RADAKRISHNA-SETTI, D.L.R. & MUNGURWADI, B.D. Nuclear magnetic resonance in a InBi intermetallic compound. Proceedings of the Physical Society, London, 90:495-8, 1967.
- RAD-69 - RADAKRISHNA-SETTI, D.L.R. & MUNGURWADI, B.D. Temperature dependence of the <sup>115</sup>In nuclear-magnetic-resonance spectrum in the intermetallic compound InBi. Physical Review, New York, 183(2):387-91, July, 1969.
- RAG-76 - RAGHAVAN, P.; KAUFMANN, E.N.; RAGHVAN, R.S.; ANSALDO, E.J.; NAUMANN, R.A. Sign and magnitude of the quadrupole interaction of <sup>111</sup>Cd in noncubic metals: universal correlation of ionic and electronic field gradients. Physical Review B, New York, 13(7):2835-47, Apr. 1976.
- RAG-72 - RAGHAVAN, P.; RAGHAVAN, R.S.; HOLZAPFEL, W.B. Effect of high pressure on the quadrupole interaction in Cd metal measured by perturbed angular correlations. Physical Review Letters, New York, 28(14):903-6, Apr. 1972.
- RAM-83 - RAMAMURTHY, V. & RAJENDRAPRASAD, S.B. Lattice dynamical study of face centred tetragonal indium. Canadian Journal of Physics, Ottawa, 61:58-66, 1983.

- RAP-75 - RAPOPORT, E.; PITT, G.D.; SAUNDERS, G.A. Pressure-induced phase transitions in InBi. Journal of Physics C: Solid State Physics, London, 8:1447-50, 1975.
- RIC-78 - RICHTER, P.W.; RAPOPORT, E.; CLARK, J.B. The In-Bi alloy system at high pressures. Journal of the Less-Common Metals, Lausanne, 60:195-207, 1978.
- SAI-62 - SAITO, Y. The de Haas-van Alphen effect of InBi. Journal of Physical Society of Japan, Tokyo, 17:716, 1962.
- SAI-77 - SAITO, Y. & MORI, K. De Haas-van Alphen effect in the intermetallic compound BiIn<sub>2</sub>. Journal of Physical Society of Japan, Tokyo, 42(1):349-50, Jan. 1977.
- SCH-77 - SCHIRBER, J.E. & Van DYKE, J.P. Effect of pressure on the Fermi surface and band structure of InBi. Physical Review B, New York, 15(2):890-6, Jan. 1977.
- SCH-82 - SCHATZ, G.; DAFNI, E.; BERTSCHAT, H.H.; BROUDE, C.; DAVIDOVSKY, F.D.; HASS, M. Electric quadrupole interaction of <sup>192</sup>Ti (8<sup>-</sup>) nuclei in hexagonal Tl and in tetragonal in metals. Zeitschrift für Physik B, Heidelberg, 4923-31, 1982.
- SHA-66 - SHAPIRA, Y.; WILLIAMSON, S.J.; FISCHLER, S. Quantum oscillations in the ultrasonic attenuation and magnetic susceptibility of InBi. Physical Review, New York, 144(2):715-9, Apr. 1966.
- SHA-77 - SHARMA, S.N. Knight shift and quadrupole interaction of In<sup>115</sup> in InBi single crystal. Solid State Communications, Elmsford, 22429-32, 1977.
- SHA-81 - SHAKETAKHTINSKII, M.G.; GUSEINOV, Dzh. A.; NIZAMETDINOVA, M.A.; SHTEINSHRAIBER, V.Ya. Lattice dynamics and elastic constants of a thallium selenide crystal. Soviet Physics Solid State, New York, 23(5):890-1, May, 1981.

- SIM-61 - SIMMONS, W.W. & SLICHTER, C.P. Nuclear quadrupole absorption in indium metal, Physics Review, New York, 121:1580-90, 1961.
- SIN-72a - SINGH, H.P. Calorimetric investigations of low-melting alloy systems. Scripta Metallurgica, Elmsford, 6:519-22, 1972.
- SIN-72b - SINGH, H.P.; RAO, M.H.; MIARA, S. Thermodynamic properties of the phase  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ . Scripta Metallurgica, Elmsford, 6:621-6, 1972.
- SLI-63 - SLICHTER, C.P. Principles of magnetic resonance; with examples from solid state. New York, Harper & Row, 1963. 246p.
- SUL-64 - O'SULLIVAN, W.J. & SCHIRBER, J.E. Pressure dependence of the electric field gradient in metallic indium. Physical Review, New York, 135A(5):1261-4, Aug. 1964.
- TAK-73 - TAKANO, K. & SATO, T. Thermal expansion of InBi. Physics Letters, Amsterdam, 44A(5):309-10, July, 1973.
- TAM-74 - TAMAKI, S.; FURUSAWA, A.; WATASE, Y.; OKAZAKI, H.  $\gamma\gamma$  angular correlation in liquid alloys. Physics Letters, Amsterdam, 49A(2):121-2, Aug. 1974.
- TAM-76 - TAMAKI, S.; TSUCHIYA, Y.; FURUSAWA, A.; OKAZAKI, H. Perturbed angular correlation of  $^{111}\text{Cd}$  in liquid In-Bi alloys. Journal of Physics F: Metal Physics, London, 6(10):2009-16, 1976.
- THO-61 - THORSEN, A.C. & BIRLINCOURT, T.G. De Haas-van Alphen effect in InBi. Nature, London, 192(4806):959-60, Dec. 1961.
- TOR-76 - TORGESON, D.R. & BORSA, F. Temperature dependence of the electric field gradient in a quasi-two-dimensional metal:  $\text{NbSe}_2$ . Physical Review Letters, New York, 37(14):956-9, Oct. 1976.
- ULL-71 - ULLMAIER, H.; KERNOHAN, R.H.; CRUCEANU, E.; HERING, E. Super-

conductivity of  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ . Journal of Low Temperature Physics, London, 5(1):71-9, 1971.

- ULL-72 - ULLMAIER, H. & CRUCEANU, E.  $\text{In}_2\text{Bi}$ -an intrinsic type II superconducting compound. Revue Roumaine de Physique, Bucharest, 17(5):547-51, 1972.
- Van-83 - Van WALLE, E.; VANDEPLASSCHE, D.; NUYTTEN, C.; WOUTERS, J.; VAN NESTE, L. Electric field gradient of Ag in Zn. Physical Review B, New York, 28(2):1109-12, July, 1983.
- VAS-68 - VASIL'EV, V.P.; NIKOL'SKAYA, A.V.; GERASIMOV, Ya.I.; KUZNETSOV, A.F. Thermodynamic investigation of thallium tellurides by the method of electromotive forces. Inorganic Materials, New York, 4(7):914-9, July, 1968.
- VAS-73 - VASQUEZ, A. Estudo experimental de interações quadrupolares estáticas e dinâmicas em sólidos pela correlação angular gama-gama. Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, 1973. p.irreg. Tese.
- VER-83 - VERMA, H.C. & RAO, G.N. Systematic study of the temperature dependence of electric field gradients at probe nuclei in non-cubic metals. Hyperfine Interactions, Basel, 15/16: 207-10, Dec. 1983.
- VIA-79 - VIANDEN, R.; KAUFMANN, E.N.; NAUMANN, R.A.; SCHMIDT, G. The quadrupole interaction of  $^{100}\text{Rh}$  in various intermetallic compounds of palladium. Hyperfine Interactions, Amsterdam, 7:247-52, 1979.
- VIA-83a - VIANDEN, R. Electric field gradients in metals. Hyperfine Interactions, Basel, 15/16:1081-120, Dec. 1983.
- VIA-83b - VIANDEN, R. Systematics of electric field gradients in metals. Hyperfine Interactions, Basel, 15/16:189-202, Dec. 1983.

- WAN-69 - WANG, R.; GIESSEN, B.C.; GRANT, N.J. The crystal structure of  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ . Zeitschrift für Kristallographie, Cronstettenstrasse, 129:244-51, 1969.
- WAT-65 - WATSON, R.E.; GOSSARD, A.C.; YAFET, Y. Role of conduction electrons in electric-field gradients of ordered metals. Physical Review, New York, 140A(1):375-88, Oct. 1965.
- WHI-75 - WHITE, T.J.; DAVIS, J.H.; WALTER, H.U. Thermal expansion and Grüneisen parameters of InBi. Journal of Applied Physics, New York, 46(1):11-3, Jan. 1975.
- ZIM-60 - ZIMAN, J.M. Electrons and phonons; the theory of transport phenomena in solids. Oxford, Clarendon Press, 1960. 554p.



SABi



UFRGS

05104240

UFRGS  
Instituto de Física  
Biblioteca

**Datilografia:**

GRAZIELA & GISLAINE BARCELLOS  
Rua Gen. Lima e Silva, 625 - ap.62  
Cidade Baixa  
Tel.: (0512) 25-8594  
90.000 - Porto Alegre - RS - Brasil