

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FISICA

ESTUDO EXPERIMENTAL DE INTERAÇÕES MAGNÉTICAS EM SOLUÇÕES  
SÓLIDAS E EM COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

Flavio Pohlmann Livi

Tese apresentada ao Instituto  
de Física da UFRGS em preen-  
chimento parcial dos requisi-  
tos para a obtenção do grau  
de Doutor em Ciências.



Porto Alegre

1 9 7 4

O presente trabalho foi financiado parcialmente pelas seguintes instituições, às quais apresentamos nossos agradecimentos:

Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico

Conselho Nacional de Pesquisas

Agência Internacional de Energia Atômica

Fundação de Amparo à Pesquisa do R.G.S. (Física 151/74)

Organização dos Estados Americanos

Comissão Nacional de Energia Nuclear

## AGRADECIMENTOS

A realização de um trabalho experimental como o presente só é possível quando existem as condições de apoio técnico e de ambiente de trabalho adequados. Quero pois expressar meu reconhecimento ao pessoal do IFUFRGS que contribuiu para tal.

À Direção, ao pessoal do Setor de Eletrônica, da Oficina Mecânica, do Setor de Sistemas, Administração e Serviços, os meus agradecimentos.

Aos colegas do IFUFRGS pelo incentivo e colaboração.

Em especial agradeço

a J.D.Rogers, orientador desta tese

a F.C.Zawislak, com cujo apoio e sugestões sempre pude contar

a A.A.Gomes e A.P.Guimarães pelas proveitosas discussões mantidas

a Livio Amaral pelo eficiente auxílio prestado

a Rubem Kroeff pela iniciação à metalografia

a Jacques Danon e demais membros do Departamento de Estado Sólido do CBPF pela cooperação e atmosfera de trabalho que me proporcionaram

a S.Caticha-Ellis e sua equipe pela cordial acolhida ao laboratório de Cristalografia do Instituto de Física Gleb Wataghin.

Porto Alegre, dezembro de 1974.

Flavio Pohlmann Livi

## SINOPSE

Neste trabalho foram estudados por correlação angular perturbada os campos hiperfinos atuando em núcleos de  $\text{As}^{75}$ ,  $\text{Mo}^{95}$  e  $\text{Ta}^{181}$  respectivamente em ligas diluídas de ferro e no composto intermetálico  $\text{Fe}_2\text{Hf}$ . Concluiu-se pela impossibilidade de obtenção por processos metalúrgicos de soluções sólidas de Se em Fe, explicando-se também alguns resultados obtidos anteriormente para os campos hiperfinos. Determinou-se o campo hiperfino do Mo em Fe como sendo  $H_{\text{hf}} = (-249 \pm 15) \text{kOe}$  a  $50^\circ\text{C}$ , observando-se também o seu comportamento em função da temperatura. Foi determinado existirem no  $\text{Fe}_2\text{Hf}$  duas fases com estruturas cúbica e hexagonal respectivamente. A primeira do tipo  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  e a segunda  $\text{HgNi}_2$ . Os campos hiperfinos atuando sobre os núcleos de Ta foram determinados como sendo  $(130 \pm 4) \text{kOe}$  e  $(85 \pm 5) \text{kOe}$  respectivamente na fase cúbica e hexagonal a  $20^\circ\text{C}$ . À temperatura ambiente, as medidas mostraram uma mistura de frequências em torno das frequências principais. Medidas em temperatura acima do ponto Curie permitiram interpretar a mistura como sendo causada por perturbações quadripolares elétricas originadas nas fronteiras entre as duas fases. Segundo essa interpretação, as discordâncias existentes atuam como uma distribuição de impurezas de carga. Medidas por efeito Mössbauer determinaram ser a direção  $\langle 111 \rangle$  a direção de magnetização espontânea na fase cúbica.

## ABSTRACT

In this work the hyperfine fields acting at  $As^{75}$ ,  $Mo^{95}$  and  $Ta^{181}$  nuclei in respectively dilute iron alloys and in the intermetallic compound  $Fe_2Hf$  were studied by perturbed angular correlations. It was concluded that it is impossible to make Fe-Se solid solutions by metallurgical processes, and the discrepancies in results obtained previously for the hyperfine field were explained. The hyperfine field of Mo in Fe matrix was determined to be  $H_{hf} = (-249 \pm 15) \text{ kOe}$  at  $50^\circ\text{C}$ . The temperature dependence of the field was also determined. Two phases were found in stoichiometric  $Fe_2Hf$ , with cubic  $Cu_2Hg$  and hexagonal  $HgNi_2$  structures. The hyperfine fields acting on the Ta nuclei were determined to be  $(130 \pm 4) \text{ kOe}$  and  $(85 \pm 5) \text{ kOe}$  in the cubic and hexagonal phases respectively, at room temperature. The measurements showed a frequency distribution around the main values. Measurements made above the Curie temperature allowed an interpretation of the distribution as due to quadrupolar electric perturbation with origin at the phase boundaries. In this model, the discordances at the boundaries behave like charge impurity distributions. Mössbauer measurements show the  $\langle 111 \rangle$  directions as the axis of easy magnetization.

## I N D I C E

Introdução	
Capítulo 1: Interações Hiperfinas	1
Capítulo 2: Correlações angulares gama-gama	
2.1 - Correlações angulares não perturbadas	6
2.2 - Correlações angulares perturbadas	10
2.3 - Técnicas experimentais	12
2.4 - Correlações angulares em campos magnéticos	18
Capítulo 3: Estudo Experimental do campo hiperfino em <u>As-Fe</u>	
3.1 - Introdução	25
3.2 - Preparação das amostras	28
3.3 - Procedimento de medida	30
3.4 - Resultados das medidas por correlação angular	33
3.5 - Resultados de análises metalográficas e de microsonda eletrônica	35
3.6 - Discussão dos resultados	40
Capítulo 4: Estudo Experimental da liga diluída <u>Fe-Mo</u>	
4.1 - Introdução	47
4.2 - Preparação da amostra Fe-Tc <sup>95</sup>	49
4.3 - Procedimento de medida	50
4.4 - Tratamento dos dados	53
4.5 - Resultados das medidas à temperatura ambiente	56
4.6 - Resultados das medidas em temperatura variável	60
4.7 - Discussão dos resultados	62

Capítulo 5: Estudo Experimental do Composto Intermetálico $\text{Fe}_2\text{Hf}$	
5.1 - Introdução	69
5.2 - As fases de Laves	72
5.3 - A preparação das amostras de $\text{Fe}_2\text{Hf}$ e similares	80
5.4 - Medidas por CAP	
5.4.1 - Procedimento de medida	82
5.4.2 - Tratamento dos dados	85
5.4.3 - Resultados obtidos por CAP	92
5.5 - Análises por difratometria de raios-x	100
5.6 - Medidas de magnetização	109
5.7 - Medidas por efeito Mössbauer	115
5.8 - Discussão dos resultados	117
Conclusões Finais	122
Bibliografia	124

## INTRODUÇÃO

A técnica de correlações angulares era originalmente dedicada aos estudos nucleares. Salvo algumas raras exceções, as interações hiperfinas com que os físicos nucleares incidentalmente se deparavam eram nada mais que um inconveniente a evitar. Mais tarde os campos hiperfinos magnéticos passaram a ser de interesse devido à possibilidade que criavam de submeter os núcleos a campos magnéticos muito altos. Esses campos podiam ser até dezenas de vezes mais fortes que os criados em laboratório a um alto custo, e permitiam efetuar medidas até então inacessíveis. O contato com as interações hiperfinas levou também a muitas medidas de valores de campo. Nesta fase houve uma certa euforia, ocasião em que se chegou quase a acreditar que as leis de Hume-Rothery não valiam microscopicamente. Posteriormente, os físicos nucleares aprenderam estado sólido, os físicos de estado sólido aprenderam a usar técnicas nucleares e as correlações angulares passaram a ser empregadas intensivamente em vários campos de pesquisa em sólidos, surpreendendo às vezes por sua eficiência. O presente trabalho é uma contribuição ao estudo das propriedades magnéticas dos sólidos que, tendo se realizado em um laboratório originalmente dedicado à física nuclear, não poderia deixar de apresentar vestígios daquele tipo de evolução. Ele trata de estudos realizados em ligas diluídas e compostos intermetálicos, onde se usou correlações angulares perturbadas (CAP) para a observação dos campos hiperfinos, com complementação às vezes por ou-

tras técnicas. Está constituído de cinco capítulos cujo conteúdo passamos a descrever.

No capítulo 1 tratamos de generalidades sobre interações hiperfinas, dando maior ênfase aos efeitos da blindagem oscilatória das impurezas de carga pelos elétrons de condução. Isso foi feito devido a ser o efeito fundamental para explicar nossos resultados em  $\text{Fe}_2\text{Hf}$ .

No capítulo 2 fazemos um resumo das técnicas integrais e diferenciais de CAP aplicadas à determinação de campos magnéticos.

No capítulo 3 apresentamos um trabalho em que é medido o campo hiperfino do As em Fe e Ni. Nossos resultados e outros referidos na literatura são totalmente discrepantes. Com o auxílio de várias técnicas explicamos estas discrepâncias e mostramos a capacidade potencial do método de CAP em metalurgia.

No capítulo 4 apresentamos um estudo feito sobre o campo hiperfino do Mo em Fe. Nele, obtivemos o valor do campo à temperatura ambiente bem como seu comportamento com a temperatura. É feita uma interpretação em termos do modelo de Campbell.

No capítulo 5 apresentamos um estudo feito sobre o intermetálico  $\text{Fe}_2\text{Hf}$ . Foram feitas medidas do campo hiperfino por CAP diferencial e efeito Mössbauer, medida de magnetização e determinação de estruturas por difratometria de raios-x. Foram estudados também alguns compostos similares pa-

ra obter informações sistemáticas. Neste estudo determinamos os campos hiperfinos no Fe e no Hf, esse último em função da temperatura, determinamos a direção de magnetização espontânea, constatamos a existência de uma instabilidade da fase cúbica, o que dá origem à existência simultânea de uma fase hexagonal. Explicamos baseados neste fato uma série de discrepâncias e lacunas existentes na literatura, bem como um efeito de mistura de frequências de interação evidenciada em nossas medidas diferenciais. Mostramos ainda como estabilizar a fase cúbica baixando a concentração eletrônica pela adição de impurezas aceitadoras de elétrons. Como os capítulos 3, 4 e 5 são independentes entre si, cada um tem introdução e conclusões próprias onde são dados maiores detalhes.

## C A P Í T U L O 1

### Interações Hiperfinas

A denominação Interações Hiperfinas foi dada originalmente às interações entre um núcleo atômico e seus próprios elétrons. Atualmente são definidas como sendo as interações dos momentos elétrico e magnético nucleares com a superposição dos campos eletromagnéticos devidos à coroa eletrônica, à rede cristalina onde o átomo estiver incluído e aos campos externos aplicados. O estudo das interações hiperfinas em núcleos de átomos incluídos em sólidos é pois um assunto interdisciplinar. Engloba áreas de interesse da Física Nuclear, da Física Atômica e da Física do Estado Sólido. Devido ao seu tamanho finito, à sua carga elétrica e à distribuição nem sempre esférica ou estacionária desta carga, os núcleos atômicos apresentam momentos eletromagnéticos estáticos. São observáveis experimentalmente os efeitos das interações dos momentos de monopolo e quadrupolo elétricos e de dipolo magnético, respectivamente, com a distribuição de cargas, o gradiente do campo elétrico e o campo magnético efetivo na região do núcleo.

A observação das interações hiperfinas permite a obtenção de informações valiosas sobre os parâmetros nucleares, sobre a estrutura eletrônica ou mesmo sobre peculiaridades

ridades do estado de agregação. Se por um lado, esse grande número de fatores envolvidos permite uma ampla gama de aplicações, por outro lado torna extremamente difícil a separação dos efeitos superpostos. Em última análise, a separação sempre implica na utilização de modelos, e o êxito da separação fica limitado pelo grau de adequação dos modelos.

A complexidade do assunto torna impraticável fazer um resumo que abranja todos os tópicos abordados neste trabalho. Devido a isto, trataremos apenas e ainda assim sucintamente, dos tópicos que nos interessam mais diretamente, a blindagem oscilatória de impurezas de carga e as interações hiperfinas magnéticas. Para os demais, sempre que necessário será indicada a bibliografia adequada.

### Efeitos da blindagem oscilatória de impurezas de carga

Um átomo de impureza em matriz metálica, mesmo ocupando uma posição substitucional, perturba sua vizinhança ao atuar como uma impureza de carga. Friedel mostrou que a blindagem da impureza de carga pelos elétrons de condução não se dá na vizinhança imediata da impureza. Existe um efeito de longo alcance, que decresce com o inverso do quadrado da distância. Esse fato causa perturbações até uma distância muito maior que aquela prevista em uma teoria simples baseada na aproximação Thomas-Fermi. Um tratamento do problema por análise de ondas parciais leva à seguinte expressão para o desvio

da densidade eletrônica  $\Delta\rho$  em torno da densidade média :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \{ [n_{\ell}^2(k_F r) - j_{\ell}^2(k_F r)] \text{sen}^2 \eta_{\ell} - j_{\ell}(k_F r) \eta_{\ell}(k_F r) \text{sen} 2\eta_{\ell} \}$$

onde  $k_F$  é o vetor de onda na superfície de Fermi e  $j_{\ell}$  e  $n_{\ell}$  são as funções esféricas de Bessel e Neuman de ordem  $\ell$ . Os parâmetros de deslocamento de fase  $\eta_{\ell}$  dependem da natureza do potencial perturbador, sendo os mesmos que entram nos cálculos de resistividade. A grandes distâncias da impureza, a expressão acima se reduz a uma forma mais simples, que mostra claramente a natureza oscilatória do efeito de blindagem:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Lambda}{r^2} \text{sen}(2k_F r + \phi)$$

onde  $\Lambda$  e  $\phi$  dependem dos deslocamentos de fase. Essa distribuição de carga elétrica dá origem a gradientes de campo proporcionais a

$$\text{Acos}(2k_F r + \phi)/r^3 \quad (\text{Blandin 1960})$$

Uma revisão do assunto, bem como uma extensa indicação de bibliografia encontra-se em (Winter 1971).

Devido ao longo alcance da perturbação de carga, os gradientes de campo elétrico resultantes são sentidos por um grande número de núcleos vizinhos. A distribuição dos gradientes de campo pode ser aproximadamente descrita como um conjunto de valores discretos sentidos pelos primeiros vizinhos da impureza, mais uma distribuição contínua sentida pelos vizinhos mais afastados. A obtenção da distribuição exata de frequências resultante apresenta dificuldades de cálculo ainda não superadas. Cohen e Reif (COHEN 1957) estudaram o problema análogo de impurezas de carga em isolantes, tendo em vista a interpretação de medidas de RMN. Chegaram à conclusão de que a distribuição de gradientes de campo  $g(V_{zz})$  é gaussiana para altas concentrações e lorentziana para as baixas. Em primeira ordem, a distribuição de frequências  $g(\omega)$  depende só de  $g(V_{zz})$ . Cohen e Reif estudaram o problema também em segunda ordem, como em que  $g(\omega)$  depende de todas as componentes do gradiente de campo. Concluíram que neste caso  $g(\omega)$  ainda é gaussiana para altas concentrações, não conseguindo chegar a uma forma analítica para o caso de baixas concentrações dada a complexidade do problema. Em materiais ferromagnéticos isolantes, quando a interação quadrupolar elétrica pode ser considerada uma perturbação à interação magnética, é válida a aproximação de primeira ordem e  $g(\omega)$  tem forma gaussiana ou lorentziana conforme seja a concentração alta ou baixa. Acima do ponto Curie a aproximação de primeira ordem não é mais válida e  $g(\omega)$  passa a ser função também da distribuição de  $\eta$ , para a qual não se tem ainda estimativas. No caso dos metais,

a situação é ainda mais complexa devido à existência do efeito de blindagem oscilatória, inexistente no caso de isolantes tratado por Cohen e Reif. O cálculo de  $g(\omega)$  em metais é pois um problema ainda não solucionado.

Recentemente, como solução alternativa, foi feita uma simulação do problema físico em computador pelo método de Monte Carlo (KAFOSZ 1973). Foi simulada uma distribuição aleatória de impurezas em uma estrutura cúbica para várias concentrações, calculando-se depois as distribuições de gradientes de campo e espectros diferenciais de CAP (ver capítulo 2) resultantes. As dificuldades de computação forçaram a introdução de uma frequência inferior de corte, o que corresponde a desprezar os efeitos da impureza sobre os vizinhos de ordem superior a um dado  $n$ . Apesar desta limitação, os resultados da referência em questão permitem concluir que é razoável admitir como uma primeira aproximação, uma forma lorentziana para a parte contínua de  $g(\omega)$  em metais na fase paramagnética. Uma  $g(\omega)$  lorentziana dará como resultado um comportamento exponencial para o fator de perturbação da correlação angular,  $G_k(t)$  (ver capítulo 2). O trabalho de Kafosz mostra também a viabilidade da observação das frequências discretas devidas aos primeiros vizinhos. As experiências de CAP diferenciais parecem-nos excepcionalmente adequadas para testar ou orientar os desenvolvimentos teóricos neste campo. Devido a que as medidas são realizadas sem aplicação de campo magnético, uma simples inversão da função  $G_k(t)$  por uma transformação de Fourier nos dará diretamente a  $g(\omega)$  experimental.

## C A P Í T U L O 2

### Correlações Angulares Gama-Gama

#### 2.1 - Correlações angulares não perturbadas

A probabilidade de um núcleo emitir uma radiação gama em uma dada direção depende em geral do ângulo entre essa direção e o eixo de spin nuclear. A observação da anisotropia resultante é um importante meio de obter informações sobre propriedades nucleares e também acerca dos campos atuantes sobre os núcleos. Uma observação das radiações individuais provenientes de uma amostra radiativa em condições normais, mostrará que elas se distribuem isotropicamente. Isso acontece porque os spins nucleares estão orientados aleatoriamente no espaço. Para que se possa observar uma anisotropia é necessário que por algum processo se obtenha uma população orientada de núcleos. Existem várias maneiras de obter essa orientação, trataremos de uma delas, o método das correlações angulares. Consideremos uma população de núcleos cujo decaimento se processa pela emissão de dois gamas em sucessão,  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  conforme mostra a figura 2.1. Um evento deste tipo constitui o que se costuma chamar de radiações em cascata.

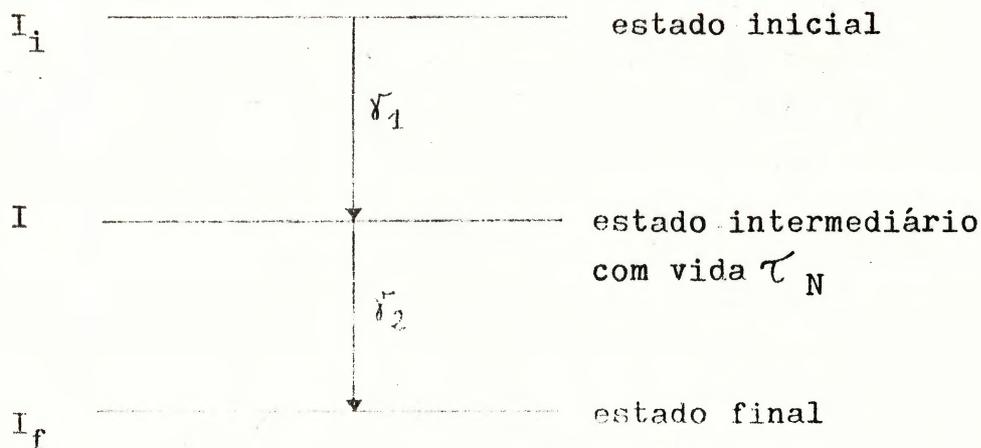


figura 2.1:

Sabemos que se os núcleos não estão orientados,  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  serão emitidos isotropicamente. Porém, devido ao fato de a probabilidade de emissão depender da orientação relativa entre a direção de emissão e do spin nuclear, a detecção de  $\gamma_1$  em uma dada direção corresponde a efetuar uma orientação da população de estados intermediários. A distribuição espacial de  $\gamma_2$  em relação à direção de  $\gamma_1$  apresentará então uma anisotropia, chamada correlação angular.

A função correlação angular entre  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  pode ser descrita como (FRAUENFELDER 1965):

$$W(\vec{\gamma}_1 \cdot \vec{\gamma}_2) = W(\theta) = 1 + \sum_{k=2}^{k_{\text{máx}}} A_{kk} P_k(\cos\theta).$$

com  $k$  par e  $k_{\text{m\`a}x} = \min. \text{ de } (2I, 2L_1, 2L_2)$  onde  $I$  é o spin do estado intermediário,  $L_1$  e  $L_2$  as ordens multipolares de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  respectivamente, e  $P_k(\cos\theta)$  os polinômios de Legendre de ordem  $k$ .

Os coeficientes  $A_{kk}$  podem por sua vez ser escritos como

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

sendo

$$A_k^{(1)} = A_k(L_1, L'_1, I_1, I)$$

e

$$A_k^{(2)} = A_k(L_2, L'_2, I_f, I)$$

onde  $L$  e  $L'$  são as ordens multipolares envolvidas na transição. Admite-se geralmente que  $L' = L + 1$  e que as ordens multipolares superiores são negligenciáveis.

Os  $A_k$  são da forma:

$$A_k(L, L', I_j, I) = \frac{F_k(LLI_j, I) + 2\delta F_k(LL'I_j, I) + \delta^2 F_k(L'L'I_j, I)}{1 + \delta^2}$$

onde  $\delta$  é a razão de mistura ( $\delta^2 = \text{razão de intensidades}$ ) e os coeficientes  $F_k$  são tabulados em várias referências (FRAUENFELDER 1965) (WAPSTRA 1962).

A função correlação angular não perturbada fica pois determinada por sete quantidades relacionadas com propriedades nucleares:

$$I_1, I, I_f, L_1, L_2, \delta_1, \delta_2.$$

As correlações mensuráveis podem ser expressas na forma

$$W(\theta) = 1 + A_2 P_2(\cos\theta) + A_4 P_4(\cos\theta) \quad (k_{\text{máx}}=4)$$

Apenas duas constantes  $A_2$  e  $A_4$  são obtidas a partir das medidas.

Esse fato leva a que apenas em conjunto com outros resultados obtidos independentemente é que o método da correlação angular permite chegar a uma determinação unívoca dos parâmetros acima. É claro que isso não impede de conhecer experimentalmente uma correlação ou de prever uma correlação conhecidos os parâmetros.

O método experimental consiste na medida da taxa de coincidências entre  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  em função do ângulo entre as direções de emissão. A figura 2.2 ilustra o processo.

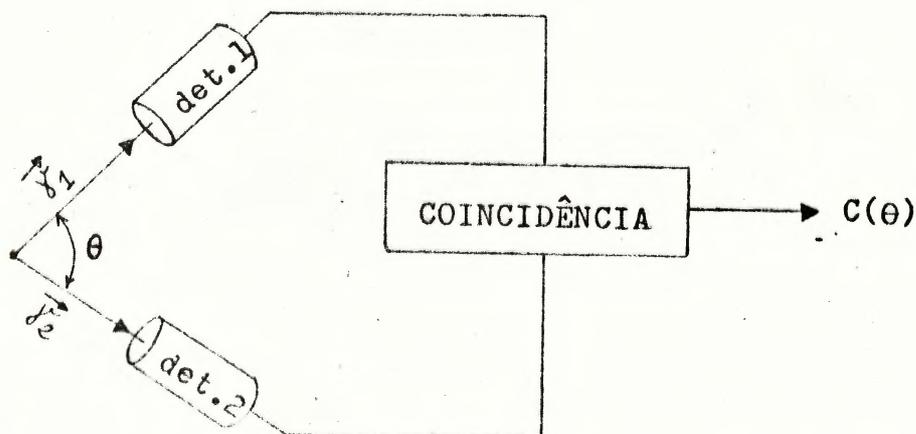


figura 2.2:

No caso, o circuito de coincidência tem a capacidade de identificar os pares de gamas que constituem uma cascata.

## 2.2 - Correlações angulares perturbadas

No parágrafo anterior foi dito que a função  $W(t)$  dependia apenas de propriedades nucleares. Isso é verdadeiro se durante a vida do estado intermediário a orientação do spin não é perturbada. Podem ocorrer perturbações através da interação dos momentos nucleares com campos externos. Neste caso, a correlação angular é dependente também da evolução no tempo do estado intermediário. Temos então as chamadas correlações angulares perturbadas (CAP). As medidas de CAP podem ser empregadas para a determinação dos momentos nucleares ou, conhecidos estes, dos campos atuantes. Um desenvolvimento do formalismo das correlações angulares perturbadas pode ser encontrado em (STEFFEN 1965).

A função correlação angular perturbada por campos extranucleares pode ser expressa na forma:

$$W(\vec{\gamma}_1, \vec{\gamma}_2, t) = \sum_{k_1 k_2 N_1 N_2} A_{k_1}^{(1)} A_{k_2}^{(2)} G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \left[ (2k_1 + 1)(2k_2 + 1) \right]^{-1/2} \\ \times Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2) \quad (2-1)$$

O fator de perturbação  $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$  vem definido por:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I+m_a m_b} \left[ (2k_1 + 1)(2k_2 + 1) \right]^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m_a' & -m_a & N_2 \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m_b' & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \langle m_b' | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_b' | \Lambda(t) | m_a' \rangle^*$$

resultado obtido originalmente por Abragam & Pound.  $\Lambda(t)$  é o operador que descreve a evolução do estado intermediário.

O fator de perturbação  $G_{kk}^{NN}(t)$  descreve completamente a influência da perturbação. A partir dele se obtêm as expressões próprias para cada tipo de interação (STEFFEN 1965).

Não existindo perturbação,  $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2} = \delta_{k_1 k_2} \cdot \delta_{N_1 N_2}$  e  $W(t)$  não depende de  $t$ .

A expressão (2-1) corresponde a uma situação ideal, em que se observa o  $\gamma_2$  em um intervalo de tempo  $[t, t+dt]$  depois da emissão de  $\gamma_1$ . Na realidade, a resolução temporal do equipamento é finita, podendo ser aproximada por uma distribuição gaussiana caracterizada por uma largura  $\tau_R$ . Existem então duas situações limite de observação, bem caracterizadas:

a)  $\tau_N \ll \tau_R$ . Neste caso não se pode observar detalhes da evolução temporal do estado intermediário, mas sim o comportamento integrado da correlação angular durante o tempo de resolução. Isso caracteriza o chamado Método Integral.

b)  $\tau_N \gg \tau_R$ . Neste caso pode-se observar detalhes da evolução temporal da função correlação angular. Em geral, deve-se levar em conta que se observa uma convolução da evolução temporal com a resolução. Tem-se então o chamado Método Diferencial. A figura 2.5 é bastante elucidativa a esse respeito.

### 2.3 - Técnicas experimentais para observação de correlações angulares

Definimos uma coincidência a um ângulo  $\theta$  como sendo a detecção de um par de radiações formando a cascata de nosso interesse, com as direções de propagação a um ângulo  $\theta$ . Então, para que haja uma coincidência a um ângulo  $\theta$  é necessário que:

- a) as direções de emissão de  $\gamma_1$  e de  $\gamma_2$  formem um ângulo  $\theta$ .
- b) um  $\gamma_1$  seja detectado no detetor 1 e um  $\gamma_2$  no detetor 2.
- c) as radiações  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  sejam geneticamente relacionadas.

Experimentalmente os requisitos acima são verificados por condições de medida. O ângulo de observação é obtido pelo posicionamento dos detetores. A identificação dos gamas como sendo  $\gamma_1$  ou  $\gamma_2$  é feita por sua energia. Os detetores normalmente utilizados dão uma resposta proporcional à energia da radiação incidente, sob a forma de impulsos elétricos. Estes impulsos são analisados em amplitude, consegue-se assim uma análise em energia. Impondo como uma condição de coincidência essa análise em energia, obtém-se a seleção dos gamas de interesse. A condição de serem as radiações geneticamente relacionadas é verificada através de uma coincidência no tempo. A figura 2.3 mostra o diagrama simplificado de um dispositivo capaz de atender às exigências acima.

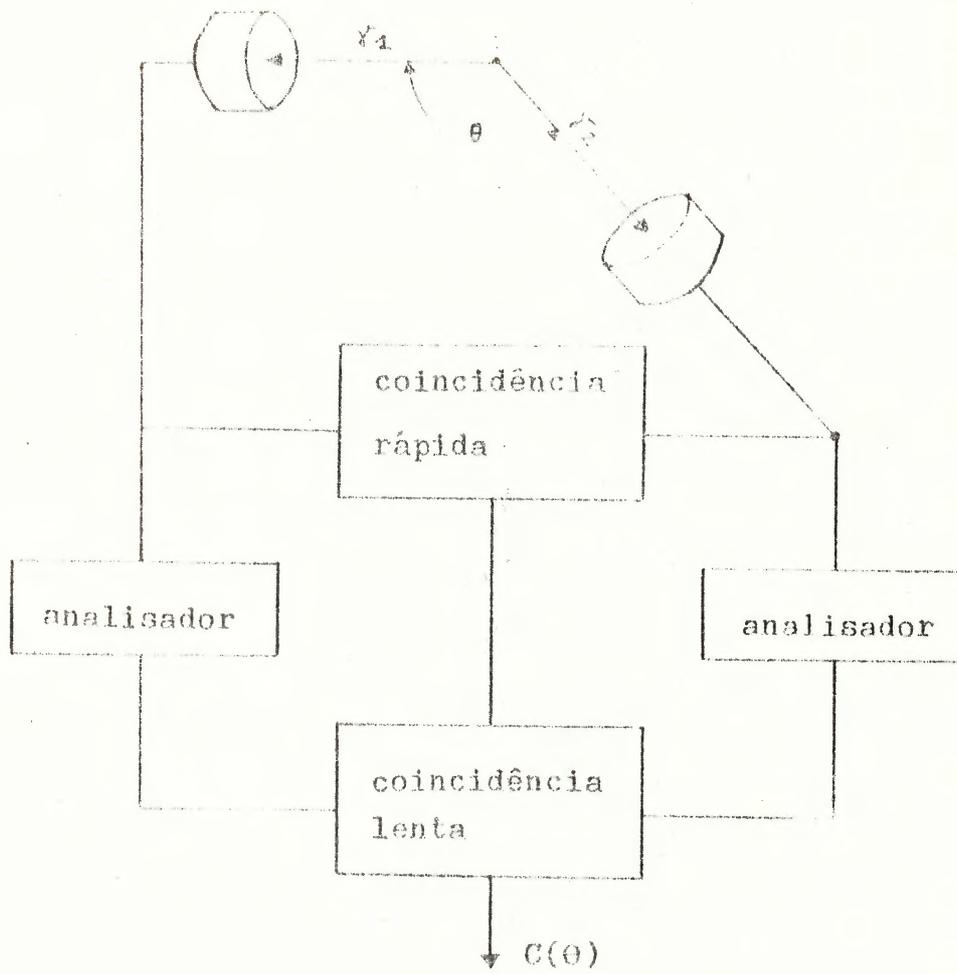


figura 2.3: diagrama simplificado de um dispositivo para determinação de coincidências.

O dispositivo empregado em nossas medidas foi implementado na forma mostrada na figura 2.4 .

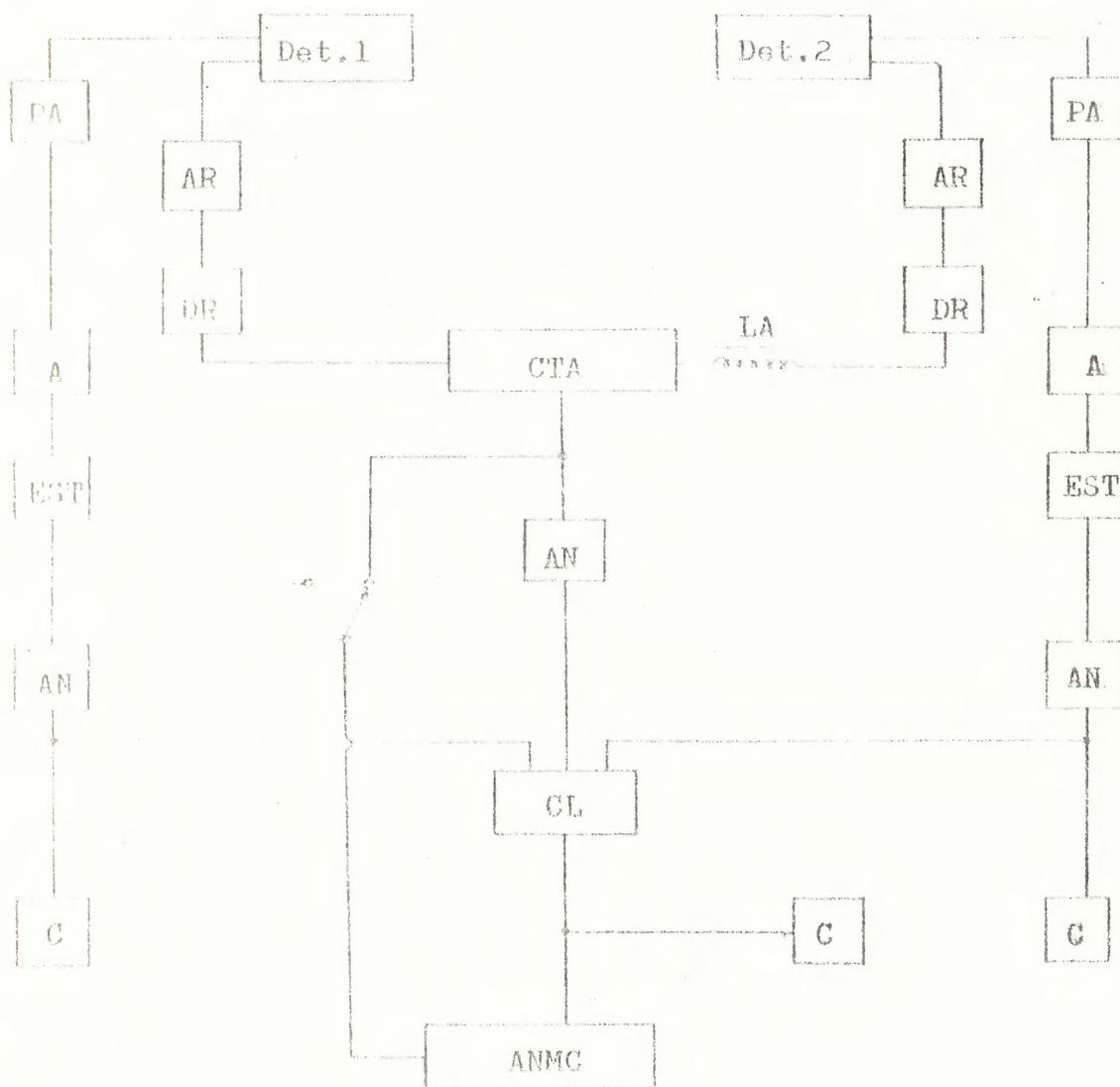


figura 2.4 :

Na figura 2.4 os símbolos correspondem a:

- P A - préamplificador.
- A R - amplificador rápido.
- D R - discriminador rápido tipo LLT.
- C T A - conversor de tempo em amplitude tipo "start-stop".
- A N - analisador de amplitude de impulsos.
- A - amplificador conformador de impulsos.
- C - contador de impulsos.
- C L - circuito de coincidência.
- A N M C - analisador multicanal.
- L A - linha de atraso.
- E S T - estabilizador de ganho.

O conversor tempo-amplitude aceita impulsos de partida e parada que venham na ordem correta, gerando um sinal de saída cuja amplitude é proporcional ao intervalo de tempo entre eles. O analisador que vem a seguir permite então selecionar o intervalo de tempo de interesse. A linha de atraso colocada em um dos canais serve para compensar as diferenças no tempo de propagação dos sinais e também para fazer com que a ocorrência simultânea de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  ( $\Delta t=0$ , "PROMPT") resulte em sinais de saída do CTA diferentes de zero. Com isso se pode observar também os tempos negativos. As figuras 2.5-a) e 2.5-b) mostram a forma típica dos espectros da saída do CTA em experiências integrais e diferenciais.

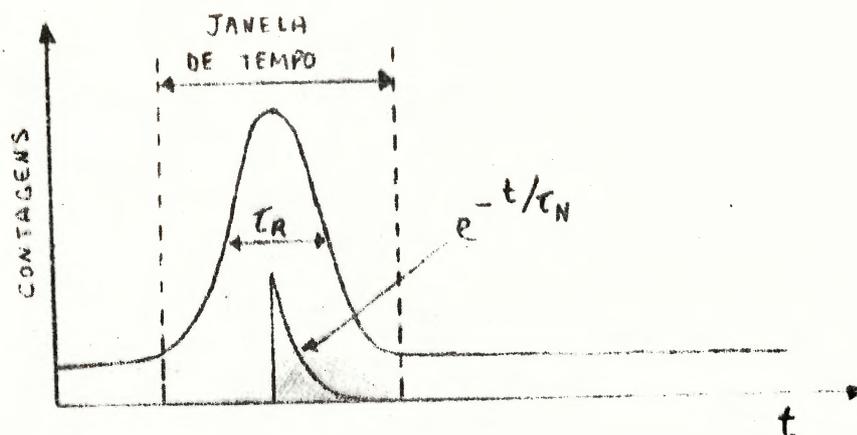


figura 2.5-a:

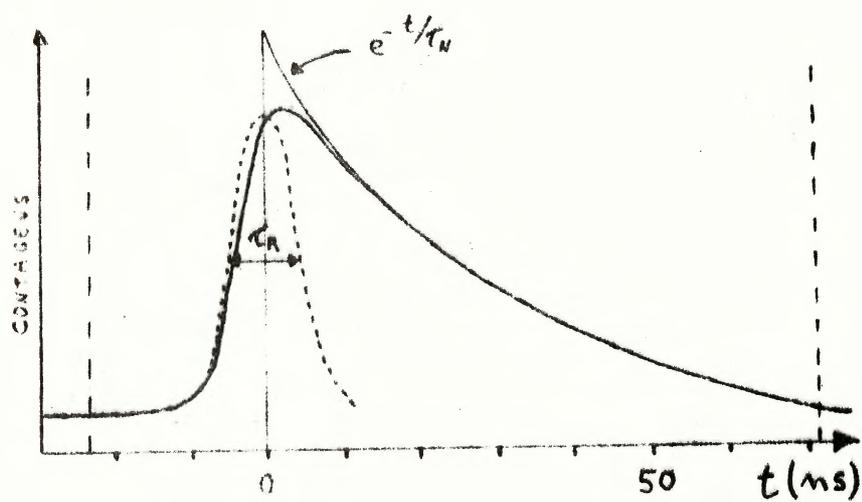


figura 2.5-b:

Nas medidas diferenciais, acumula-se no analisador multicanal os espectros de tempo, os quais contêm a informação sobre a evolução temporal da  $W(\theta)$  e portanto sobre as interações hiperfinas.

Nas medidas integrais, dois procedimentos podem ser adotados:

a) Seleciona-se nos dois canais as energias correspondentes aos gamas de interesse. As contagens de coincidências em função do ângulo são então obtidos diretamente do contador de impulsos.

b) Seleciona-se em um canal a energia de um dos gamas. Acumula-se então no multicanal os espectros de energia em coincidência do outro canal. Neste caso se pode efetuar a posteriori a seleção de energia do segundo gama, correção de contribuições de picos vizinhos, etc.

## 2.4 - Correlações angulares em campos magnéticos

Vamos considerar em primeiro lugar o caso de campos magnéticos estáticos, aplicados perpendicularmente ao plano dos detetores, não existindo outra perturbação sobre os estados intermediários. Como foi visto anteriormente, a função correlação angular não perturbada pode ser expressa por

$$W(\theta) = \sum_k A_k P_k(\cos\theta)$$

ou na forma equivalente e às vezes mais conveniente

$$W(\theta) = \sum_k b_k \cos k\theta$$

Ao ser aplicado um campo magnético  $\vec{H}$  perpendicular ao plano dos detetores, os núcleos precessionarão com a frequência de Larmor  $\omega_L$  dada por

$$\omega_L = - \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{H}}{I \hbar} = - g \mu_N \frac{H}{\hbar} = 4.78 \times 10^3 \cdot g \cdot H$$

onde  $g$  é o fator  $g$  nuclear.

Então, em um tempo  $t$  o ângulo de precessão será  $\Delta\theta = \omega_L t$ , e a função correlação angular será expressa por

$$W(\theta, \underline{H}, t) = \sum_k b_k \cos k(\theta + \omega_L t)$$

Dependendo de a medida ser feita pelo método diferencial ou integral, podemos observar  $\omega_L$  ou  $\Delta\theta$ . A seguir vamos examinar em mais detalhes o que afirmamos acima.

Seja uma função  $W(\theta)$  com  $A_2 \neq 0$  e  $A_4 = 0$ . Esta função em gráfico tem a forma mostrada na figura 2.6, onde mostramos

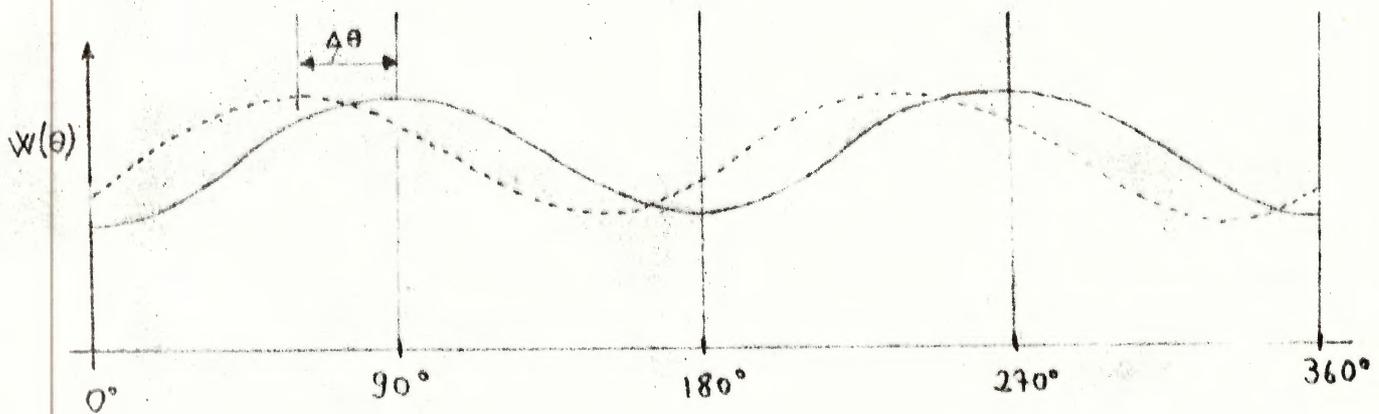


figura 2.6 :

também o deslocamento  $\Delta\theta$  que ocorre em um tempo  $t$  devido à velocidade angular  $\omega_L$ . É fácil visualizar que os detectores verão a precessão como uma oscilação da  $W(\theta)$  no tempo. A saída do CTA terá a forma mostrada na figura 2.7a. A função correlação angular será dada por

$$W(\theta, t) = \sum_k A_k G_k(t) P_k(\cos\theta)$$

onde  $G_k(t)$  é o fator de perturbação que inclui a dependência temporal. O gráfico correspondente está na figura 2.7.b .

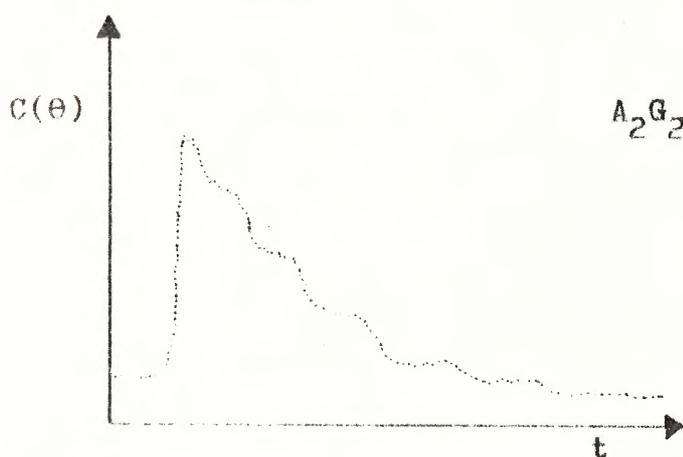


figura 2.7-a

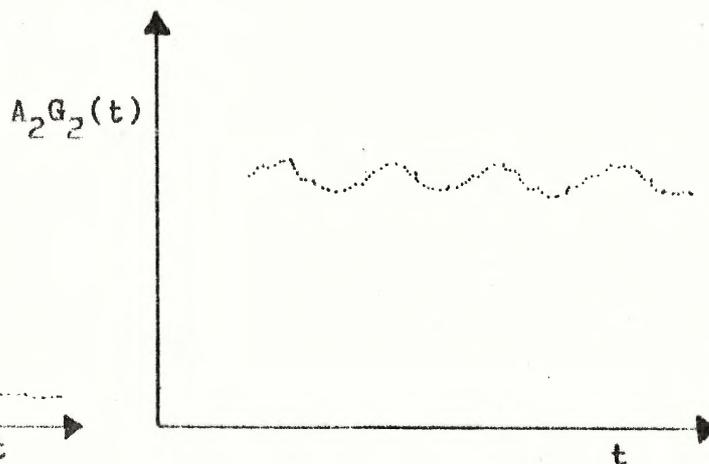


figura 2.7-b

Quando se empregam amostras ferromagnéticas policristalinas não polarizadas por campo externo, a expressão acima para a  $W(\theta, t)$  não pode ser usada. Na interpretação dos dados experimentais deve ser levado em conta uma média feita sobre todas as orientações de magnetização existentes no policristal. A expressão correspondente para a  $W(\theta, t)$  é

$$W(\theta, t) = \sum_k A_k G_k(t) P_k(\cos\theta)$$

onde

$$G_k(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=1}^k \cos N\omega_L t$$

Em nosso caso particular com  $\Lambda_4 = 0$  a função  $\Lambda_2 G_2(t)$  contém toda a informação sobre os valores de  $\omega_L$  e portanto sobre os valores de campo H atuantes na amostra. Uma distribuição de valores de H aparecerá como uma correspondente distribuição de valores de  $\omega_L$ . Isto se torna mais claro se pensarmos que a transformada de Fourier de  $\Lambda_2 G_2(t)$  nos dá o espectro de frequências  $\omega_L$ . Como  $\omega_L = \text{constante} \cdot g \cdot H$ , conhecido g teremos diretamente a distribuição de campos. Esta é a característica mais importante do método diferencial. Efeitos de perturbações aleatórias também podem ser discernidos.

No caso de uma medida integral,  $\tau_N \ll \tau_R$ , não poderemos observar a evolução de  $W(\theta, t)$  no tempo, mas sim um valor médio, efetivo, de  $\Delta\theta$ . Neste caso,

$$W(\theta, \pm H, t \rightarrow \infty) = \overline{W(\theta, \pm H)} = \frac{1}{\tau_N} \int_0^\infty \sum_k b_k \cos k(\theta \pm \omega_L t) e^{-t/\tau_N} dt$$

$$= \frac{\sum b_k \cos k(\theta \pm \Delta\theta_k)}{[1 + (k\omega_L \tau_N)^2]^{1/2}}$$

onde

$$\Delta\theta_k = \frac{1}{k} \arctg(k\omega_L \tau_N)$$

A correlação angular terá então a mesma forma, apenas atenuada e deslocada de um ângulo  $\Delta\theta_k$ . Do deslocamento  $\Delta\theta_k$  pode-se tirar o valor de H. Em comparação com o método diferencial, a integral apresenta dois grandes inconvenientes:

- a) a determinação de  $H$  depende do conhecimento de  $g$  e também de  $r_N$ .
- b) não é possível distinguir as distribuições de campo. Obtém-se um valor de campo médio que será interpretado por um modelo de campo único ou não. Esse tipo de medida é chamado de método da Rotação Integral da Correlação Angular.

Em casos de rotação muito pequena,  $\Delta\theta < 5^\circ$ , pode-se empregar uma variante do método que é mais eficiente em termos de estatística de contagem e de rejeição de erros sistemáticos. É o chamado Método da Razão Integral, que descreveremos a seguir.

Dependendo dos valores de  $A_2$  e  $A_4$ , haverá ângulos para os quais a tangente  $\partial W(\theta)/\partial\theta$  será máxima. Para o caso considerado, com  $A_2 \neq 0$  e  $A_4 = 0$ , isso vai ocorrer para os ângulos  $45^\circ$ ,  $135^\circ$ ,  $225^\circ$  e  $315^\circ$ . Neste caso, aproximando a função  $W(\theta)$  por uma linha reta, teremos no entorno dos ângulos  $135^\circ$  e  $225^\circ$ :

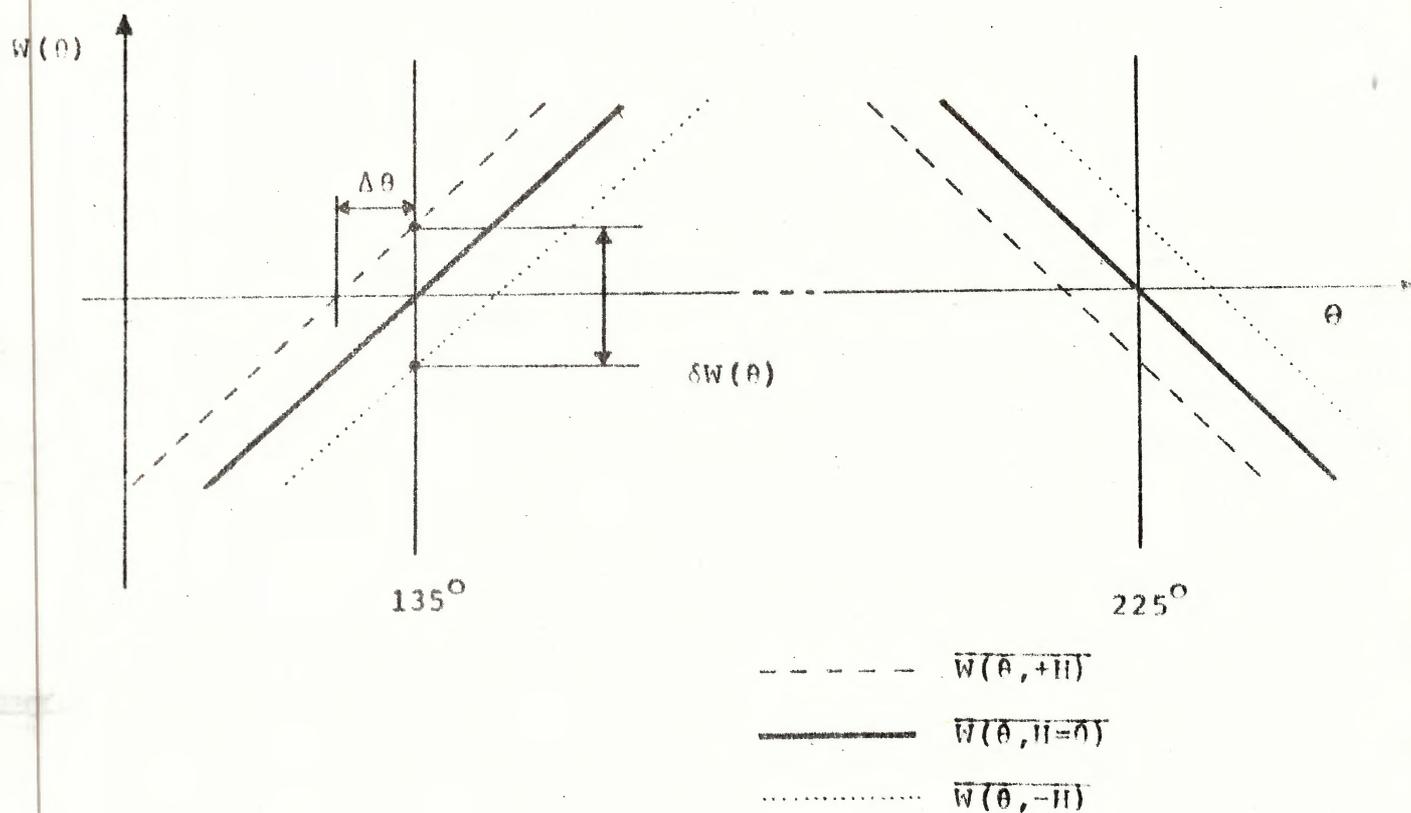


figura 2.8 :

A função correlação angular medida a angulo fixo apresentará então um efeito  $\delta W(\theta)$  ocasionado pela mudança de sentido do campo aplicado. Esse efeito é dado por um parâmetro  $r(\theta, H)$  definido por

$$r(\theta, H) = \frac{\overline{W(\theta, +H)} - \overline{W(\theta, -H)}}{\overline{W(\theta, +H)} + \overline{W(\theta, -H)}}$$

Verifica-se que  $r(135^\circ, H) = -r(225^\circ, H)$

Demonstra-se que para  $\theta = 135^\circ$

$$r(\theta, H) = 2b_2 \overline{G_2(\infty)} \omega_L \tau_N$$

onde o fator de perturbação integral  $\overline{G_2(\infty)}$  leva em conta a atenuação da correlação angular por perturbações aleatórias.

## CAPÍTULO 3

Estudo Experimental do campo Hiperfino em As-Fe3.1 - Introdução

Como já foi visto no cap. 1, os núcleos de átomos incluídos em matrizes ferromagnéticas ficam sujeitos a campos hiperfinos diferentes daqueles dos átomos livres. Esses campos dependem de propriedades dos átomos dissolvidos e da matriz. Os mecanismos que lhes dão origem não são ainda completamente entendidos, embora existam modelos que conseguem explicar parcialmente algumas características do comportamento sistemático conhecido.

O arsênico situa-se em uma região da tabela periódica onde ocorre uma inversão de sinal no campo hiperfino magnético ( $H_{hf}$ ), de solutos em matriz de Fe, Ni e Co. É pois de grande interesse a obtenção dos valores exatos de campo, para o estabelecimento da sistemática. Recentemente foram efetuadas algumas medidas de  $H_{hf}$  do As em matrizes de Fe, Co e Ni, com resultados discordantes. Com a finalidade de esclarecer as discrepâncias, efetuamos um estudo daqueles campos hiperfinos por correlação angular perturbada. Para as medidas, utilizou-se a cascata 121-279 keV no  $As^{75}$ , a qual tem como estado intermediário o nível de 279 keV. Esta cascata é

populada pela desintegração radioativa do  $\text{Se}^{75}$ . O esquema de decaimento correspondente está mostrado na fig. 3.1.

Foi empregado nas medidas de CAP o método da razão integral, dado que a pequena vida do estado intermediário ( $\tau = 0,8 \text{ ns}$ ) torna impraticável a aplicação do método diferencial. No cap. 2 encontra-se uma descrição bastante detalhada do funcionamento e das possibilidades de ambas as técnicas.

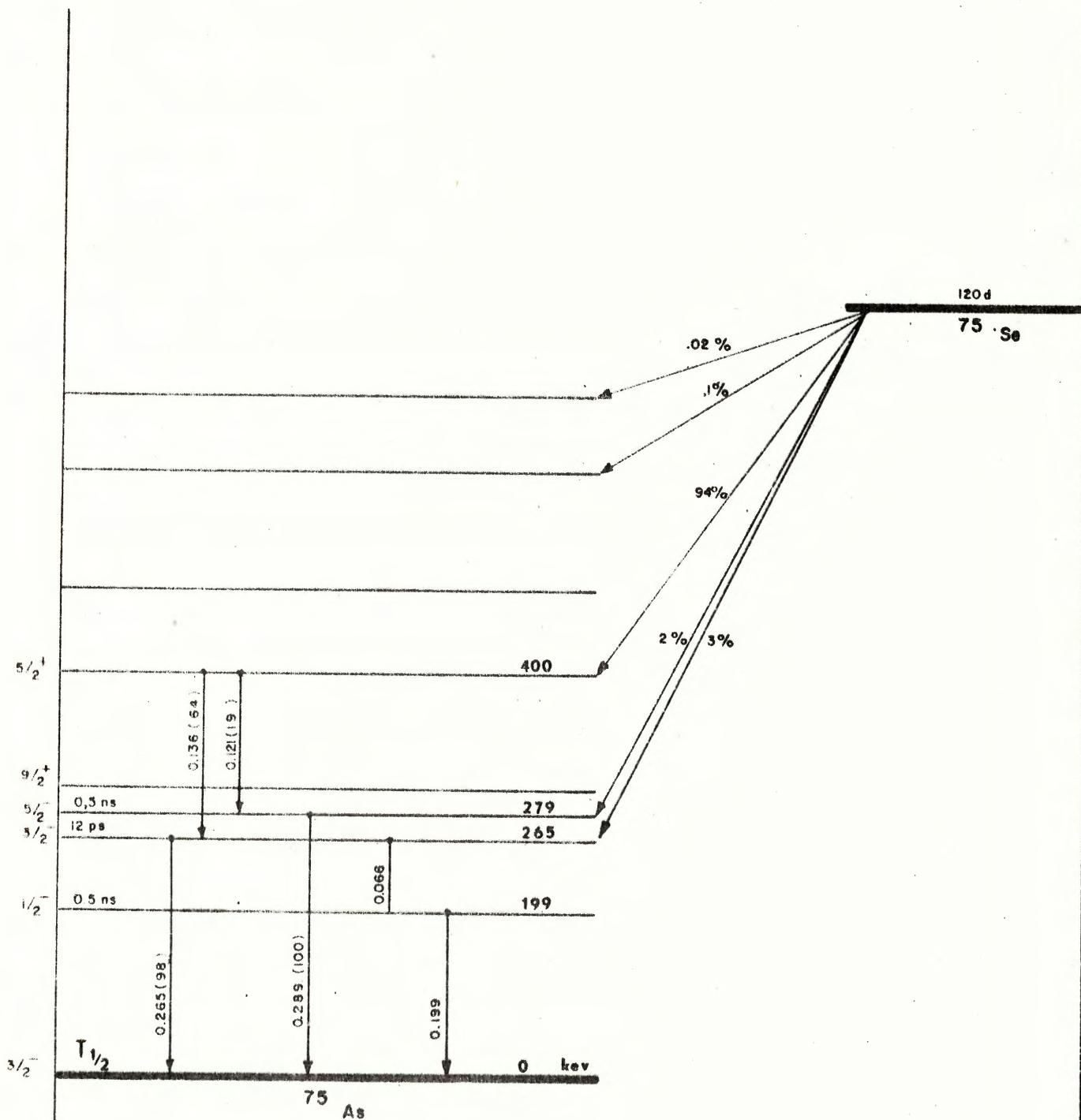
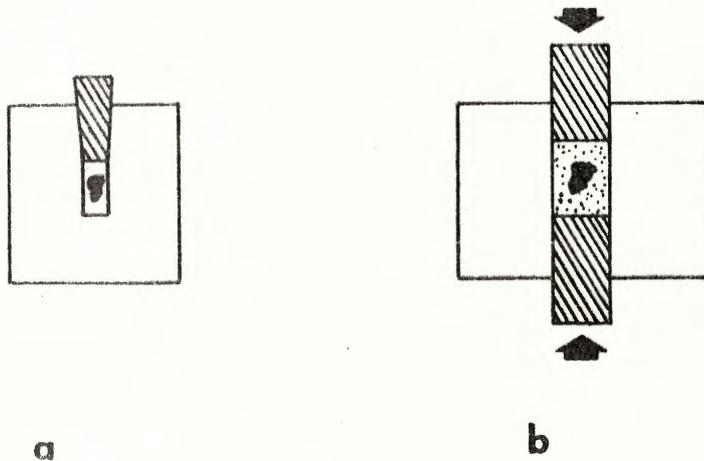


fig. 3.1

### 3.2 - Preparação das amostras

As amostras de Se-Fe tanto radioativas como inativas, foram obtidas pela fusão dos componentes em forno de indução de alta frequência sob atmosfera de argônio. Os componentes eram de alta pureza, 99.999% para o Fe e 99.99% para o Se. Dois tipos de agregação dos componentes antes da fusão foram empregados:

a) O selênio foi colocado no interior de um pote de ferro selado em vácuo. b) O selênio foi misturado com pó de ferro previamente reduzido e depois compactado em forma cilíndrica por prensagem.



No processo de preparação b) a condição de reação em presença de excesso de ferro é melhor realizada devido à penetração do Se líquido ou gasoso entre os grãos de Fe.

Em ambos os casos a massa total da amostra era de aproximadamente um grama e as dimensões do cilindro an-

tes da fusão de 5mm de diâmetro por ~8mm de comprimento. Para as amostras radioativas, a quantidade de selênio utilizada foi da ordem de 5 mg. com uma atividade de ~25 uCi. Nas amostras feitas para obtenção de Fe-Se não radioativo essa quantidade chegou a 50 mg. As amostras de Ni-Se foram preparadas pelo mesmo processo. Ao efetuar a fusão, a temperatura era elevada lentamente a fim de permitir ao Se difundir-se na matriz. Com uma elevação rápida demais ocorria evaporação do Se dada a sua alta pressão de vapor. A perda de atividade durante as fusões não passou de 5%. Em alguns casos foi efetuada uma cunhagem após a fusão para restabelecer a simetria cilíndrica.

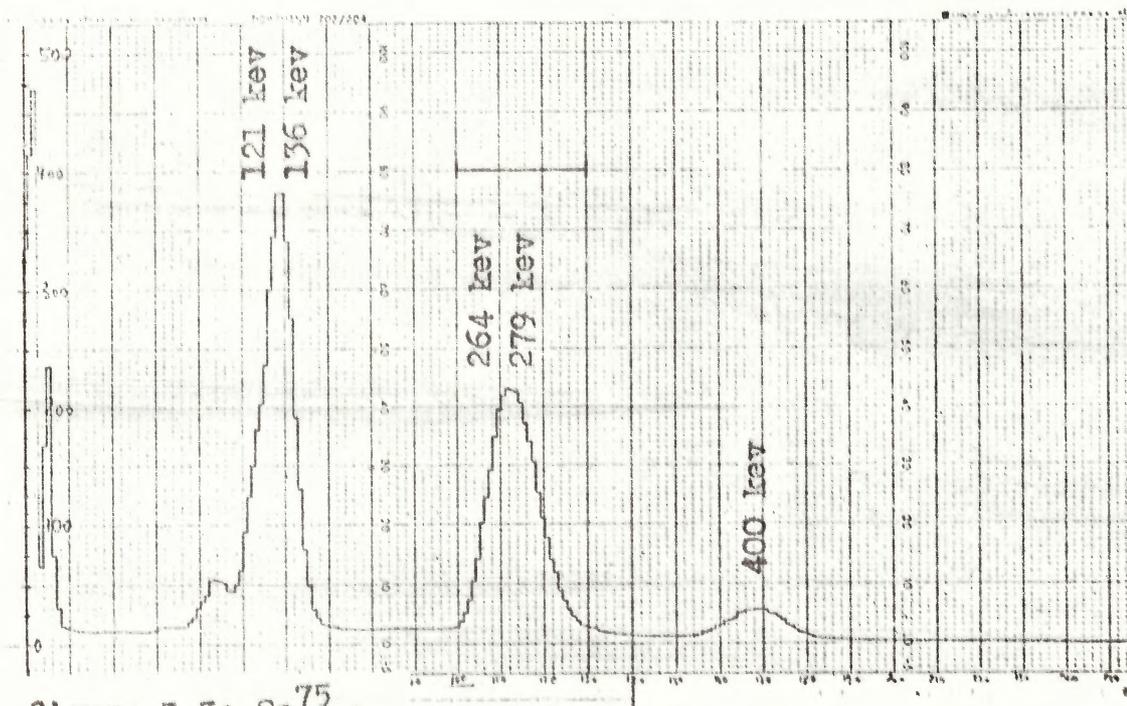


figura 3.3:  $Se^{75}$   
Espectro simples  
com detetor de NaI

### 3.3 Procedimento de medida

As medidas do campo hiperfino foram feitas pela observação da razão integral das coincidências com campo magnético aplicado em sentidos alternados. A cascata utilizada, 121-279 keV no  $\text{As}^{75}$ , é muito conveniente sob vários aspectos: longa vida do isótopo pai, tempo de vida conveniente do estado intermediário, intensidade razoável e alta anisotropia ( $\Lambda_2 = -0,40$ ). Como único inconveniente, existe a proximidade em energia da cascata 136-264 keV. Esta última é competitiva com a primeira como canal de decaimento do nível  $5/2^+$ , a 400 keV do  $\text{As}^{75}$ , apresentando uma intensidade três vezes maior. Devido à pequena anisotropia da cascata 136-264 keV ( $\Lambda_2 = 0,03$ ) e à pequena vida do estado intermediário (12 ps), uma observação simultânea das duas resulta em um efeito de campo de pequena magnitude. Em nossas medidas, resolvemos esse problema pelo emprego de um detetor de germanio de alta resolução para obter o espectro de energia em coincidência na região de 100 a 150 keV, o que permitiu separar a contribuição do pico de interesse. A condição de energia correspondente aos picos 264 e 279 keV foi aplicada sobre um espectro obtido com um detetor de NaI(Tl) (fig. 3.3). Durante as medidas as amostras eram colocadas no entreferro de um imã coaxial de pequenas dimensões e baixo campo disperso, ficando sujeitas a um campo polarizador de 2.2 KOe perpendicular ao plano dos detetores.

O número de coincidências foi computado a partir dos espectros de energia em coincidência obtidos no

detetor de GeLi para campo normal e reverso, os quais permitiam também calcular as contribuições de Compton do pico 136 keV. A forma típica destes espectros pode ser vista na fig. 3.5. O diagrama de blocos do equipamento de medida pode ser visto na figura 3.6.

figura 3.4:  
Espectro simples  
com detetor de GeLi.

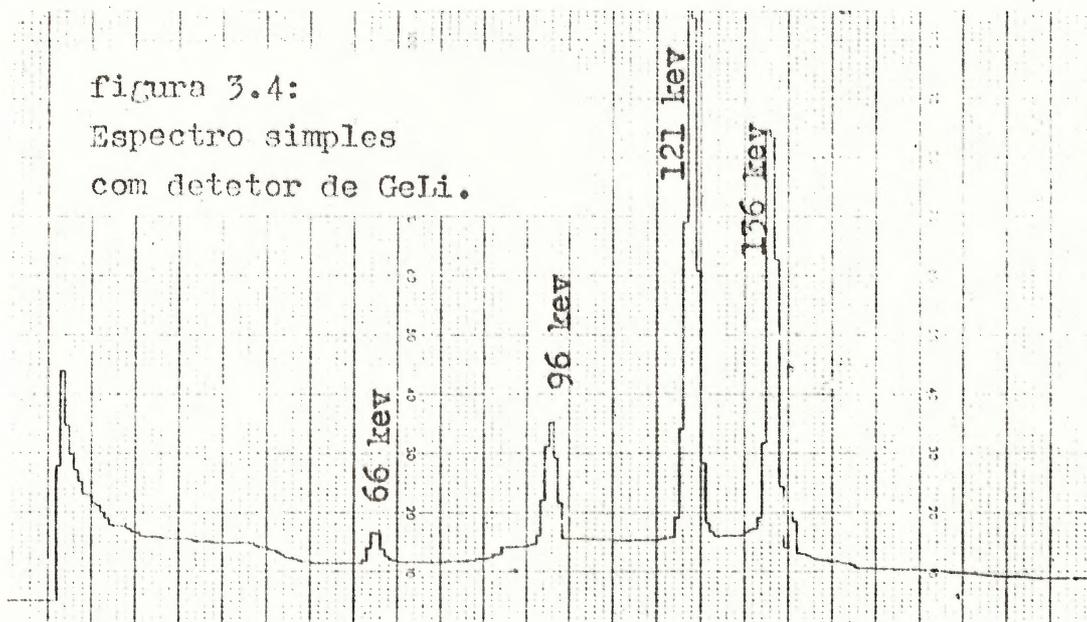
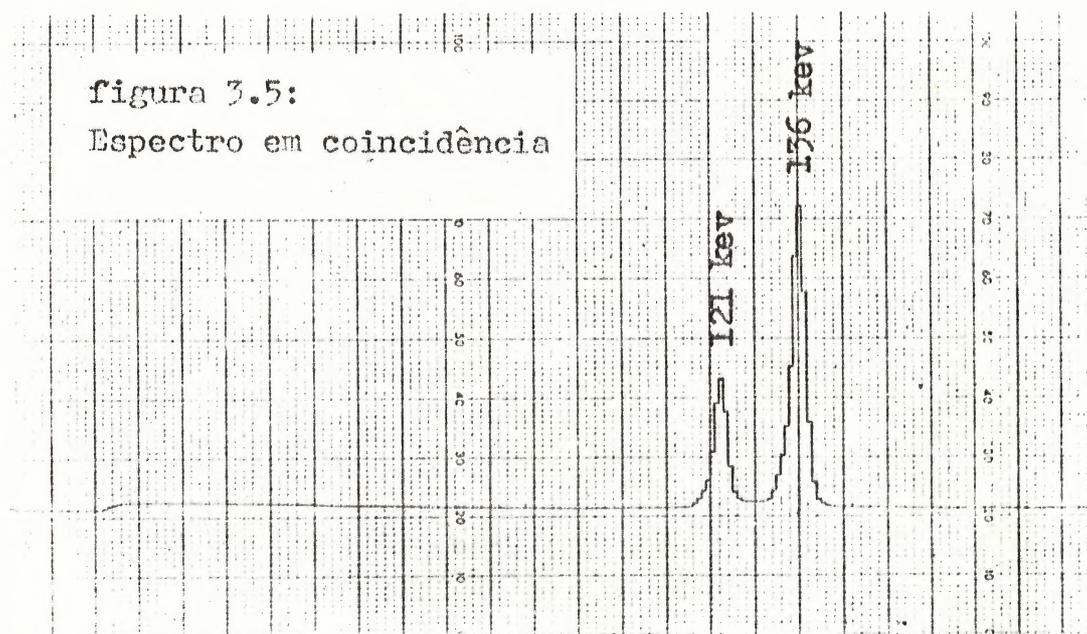


figura 3.5:  
Espectro em coincidência



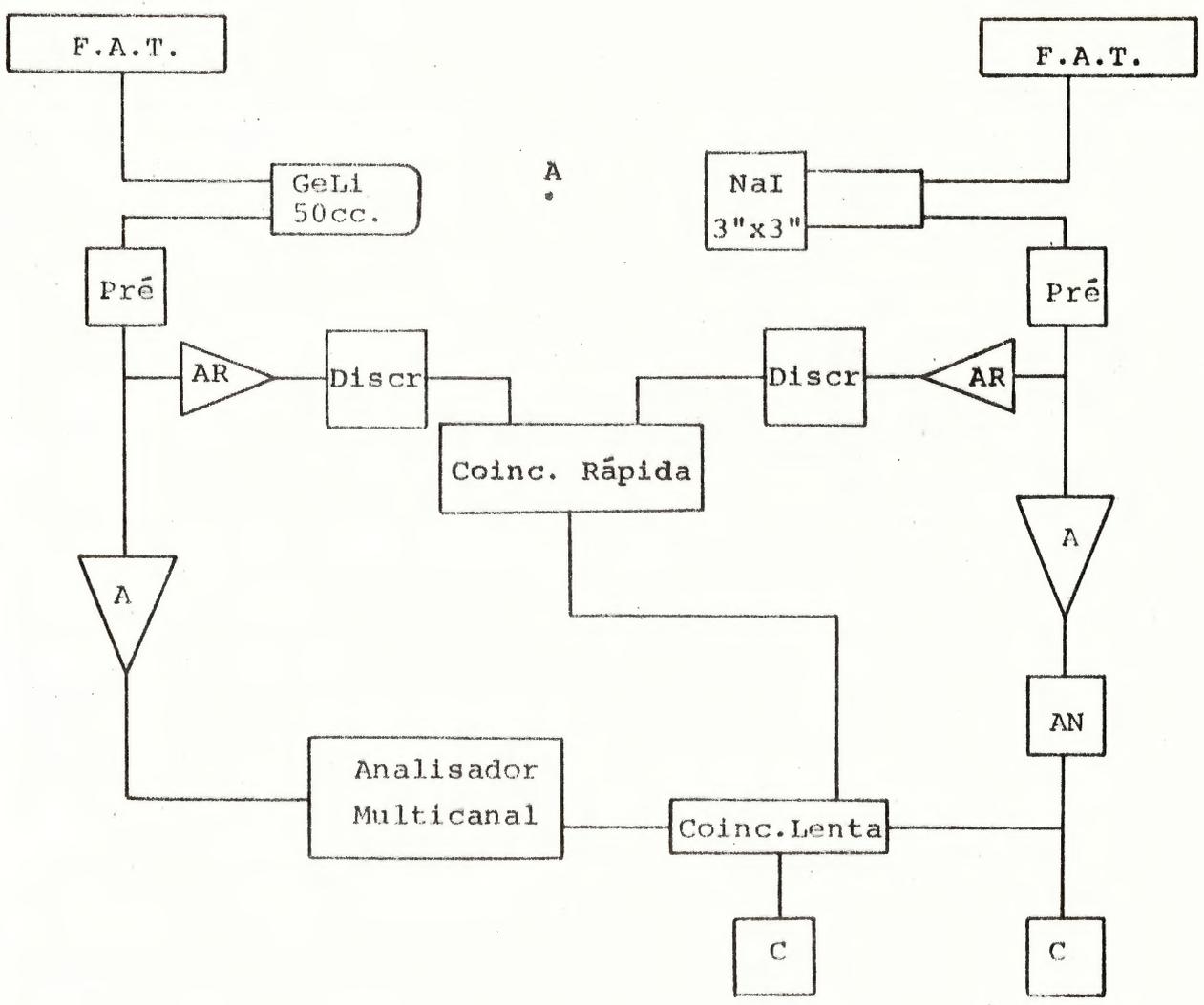


figura 3.6: Diagrama de blocos do equipamento de medida.

### 3.4 - Resultados das medidas de CAP

Várias medidas independentes foram realizadas, todas indicando um campo hiperfino muito baixo ( $\sim 20$  KOe), em desacordo com os valores publicados anteriormente. Essas medidas foram feitas com distintas amostras e arranjos experimentais semelhantes mas não idênticos. Os resultados que são mostrados a seguir foram obtidos em sequência, durante um pequeno intervalo de tempo, podendo ser comparados diretamente já que foram obtidos em condições de medida idênticas. A função correlação angular foi medida na mesma geometria, obtendo-se  $b_2 = 0,091 \pm 0,02$ . O erro atribuído a  $b_2$  deve-se em sua maior parte a uma estimativa do erro sistemático devido à não uniformidade de distribuição da atividade na matriz. Isto foi constatado medindo as contagens simples com o detetor fixo e girando a amostra.

Usando o valor experimental  $b_2 = -0.09$ ,  $g_{5/2} = 0.37$ ,  $\tau = 0,8$  ns e a relação

$$r = 2 b_2 \cdot 5 \cdot 10^3 \cdot \tau \cdot g \cdot H,$$

verifica-se que a um efeito  $r = 0.005$  corresponde um campo efetivo  $B_{ef} = 20$  KOe., o que está indicado na fig. 3.7. A amostra I foi preparada pelo processo a) (pote de ferro sólido), a II pelo processo b) (ferro em pó). Na fig. 3.7 estão sumarizados os resultados em matriz de Fe. Os diferentes pontos experimentais correspondem aos valores obtidos com as

fontes e condições de medida indicados na legenda. Medidas preliminares em As-Ni deram como resultado campos hiperfinos nulos dentro do erro experimental.

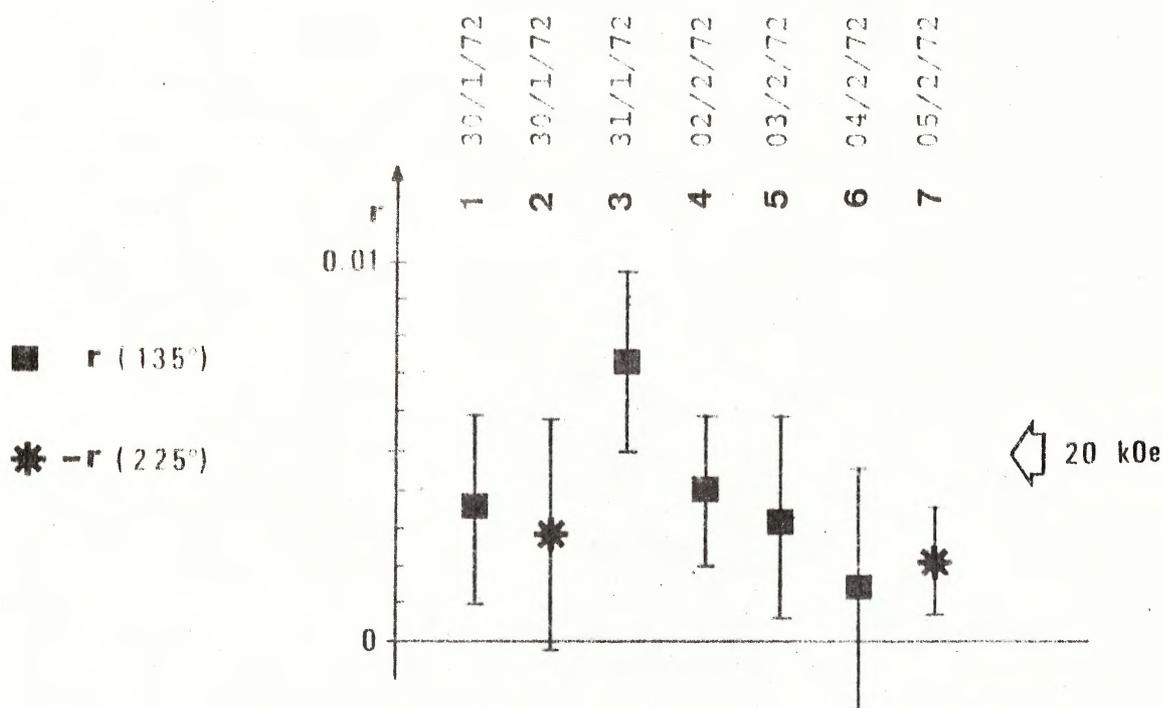


figura 3.7: Resultados obtidos para  $r(135^\circ)$  e  $r(225^\circ)$

em uma série de medidas em As-Fe.

1 - fonte II,  $r(135^\circ)$

2 - fonte II,  $r(225^\circ)$

3 - fonte II,  $r(135^\circ)$

4 - fonte II após cunhagem,  $r(135^\circ)$

5 - fonte I,  $r(135^\circ)$

6 - fonte II, após recozimento,  $r(135^\circ)$

7 - fonte II, após recozimento,  $r(225^\circ)$

### 3.5 - Resultados dos exames metalográficos e por microsonda eletrônica.

Vários indícios nos levaram a pensar na possibilidade de formação de precipitados intermetálicos nas amostras de Se-Fe. Dentre eles citamos: os baixos campos medidos por CAP, a não homogeneidade de distribuição da atividade de Se<sup>75</sup>, o afastamento que o sistema Fe-Se apresenta em relação às condições de solubilidade de Hume-Rothery, o aparecimento de pontos de maior emissividade na parte superior das amostras metálicas em fusão. Esse último seria indicativo de insolubilidade mesmo na fase líquida.

Com o fim de testar essa possibilidade, foram confeccionadas amostras inativas para análises diretas. Conseguiu-se na ocasião corpos de prova metalográficos satisfatórios de Ni-Se, o que não foi possível para o Fe-Se. A seguir são mostradas as macrofotografias<sup>+</sup>, metalografias<sup>+</sup> imagens eletrônicas<sup>++</sup> e raios-X obtidas<sup>++</sup>. Nas figuras 3.8-a, b, c e d vemos uma amostra de Fe-Se após fusão. Nota-se na superfície da mesma a separação entre a matriz de Fe e a fase so-

---

<sup>+</sup> realizadas no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS.

<sup>++</sup> realizados na microsonda eletrônica do Departamento de Engenharia dos Materiais do C.T.A. - São José dos Campos.

brenadante. Com os aumentos maiores torna-se visível o habitus de cristalização e as marcas da raspagem para obtenção de material de análise por raios-X. Nas fig. 3.9-a, b, c e d vêm-se metalografias em amostras de Ni-Se. A fig. 3.9-b mostra a parte superior da gota onde ocorreu a maior concentração de intermetálico. Nas fig. 3.9-c e 3.9-d vêm-se análises de microdureza realizadas com carga de 25 gramas. As impressões menores e maiores correspondem a 166 e 322 HV respectivamente. A fig. 3.10-a mostra um exame de microdureza realizado em uma região escolhida por apresentar todos os aspectos significativos. Essa mesma região foi submetida a exames por microsonda eletrônica, com os resultados que são mostrados nas figuras seguintes.

A fig. 3.10-b é a imagem eletrônica da região mencionada, podendo-se notar as marcas do teste de microdureza. Na fig. 3.10-c vê-se a mesma região em imagem de fluorescência de raios-X, na linha  $k_a$  do Se. Ela mostra univocamente ser o intermetálico o material de maior dureza. Nas figuras 3.10-d e 3.10-e vemos os perfis de concentração levantados nas linhas  $K_a$  do Ni e do Se respectivamente. Dentro do erro experimental do fundo, pode-se dizer que a concentração de Se na matriz é nula.

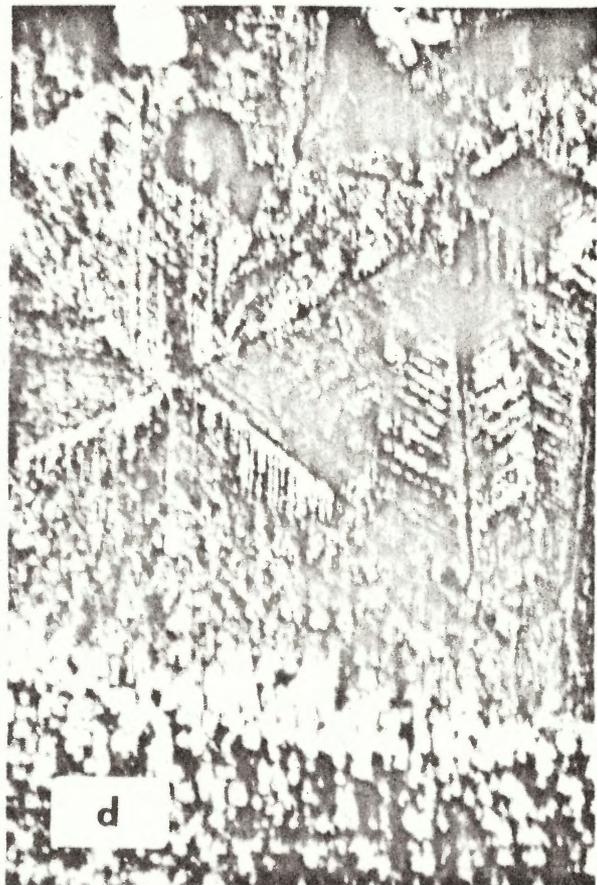


figura 3.8: Amostra de Fe-Se - a) 10 X      b) 30 X  
c) 50 X      d) 150 X

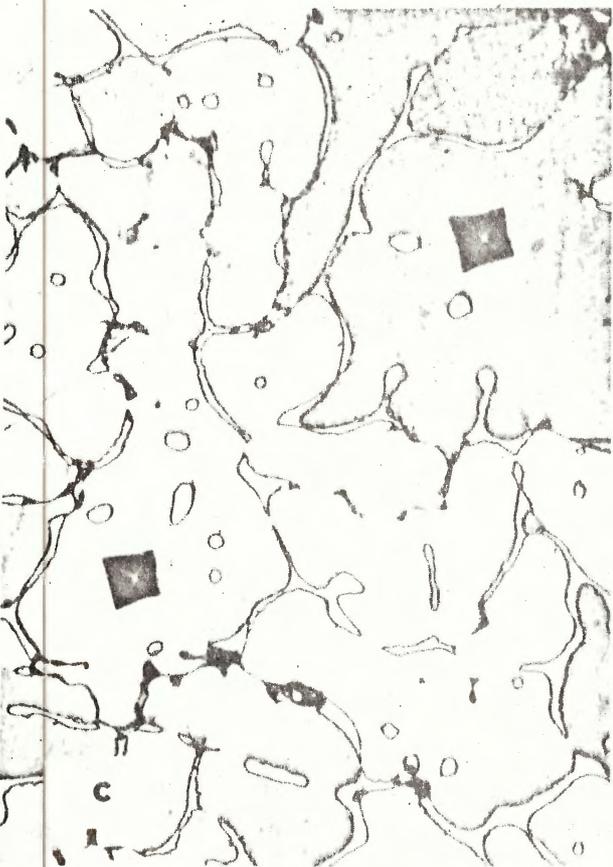
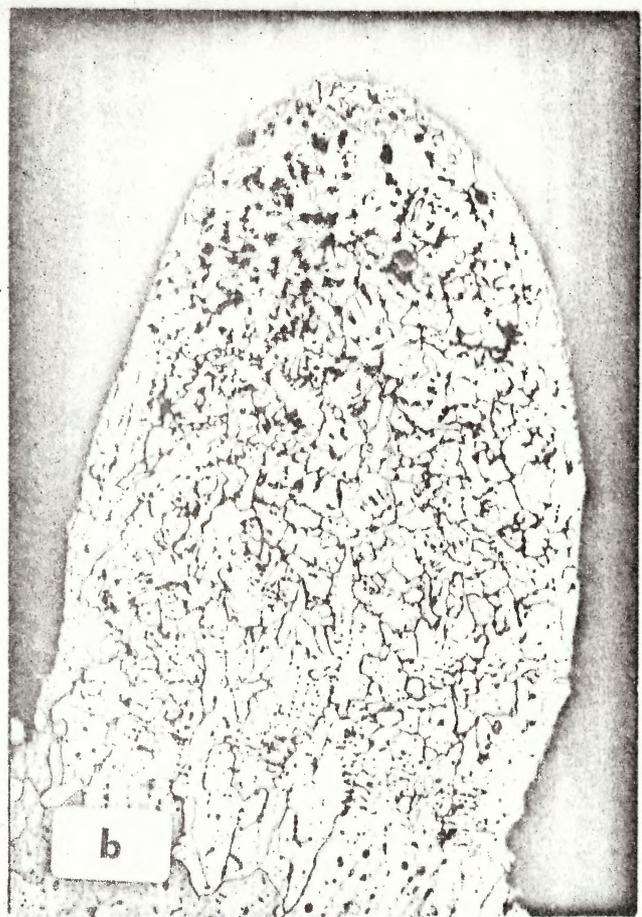
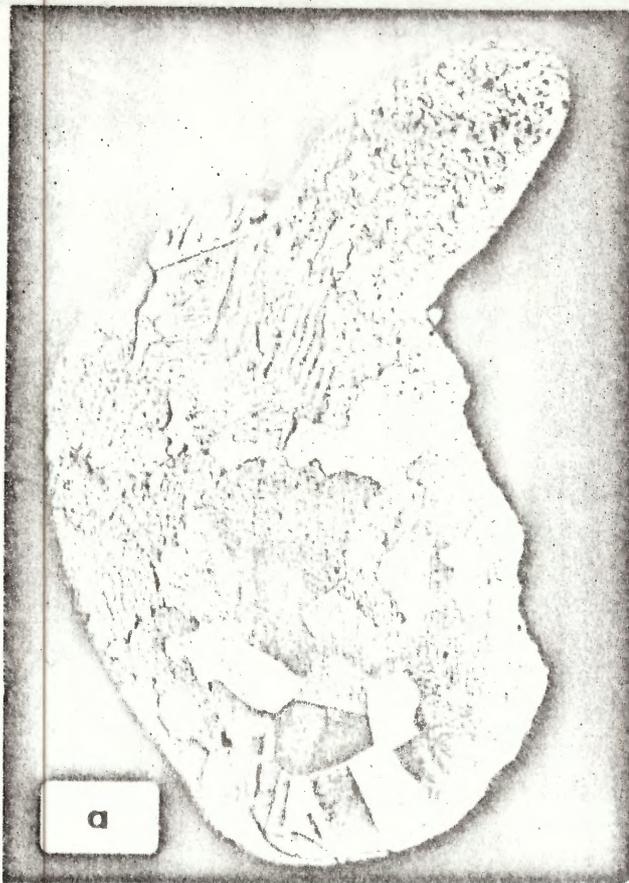
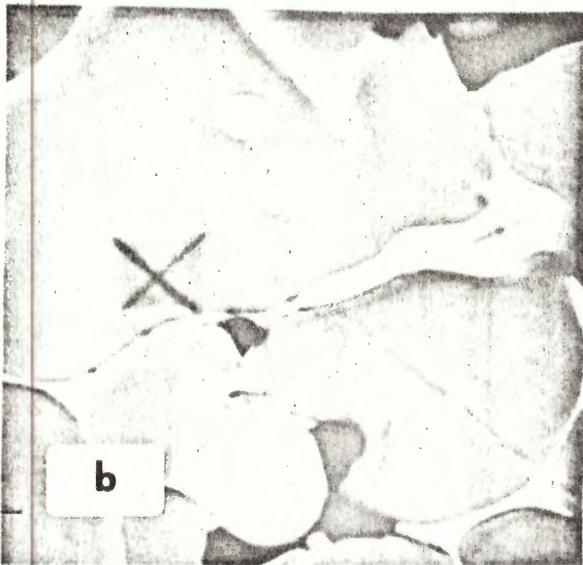
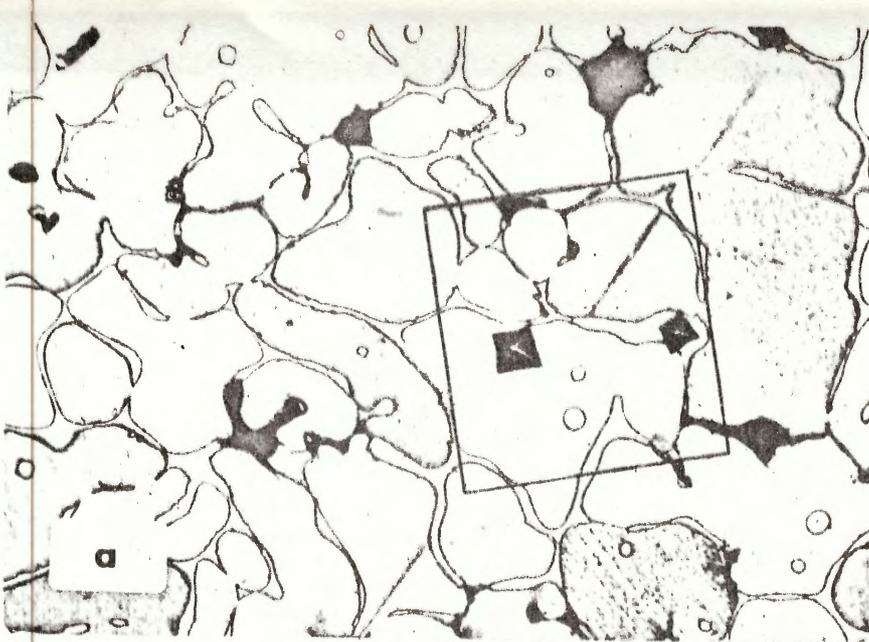


figura 3.9: Amostra de Ni-Se - a) 20 X b) 50 X  
c) 500 X d) 500 X

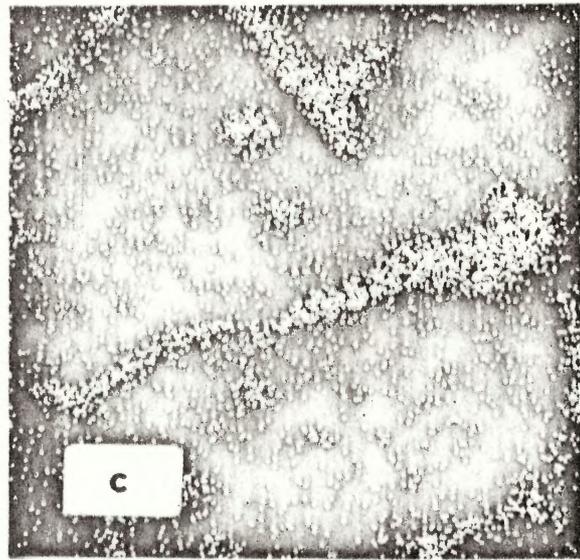
figura 3.10:

a) - amostra de Ni-Se  
Metalografia e  
teste de micro-  
dureza.

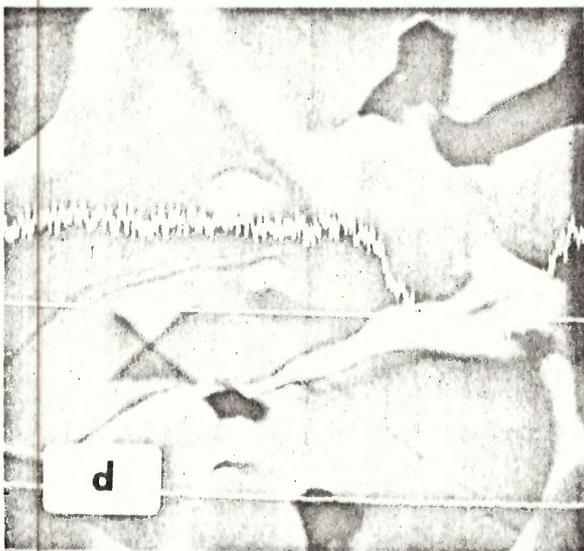
500 X



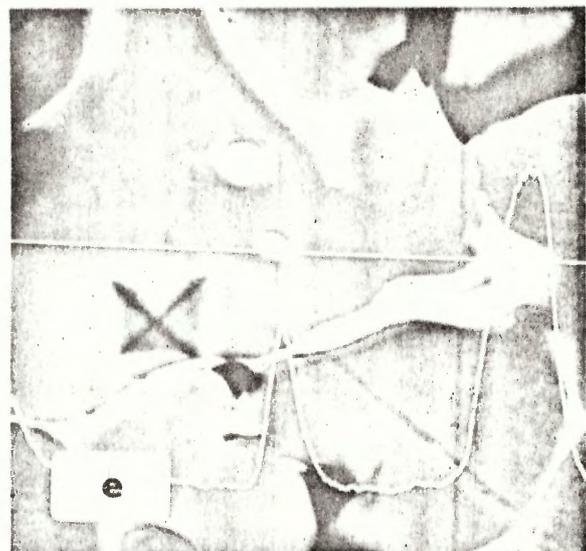
b) - Imagem eletrônica da  
região demarcada em a).



c) - Mesma região em imagem  
obtida na linha  $K_{\alpha}$  do Se.



d) - Perfil de concentra-  
ção de Ni.



e) - Perfil de concentra-  
ção de Se.

3.5 - Discussão dos resultados

Para melhor situar os resultados a que chegamos, vamos colocar nossos resultados de CAP em um quadro comparativo com os outros valores existentes.

Matriz	Campo Hiperfino (KOe)	Temp. (°K)	Referência	método de preparação	método de medida
Fe	145 ± 18	300	(BECKLER 1970)	redução	CAP
Fe	342.9 ± 0.3	0	(KAPLAN 1971)	eletrodeposição de As em Fe e difusão	RMN detectado por OII
Fe	318.8 ± 32.7	300	(CHOPRA 1972)	Implantação	CAP
Fe	15 ± 5	300	presente trabalho	fusão	CAP
Co	248.9 ± 27.6	300	(CHOPRA 1972)	Implantação	CAP
Ni	87.5 ± 9.9	300	(CHOPRA 1972)	Implantação	CAP
Ni	0 ± 20	300	presente trabalho	fusão	CAP

Conforme mencionamos na secção 3.4, vários indícios apontavam a possibilidade de formação de intermetáli -  
cos segregados da matriz. Isto explicaria o baixo campo obser  
vado por CAP. O campo medido seria então ou o campo dentro do  
intermetálico no caso de segregação total ou o campo médio no  
caso de segregação parcial. Os resultados de Kaplan e Chopra  
( $342.9 \pm 0.3$  e  $318.8 \pm 32.7$  KG respectivamente para As em Fe) são  
concordantes e explicáveis se levarmos em conta a temperatura  
em que foram obtidos e as técnicas empregadas. Kaplan utili  
zou RIN para provocar desorientação em núcleos de  $As^{74}$  orien  
tados a baixa temperatura. A perda de orientação foi observa  
da através da distribuição angular das radiações provenientes  
do decaimento radioativo do  $As^{74}$ . A amostra foi produzida por  
difusão de átomos de As na matriz de Fe, processo que é muito  
bem conhecido e possível até uma concentração de 5% atômico  
de As. Até essa percentagem, o ponto Curie do ferro não varia  
mais do que  $10^{\circ}C$  o que mostra a estabilidade do sistema As-Fe.

A situação é completamente diferente no caso  
das medidas por CAP. Nestas, as impurezas de As são obtidas  
pelo decaimento do  $Se^{75}$  radioativo. É então necessário dissol  
ver Se na matriz. É de esperar, pelas regras de Hume-Rothery,  
que essa solubilidade seja baixa, embora os resultados de  
Becker indiquem não ser nula.

Vamos discutir os resultados de CAP segundo o  
processo de obtenção da amostra.

a) Implantação - Como durante a implantação

os átomos são colocados dentro da matriz independentemente da difusibilidade, e sendo os átomos de Se muito grandes para ficarem em posições intersticiais, é de supor que os mesmos fiquem dispostos substitucionalmente com distorções locais na matriz. Posteriormente ao decaimento radioativo, por ser de tamanho compatível o átomo de As encontrar-se-ia em uma situação normal entre os átomos de Fe. Essa descrição é coerente com os resultados de Chopra. Corrigindo o valor de campo hiperfino para a variação da magnetização da matriz com a temperatura, obtém-se concordância com o valor de Kaplan.

b) Deposição do Se em grãos de Fe por redução de solução ácida de  $H_2 Se O_3$  - Este foi o processo utilizado por Becker. Devido à alta atividade específica da radioatividade, a concentração total de Se era muito baixa. Além disso, o processo de redução leva a um alto grau de dispersão inicial do material a difundir. É possível então que mesmo tendo se formado segregações de intermetálico, estas fossem de tamanho reduzido a ponto de fazer a relação superfície/volume levar o campo efetivo ao valor medido.

c) Processo metalúrgico - Neste processo, o intermetálico forma-se já aglutinado. Não existe Se dissolvido em forma metaestável por falta de nucleação. Qualquer dissolução seria devida à difusão. Nossos resultados em Fe-Se e Ni-Se parecem indicar que nestas circunstâncias a solubilidade é nula mesmo no estado líquido. O campo medido em As-Fe não pode ser explicado pela interface matriz-intermetálico. As

indicações são de que ele existe realmente no intermetálico. Já é conhecido que algumas das fases do sistema Fe-Se possuem propriedades magnéticas.

Uma análise por difratometria de raios-X do material retirado da superfície das amostras mostrou as linhas principais de FeSe conforme as fichas do JCPDS (Joint Comitee for Powder Diffraction Standards). Estas linhas apareciam sobre um fundo muito intenso devido à fluorescência do Fe com a radiação Cu-K e também à desordem no material. Não foi possível identificar todas as fases presentes. Tendo em vista os tempos necessários para obtenção de equilíbrio que são citados na literatura, é de esperar que a fusão em forno de indução dê origem a muitas fases metaestáveis. Por exemplo, (HANSEN 1958) cita a obtenção da fase FeSe após aquecimento dos componentes a  $250^{\circ}\text{C}$  por quatro meses. (OKAZAKI 1956) descreve a preparação de  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  por um processo que dura oito dias. Assim, o intermetálico segregado certamente conterá  $\alpha$ -Fe-Se,  $\beta$ -FeSe e  $\gamma$ -FeSe em proporções variáveis dependendo das condições de produção, além de outras fases também possíveis (fig. 3.11). A fase  $\beta$ -FeSe é ferromagnética com uma magnetização de  $0.20 u_B$  por átomo de Fe (HIRONE 1956). Esse ferromagnetismo foi atribuído a uma ordenação de lacunas de Fe. Note-se que o campo hiperfino de 15 KG corresponde neste caso à lei de proporcionalidade do campo com a magnetização da matriz. Preferimos no entanto atribuir essa concordância ao acaso, dado que amostras de FeSe produzidas em ocasiões diferentes mostraram diferentes comportamentos magnéticos.

Em nosso entender, as medidas de Kaplan, Chopra, Becker e a presente foram feitas com concentrações de Se que se situam respectivamente dentro, no limite e fora dos limites de solubilidade. Novas experiências usando amostras feitas com técnicas metalúrgicas com concentração decrescente e por técnicas de redução com concentração crescente, podem esclarecer a contribuição relativa dos fenômenos de difusão e nucleação na região de baixas concentrações. Neste aspecto a técnica de CAP é potencialmente superior às demais, já existindo resultados sugestivos. Citaremos dois destes casos, nos quais parece evidente a condição de supersaturação das amostras. Chopra e Tandon (CHOPRA 1972) mediram o campo hiperfino em amostras cortadas de várias regiões dos alvos implantados. Observaram que o campo era mais baixo, de até 60% do máximo, nas amostras obtidas dos extremos dos alvos. Esses valores de campo não aumentavam com nenhum tratamento térmico. Finalizam dizendo que não encontraram explicação para esse efeito. A dose de implantação foi da ordem de  $10^{14}$  átomos/cm<sup>2</sup>. À primeira vista esse número parece pequeno, mas convém lembrar que o straggling para partículas pesadas é pequeno, que os átomos implantados podem estar em uma camada com espessura da ordem de 200 Å. Neste caso a densidade de átomos implantados é de aproximadamente  $0,5 \times 10^{20}$  at/cm<sup>3</sup>. Comparando com a densidade de átomos de ferro,  $5 \times 10^{22}$  átomos/cm<sup>3</sup>, vê-se que a concentração pode ser da ordem de 0.1%. Esta é a ordem de grandeza das concentrações obtidas com o emprego de fontes radioativas de atividade específica média. Nossas amostras feitas pelo

processo de fusão tinham concentração de ~0.5% atômico. A fonte implantada de Chopra não está pois muito mais diluída que a fonte difundida de Becker. Qualquer desfocalização do feixe poderia estar aumentando a densidade iônica nos extremos do alvo, ou então as tensões provocadas pelo corte do alvo poderiam estar nucleando as segregações. Como nossas medidas mostram que essas últimas não se alteram com tratamentos térmicos, as anomalias citadas acima podem ser explicadas pelo fato de a medida ter sido feita no limite da solubilidade. Bastaria um estudo sistemático em função de doses, energias, estado do alvo, etc. para obter informações relevantes.

Bowman e Zawislak (BOWMAN 1969) haviam realizado uma medida bem sucedida do campo hiperfino do chumbo em Pb-Fe, com o resultado  $H_{hf} = (660 \pm 45)$  KG. A amostra de Bi-Fe havia sido preparada por difusão de material "carrier-free". O resultado foi verificado de várias maneiras, ficando estabelecido ser o valor correto de campo para átomos substitucionais. Recentemente, Schaf e Zawislak (comunicação privada) refizeram aquela medida adicionando Bi metálico à atividade "carrier-free". Uma vez ultrapassado o limite de solubilidade, o valor de campo medido caiu a zero. Esse fato parece indicar que a segregação de Bi é total uma vez nucleada. Uma pesquisa sistemática da literatura certamente mostraria muitos casos semelhantes, onde a sensibilidade do método de CAP para baixas concentrações poderia ser explorada. É pois nossa opinião que o estudo das curvas de baixa solubilidade, cuja situação

pode ser avaliada por um exame da fig. 3.11, é um campo da Metalurgia, em que poderá ser feita uma profícua aplicação das técnicas de correlação angular.

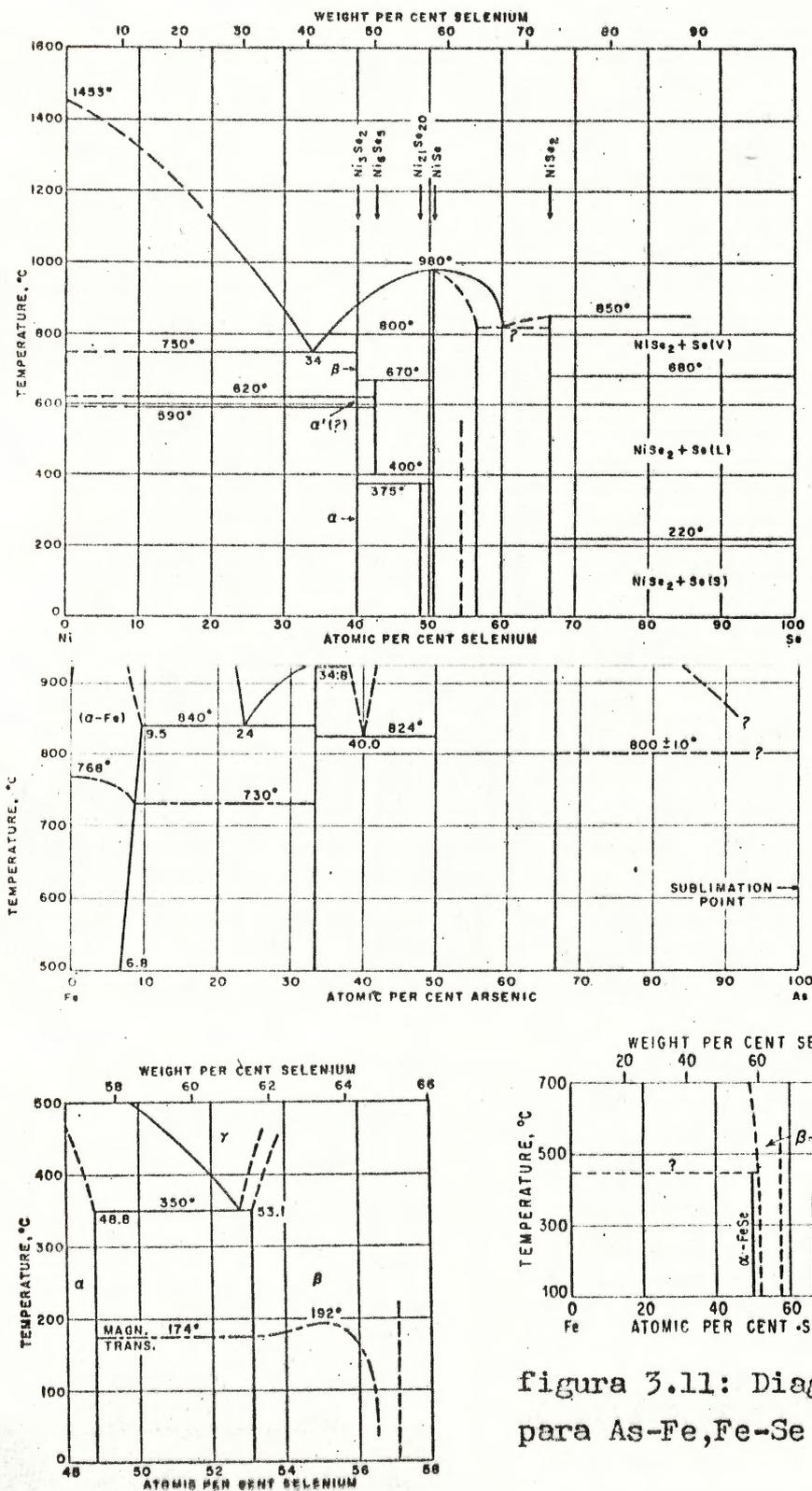


figura 3.11: Diagramas de fases para As-Fe, Fe-Se e Ni-Se.

## CAPÍTULO 4

Estudo Experimental da liga diluída Mo-Fe4.1 - Introdução

Como parte do estudo do campo magnético hiperfino atuando em núcleos de Mo dissolvidos em matriz de ferro, medimos correlações angulares perturbadas em cascatas gama-gama envolvendo o nível de 204 keV no Mo<sup>95</sup>. As cascatas foram populadas pelo decaimento radioativo do Tc<sup>95</sup>. O esquema de decaimento correspondente pode ser visto na fig. 4.1. O método de medida adotado foi o da observação da rotação integral da correlação angular (RI). Foram efetuadas medidas à temperatura ambiente para determinação precisa do campo hiperfino e medidas para determinação do comportamento do campo hiperfino em função da temperatura. Estas últimas tinham por finalidade refazer, com a maior precisão intrínseca do método RI, medidas feitas anteriormente pelo método da razão (BRANDÃO 1971).

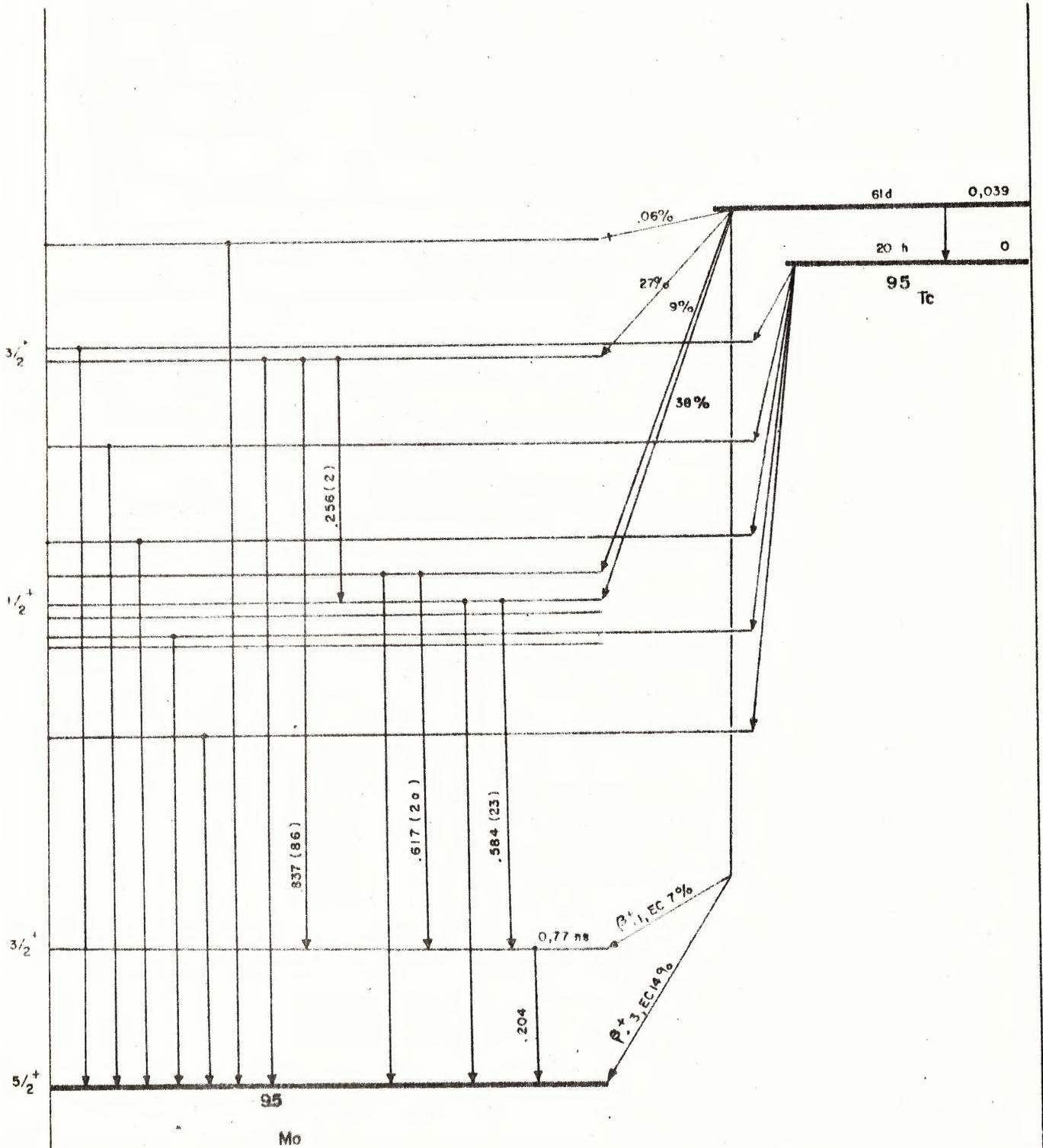


Figura 4.1: Esquema de desintegração do  $\text{Se}^{75}$

#### 4.2 - Preparação da amostra $Tc^{95}$ -Fe

O  $Tc^{95}$  foi obtido a partir do Mo natural por irradiação com deuterons. A irradiação foi processada no sincrociclotron da CNEA em Buenos Aires. Foi usado um feixe de deuterons de 24 MeV a 3 uA durante 8 horas.

Depois da irradiação o alvo de Mo foi dissolvido em água régia. A solução obtida foi oxidada com  $HNO_3$ , resultando  $MoO_3$  e  $HTcO_4$ . Uma separação prévia do óxido de molibdênio foi feita por centrifugação. A separação final foi efetuada por cromatografia de troca de ânions (Huffmann, 1956). A partir de uma solução de  $H_2TcO_4$ , 0,06 em  $H_2SO_4$ , o  $Tc^{95}$  foi eletrodepositado sobre a matriz de ferro. A matriz tinha a forma de um cilindro de 2 mm de diâmetro por 6 mm de altura, sendo feita com material de alta pureza (99.999%). A contaminação da amostra com materiais estranhos durante o manuseio e a eletrodeposição, foi evitada por meio de um prolongamento de fácil remoção. Durante a deposição do Tc, ocorre deposição simultânea de  $TcO_2$ , embora em menor quantidade. Devido a isso, a amostra foi reduzida em atmosfera de hidrogênio a  $600^\circ C$ . A difusão do Tc na matriz foi efetuada em vácuo melhor que  $10^{-4}$  torr., a  $900^\circ C$  por 72 horas. Um ataque da amostra com ácido nítrico mostrou não haver concentração preferencial de atividade na superfície. A atividade final resultou da ordem de 10 uCi. Estimamos a concentração de Tc e Mo como sendo inferior a um átomo por milhão.

#### 4.3 - Procedimento de medida

Para as medidas à temperatura ambiente a fonte foi montada entre os polos de um eletroímã de pequenas dimensões, ficando submetida a um campo polarizador de 2.2 kOe perpendicular ao plano dos detetores. Por estar encerrada dentro do imã, a amostra estava durante as medidas à temperatura deste último, 50°C. Devido às pequenas dimensões e à simetria cilíndrica do imã, os efeitos do espalhamento de radiação foram desprezáveis. Nas medidas em alta temperatura a fonte foi instalada em uma câmara já existente e descrita anteriormente (BRANDÃO 1917). Neste caso o eletroímã utilizado também tinha simetria cilíndrica e características de baixo campo disperso. Os dois imãs são descritos detalhadamente em (LIVI 1974b).

A função correlação angular foi medida em cinco ângulos (90, 11.5, 135, 157.5 e 180°) para campo normal (NOR), reverso (REV) e nulo. Dois conjuntos de dados foram tomados simultaneamente, um para a cascata 204-582 keV e outro para a cascata 204-835 keV. No primeiro caso, os espectros de energia em coincidência da região 400-900 keV foram acumulados em um analisador multicanal. Isto foi necessário a fim de permitir efetuar posteriormente a correção das contribuições espúrias ao pico de 582 keV. No segundo, as coincidências foram acumuladas diretamente em um contador. As janelas em energia eram estabilizadas, não existindo deslocamento observável

devido à variação do campo magnético. Para a aquisição de dados foi utilizado um sistema diferencial convencional, com uma janela de tempo ajustável na saída do conversor tempo-amplitude. O diagrama de blocos do equipamento pode ser visto na fig. 4.2. Os detalhes do sistema de posicionamento e automatização estão descritos em (LIVI 1974a). Para a seleção de energia correspondente ao pico de 204 keV foi utilizado o canal 1, sendo o detetor um cristal de NaI de 1" x 2" montado em uma fotomultiplicadora 8850. Para as altas energias o canal 2, cujo detetor era uma unidade integral de Harshaw, cristal de NaI de 3" x 3" montado em fotomultiplicadora 8575. A resolução em tempo intrínseca do sistema era de 1.8 ns. nas energias do  $\text{Na}^{22}$ . Para o trabalho em questão foi ajustada para 6 ns. Foram registradas para cada ponto de medida as contagens simples ( $C_1$  e  $C_2$ ), coincidências 204-836 keV ( $C_4$ ) e coincidências 204-(400 a 900 keV) ( $C_3$ ), estas últimas para verificação da estabilidade. Os dados eram registrados em folha impressa e em fita perfurada. As folhas impressas serviam para controle, fazendo-se a redução dos dados a partir da fita perfurada diretamente em computador.

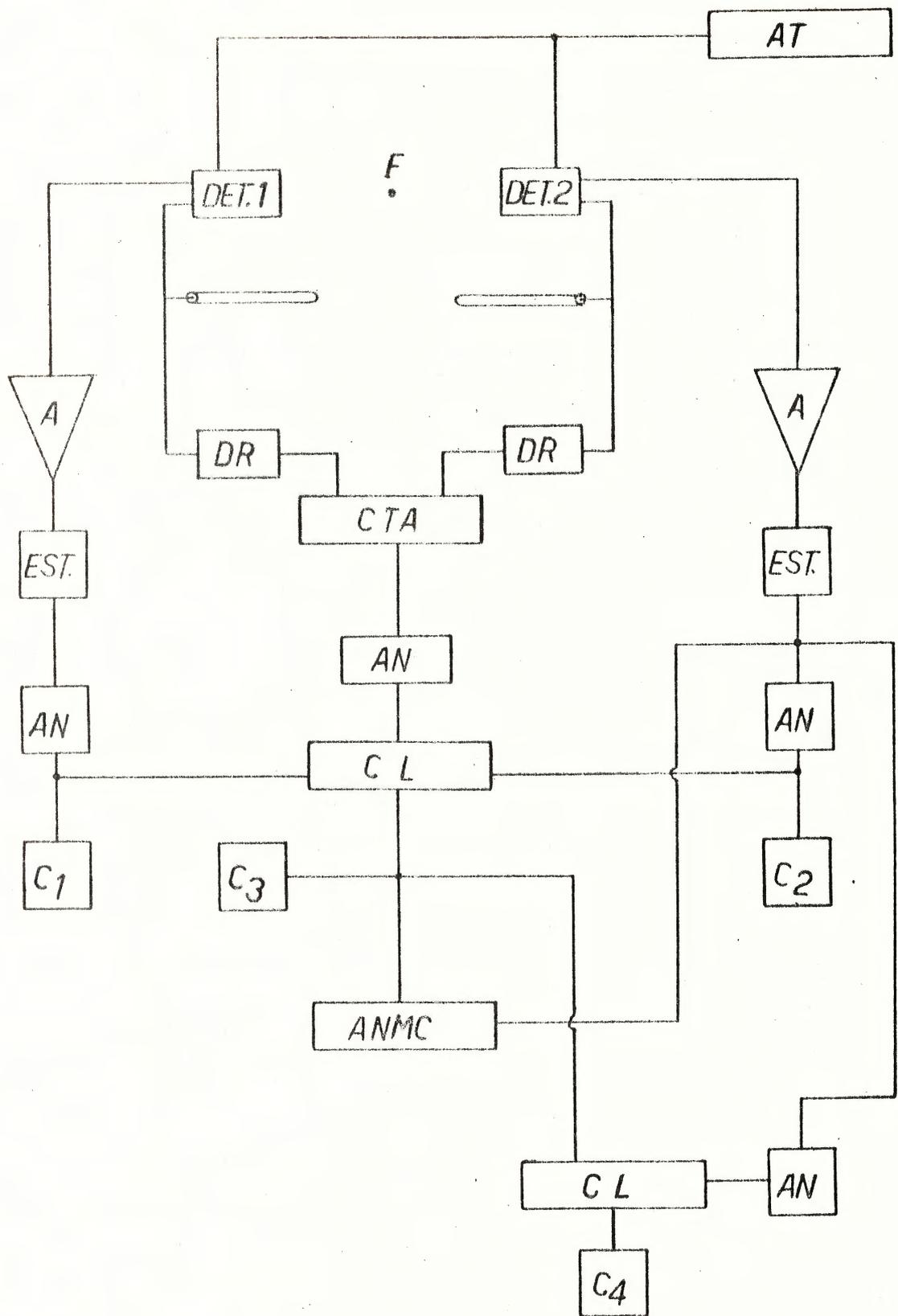


Figura 4.2: Diagrama de blocos do equipamento de medida.

#### 4.4 - Tratamento dos dados

Após a redução dos dados, dispunhamos das coincidências somadas e já normalizadas pelas contagens simples dos canais laterais. Não foi feita correção para acidentais, já que estas eram da ordem de 1% e isotrópicas. Aos pontos experimentais foi ajustada a função

$$W(\theta, \theta) \Lambda_0 \left( 1 + \frac{b_2}{(1+(2wt)^2)^{1/2}} \right) \cos(2\theta - \tan^{-1}(2wt))$$

pelo programa FLCA3, do qual obtinhamos os valores ajustados de  $wt$ ,  $b_2$ ,  $\Lambda_0$  e respectivos  $\chi^2$ . Fixados os valores de  $\Lambda_0$  e  $b_2$  fazia-se uma varredura em torno do melhor valor de  $wt$ , obtendo-se uma curva de  $\chi^2(wt)$ . Desta curva, utilizando a relação (Bevington, 1969)

$$\chi^2(\Lambda_m + \sigma) = \chi^2(\Lambda_m) + 1$$

foi avaliado o erro. O processo está ilustrado na fig. 4.3.

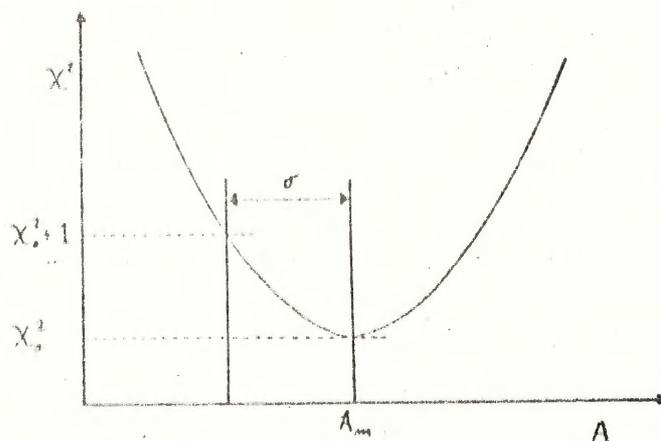


Figura 4.3

FTN

```

PROGRAM FLCA3
DIMENSION WW(300), W(300), EX(50), ER(50), X(50), E(50), EXX(50), ANG(50),
C, WD(300), WWD(300), WL(300), WP(300)
16 TET1=9.42477678.
TETF=40.84069678.
Z=240.
DF=2.
N=IFIX(Z)
DTET=(TETF-TET1)/Z
TET=TET1
17 DO 9 J=1, 5
K=J+3
ANG(J)=FLOAT(K)*3.14159278.
ANG(6)=6.
9 CONTINUE
WRITE(1,1001)
1001 FORMAT("ENTER EXP. DATA",/)
READ(1,*)(EXX(I),I=1,5.)
18 WRITE(1,1003)
1003 FORMAT("ENTER A0",/)
READ(1,*)A01
Z1=1.
Z2=5.
M=IFIX(Z1)
L=IFIX(Z2)
IF(ISSW(2))3,19,19
19 WRITE(1,2002)
2002 FORMAT("ENTER B2,A1,A2",/)
READ(1,*)B2,A1,A2
IF(ISSW(2))3,10,10
10 WRITE(1,2003)
2003 FORMAT("ENTER WT1,WT2",/)
READ(1,*)WT1,WT2
3 I=0
TET=TET1
J=1
12 I=I+1
TET=TET+DTET
W(I)=0.0
WW(I)=(A1*(1.+(B2/SQRT(1.+(2.*WT1)*(2.*WT1)))*COS(2.*TET-ATAN(
C2.*WT1))))+(A2*(1.+(B2*.2*(1.+2./(1.+(WT1*WT1))+2./(1.+(2.*WT1*WT1
C)))*COS(2.*TET))))
IF(TET-ANG(J))1000,22,22
22 E(J)=WW(I)
EX(J)=EXX(J)/A01
ER(J)=(SQRT(EXX(J)))/A01
W(I)=EX(J)+ER(J)
W(I-1)=EX(J)-ER(J)
WD(I)=W(I)-.8
WD(I-1)=W(I-1)-.8
J=J+1
1000 IF(I-N)12,120,120
120 CONTINUE
DO 160 I=1,N
WWD(I)=WW(I)-.8
160 CONTINUE
13 X2=0.0

```

```

DO 188 I=M,L
  EEEEE=(A1*(1.+(B2/SQRT(1.+(2.*WT1)*(2.*WT1)))*COS(2.*ANG(I)-ATAN(2
C. *WT1))))+(A2*(1.+(B2*.2*(1.+2./((1.+(WT1*WT1))+2./((1.+(2.*WT1*WT1
C)))*COS(2.*ANG(I))))))
  X(I)=(1./((ER(I)*ER(I)*DF)))*(EX(I)-EEEEE)*(EX(I)-EEEEE)
  X2=X(I)+X2
188 CONTINUE
161 WRITE(1,2010)X2
2010 FORMAT(4X,"X2=",2X,F8.4)
  IF (ISSW(3))2019,2012,2012
2012 IF(ISSW(2))2020,2019,2019
2019 CALL DISPL(WD,N,1,WWD,N,1,MARK1,MARK2)
  11 WRITE(1,3000)
3000 FORMAT("USE ISSW OPTION, THEN 0,R,LF")
  GAP=0
  READ(1,*)GAP
2020 IF(ISSW(5))16,121,121
  121 IF(ISSW(6))17,122,122
  122 IF(ISSW(7))18,123,123
  123 IF(ISSW(8))19,124,124
  124 IF(ISSW(9))10,125,125
  125 IF(ISSW(10))130,126,126
  126 IF(ISSW(11))131,127,127
  127 IF(ISSW(12))131,161,161
  130 WRITE(1,2100)X2,A1,A2,B2,WT1,WT2,A01
2100 FORMAT(///// ,4X,"X2=",7X,"A1=",7X,"A2=",7X,"B2=",7X,"WT1=",6X,"WT
C2=",6X,"A0=",/,6F10.4,F10.0)
  WRITE(1,2150)(EXX(I),I=1,5)
2150 FORMAT("EXP. DATA",/,5F8.0,////)
  GO TO 11
  131 DO 138 I=1,N
  AZ=W(I)
  IF(.1-AZ)132,133,133
  132 WL(I)=W(I)*A01
  GO TO 138
  133 WL(I)=WW(I)*A01
  138 CONTINUE
  162 DO 163 I=1,N
  WP(I)=WL(I)-.8*A01
  163 CONTINUE
2300 IF(ISSW(11))140,2400,2400
2400 IF(ISSW(12))2500,161,161
  140 WRITE(6,2200)(WL(I),I=1,N)
2200 FORMAT(10F7.0)
  14 GO TO 11
2500 CALL DISPL(WP,N,1,WP,N,1,MARK1,MARK2)
  GO TO 161
  END
  ENDS

```

4.5 - Resultados das medidas à temperatura ambiente

Foi feita uma série de medidas independentes, com os resultados mostrados na fig. 4.4. Os valores de  $w_t$  e seus erros foram obtidos pelo processo descrito na secção anterior. Os pontos indicados por  $\Sigma$  resultam do ajuste da soma coerente dos dados de todas as medidas. Os pontos a, b, c correspondem respectivamente a:

- a) - presente trabalho:  $w_t = 0,3285 \pm 0,0027$   
 b) - (GARBER 1974):  $w_t = 0.317 \pm 0.048$ , obtido por CAP após implantação iônica.  
 c) - (BOND 1970):  $w_t = 0.319 \pm 0.016$ , obtido por CAP.

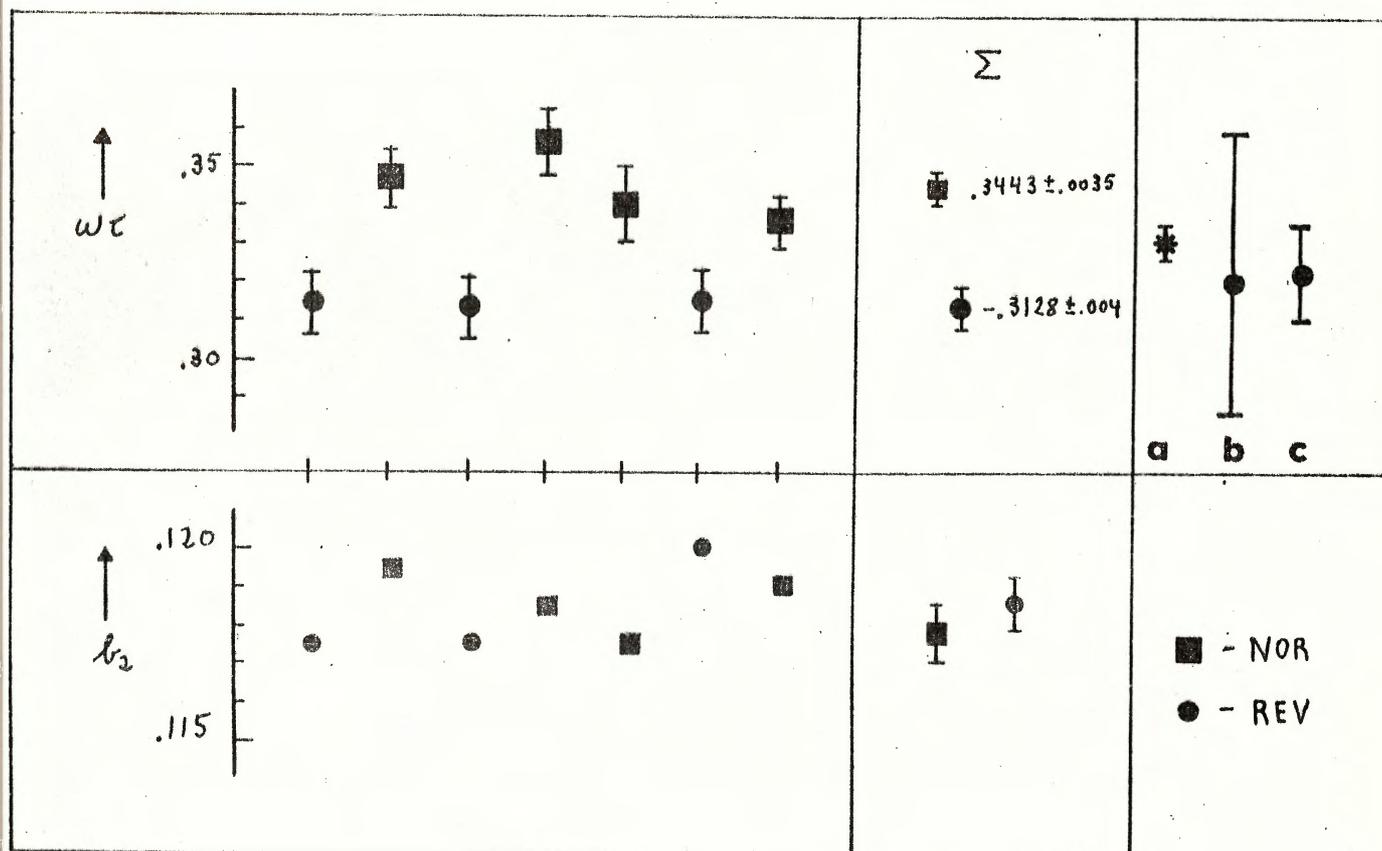


Figura 4.4

Os desvios sistemáticos dos pontos correspondentes a campo NOR e REV com relação ao valor médio, devem-se a um desalinhamento dos detetores. (Na posição de  $180^\circ$  os detetores não estão em oposição perfeita em relação ao centro de rotação do sistema). No caso, o desalinhamento corresponde a aproximadamente um grau. Uma medida de teste feita com fonte líquida mostrou o mesmo deslocamento sistemático da correlação angular.

Nóte-se que esse efeito não pode ser corrigido por normalização ou por um ajuste de centragem da fonte radioativa. Para os resultados aqui apresentados é uma boa aproximação tomar o valor médio das rotações como sendo o valor verdadeiro. O pequeno desalinhamento tem um efeito desprezável sobre a forma da correlação angular, conforme pode ser inferido dos valores de  $\chi^2$  e do ajuste das  $W(\theta, H)$  apresentados na fig. 4.5. Os resultados da fig. 4.4 referem-se apenas aos dados da cascata 204-835 keV. Como ela sozinha já proporciona estatística suficiente para que a precisão se aproximasse da magnitude controlável dos erros sistemáticos, não utilizamos os dados da cascata 204-582 keV. Esses últimos não teriam a mesma qualidade dos primeiros devido às correções a fazer.

Nosso valor final para a rotação é:

$$wt = (0.3285 \pm 0.0027) \text{ rad.}$$

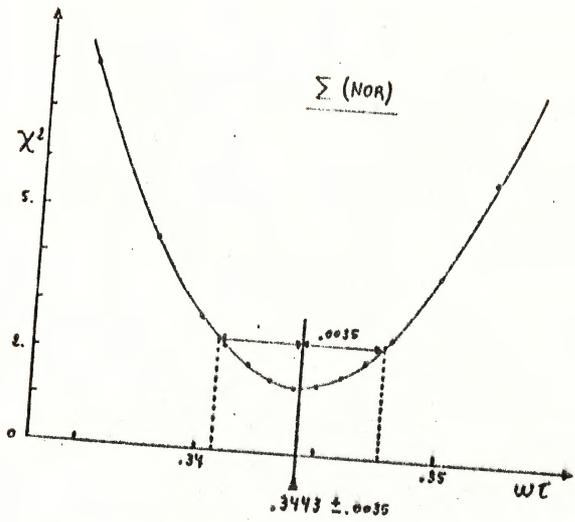


Figura 4.5-a

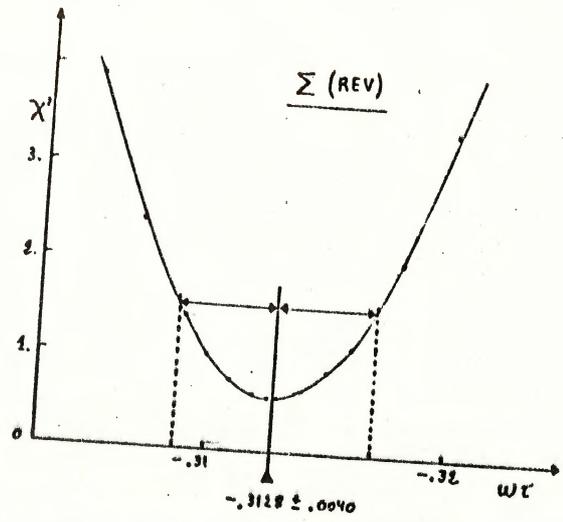


Figura 4.5-b

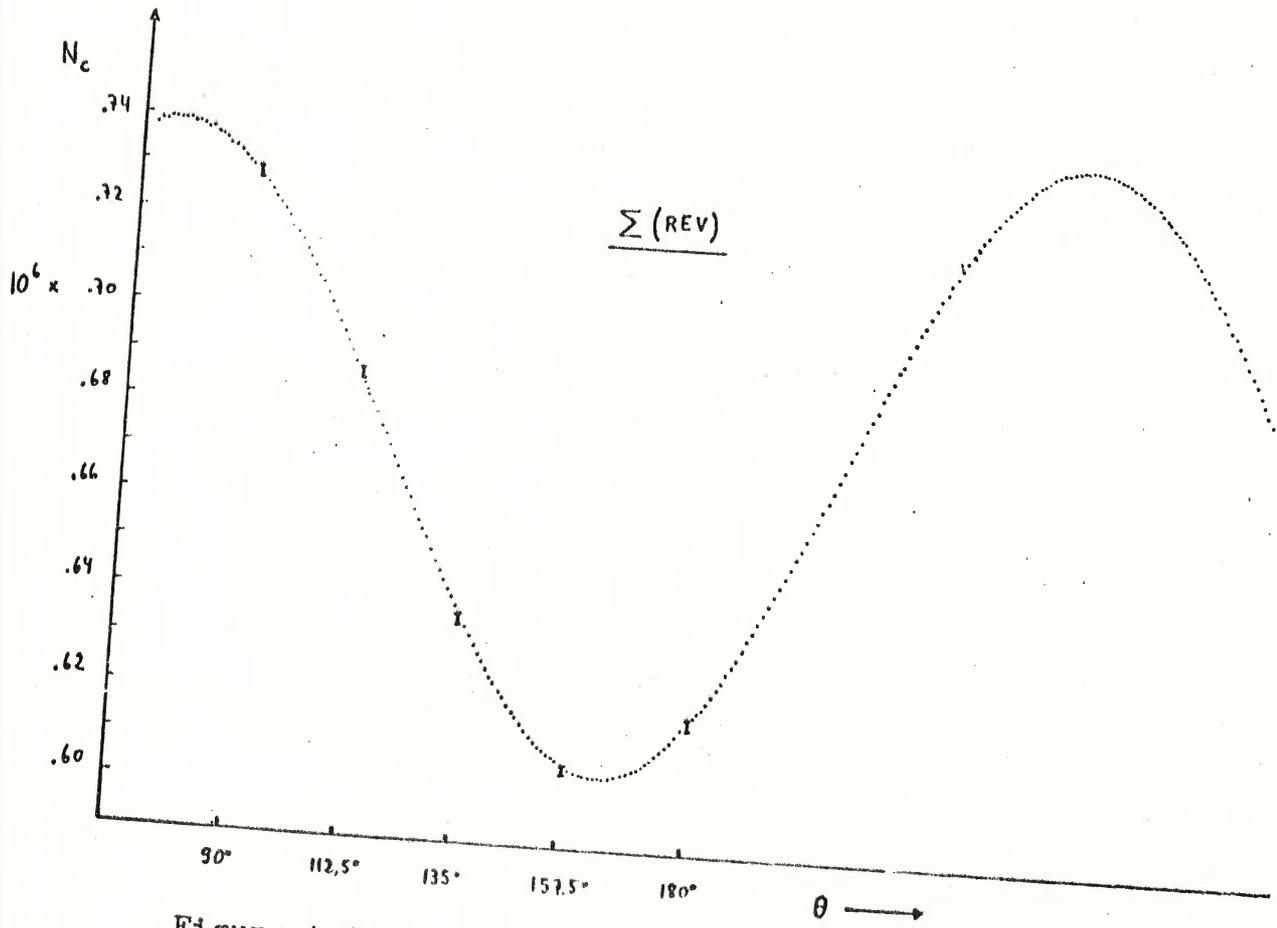


Figura 4.5-c

Existem na literatura vários valores para  $g$  e  $\tau$  do nível 204 keV (ANDRADE 1966, BOND 1970, MEILING 1965, CHOUDURY 1969, GERDAU 1968) não existindo concordância entre eles. Recentemente (GARBER 1973) foi feita uma medida por implantação que confirma o resultado de Bond e Jha. Utilizando esse valor,

$$g\tau = (-1.360 \pm 0.082) \times 10^{-6} \text{ Oe}^{-1}$$

obtemos para o campo efetivo:

$$H_{ef} = (-242.000 \pm 14.500) \text{ Oe a } 50^{\circ}\text{C}$$

Usando a relação (SLICHTER 1963)

$$H_{hf} = H_{ef} - H_{ext} - \frac{4}{3} \pi M_s + 4 D M_s ,$$

onde a magnetização  $M_s = 1.700 \text{ Oe}$  e o fator de demagnetização  $D = 0,1$ , encontramos para o campo hiperfino o valor:

$$H_{hf} = (-249.000 \pm 15.000) \text{ Oe a } 50^{\circ}\text{C}$$

ou

$$H_{hf} = (-259.000 \pm 16.000) \text{ Oe a } 4^{\circ}\text{K}$$

Note-se que esse valor de erro vem preponderantemente do erro em  $g$  e  $\tau$ .

#### 4.6 - Resultados das medidas em função da temperatura

Os resultados individuais das várias medidas do campo HIF em função da temperatura estão sumarizados na fig. 4.6. Os agrupamentos de pontos experimentais referem-se a resultados obtidos a uma mesma temperatura. Note-se o desdobramento que ocorre em altas temperaturas entre os pontos de campo magnético NOR e REV. Esse efeito deve-se à decentragem da amostra provocada pela dilatação do dispositivo de aquecimento. A fig. 4.7 mostra os valores médios ponderados obtidos para cada ponto de temperatura. Os asteriscos correspondem à curva de magnetização da matriz normalizada para a temperatura ambiente. O valor de  $w_t$  à temperatura ambiente, quando corrigido para o campo externo, confirma o resultado obtido anteriormente.

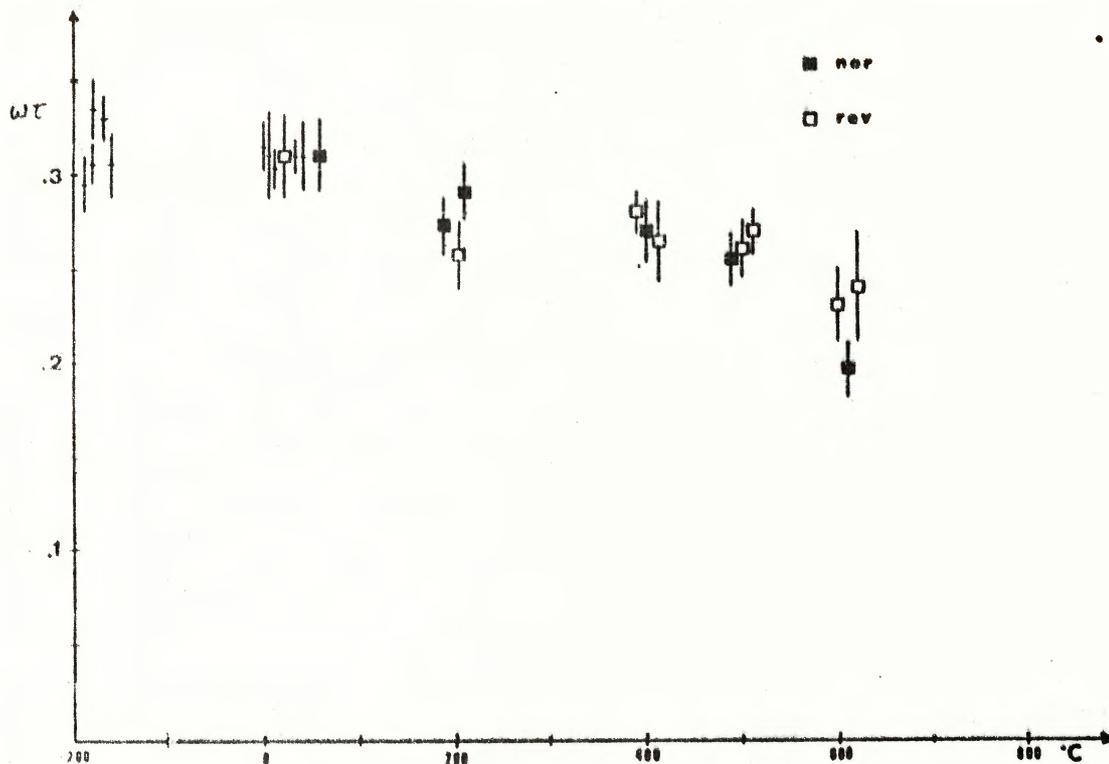


Figura 4.6: Valores experimentais de wt.

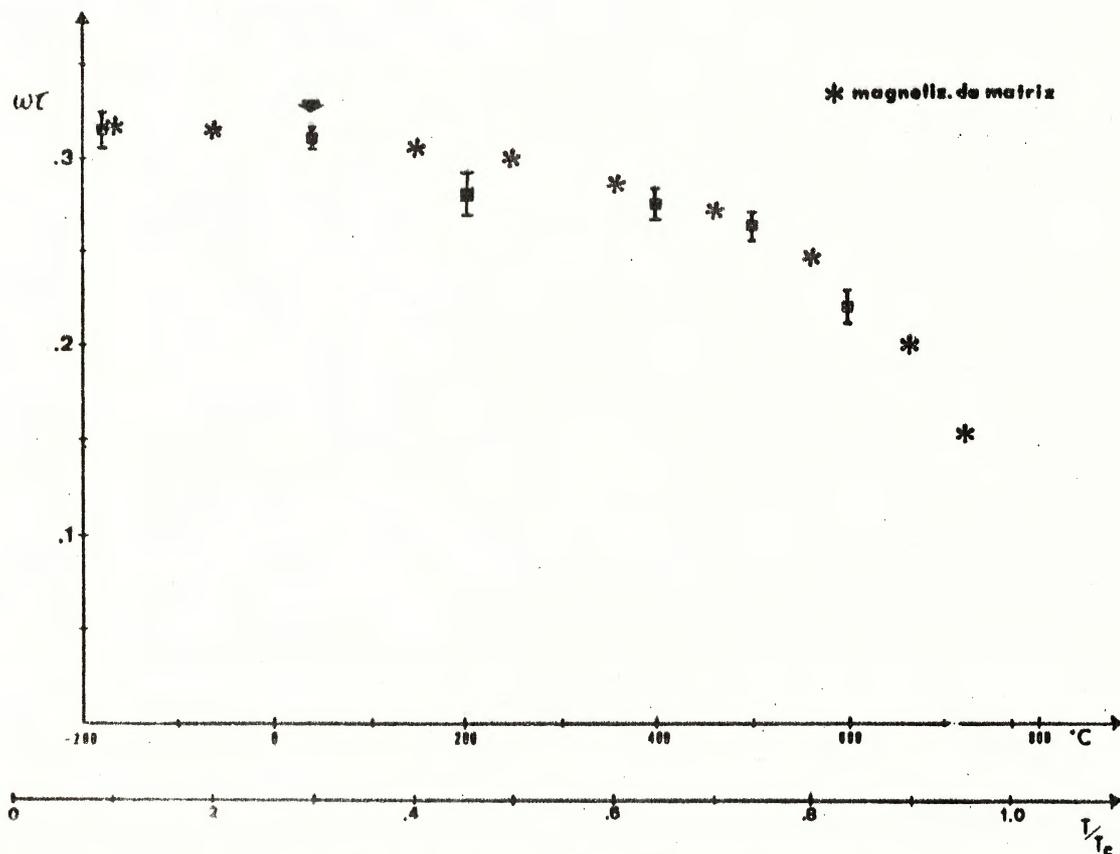


Figura 4.7: Valores medios ponderados de wt.

#### 4.7 - Discussão dos resultados experimentais

Os resultados por nós obtidos estão nas tabelas 4.1 e 4.3 juntamente com os similares existentes. Na tabela 4.1 estão mostrados os valores do campo hiperfino do Mo em matriz de Fe. Na tabela 4.3 estão resumidos os resultados conhecidos para o comportamento do campo hiperfino com a temperatura. Nesta última, excetuando o nosso os dados provêm de (JOHANSSON 1974).

TABELA 4.1 - Campos hiperfinos no Mo em matriz de Fe

Referência	$H_{hf}$ (KOe a 4 <sup>o</sup> k)	método de medida	concentração de Mo
KONTANI 1967	-262 ± 5	RMN	1 - 3 at.%
BOND 1970	-248 ± 20	CAP	não especificado
presente trabalho	-259 ± 16	CAP	menor que 10 <sup>-4</sup> at.%

Conforme foi mencionado na secção 4.3, a amostra utilizada tinha uma concentração conjunta de Tc e Mo inferior a 10<sup>-4</sup> at.%. Devido a essa pequena concentração e às condições de solubilidade favoráveis indicadas pelos diagramas de fase, é de esperar uma solução sólida satisfatória tanto do Tc em Fe como do Mo em Fe. Por outro lado, é conhecido o fato de que os átomos de Mo dissolvidos em Fe apresentam a tendência de formar aglomerações (clusters). Ericsson e

Cohen (ERICSSON 1971) determinaram a ocorrência de aglomerações em ligas Mo-Fe com concentração de 3 at.% de Mo. Uma análise de raios-x mostrou que as aglomerações tem em média de 7 a 8 átomos, sendo as maiores de cerca de 40 átomos. Todas tem formato irregular. Um exame da tabela 4.2 mostra que é notável a concordância dos valores de campo hiperfino obtidos pelos diversos autores, principalmente se levarmos em conta que nas medidas de CAP parte-se de uma liga Tc-Fe e em RNM de Mo-Fe. Note-se também que Kontani e Itoh (KONTANI 1967) mediram em amostras de concentração variável de 1-3% obtendo os mesmos resultados. Admitindo que a concentrações de 1 at.% já existam efeitos de clustering, há então evidência de que ou as aglomerações não influem no valor do campo hiperfino ou elas existem a qualquer concentração. A segunda alternativa torna-se a mais plausível se levarmos em conta que o  $du/dc$  para o sistema Fe-Mo é relativamente alto,  $du/dc = -2,45 \pm 0,2 u_B/\text{átomo}$  (CAMPBELL 1966). (Esse dado foi obtido por difração de neutrons, não existindo medida direta).

De acordo com o modelo de Daniel Friedel (DANIEL 1963) revisto por Campbell (CAMPBELL 1969), o campo hiperfino em uma impureza de transição em matriz ferromagnética é dado por

$$H_{hf} = H_{PEC} + H_{ML}$$

$$= A(Z)P_h (0,6 + 0,4 u_1/u_h) + K_{ML} u_1$$

onde  $\Lambda(Z)$  = constante de acoplamento hiperfino

$P_h$  = polarização dos elétrons de condução

$u_i$  e  $u_h$  são os momentos magnéticos da impureza e da matriz respectivamente

$K_{ML} = \Pi_{ML}/u_i$  é a constante de proporcionalidade que permite levar em conta a polarização do carôço e dos elétrons s misturados na banda d.

Este modelo tem permitido ajustes razoáveis para os campos hiperfinos dos elementos de transição à direita em cada série. As previsões para os elementos à esquerda resultam sistematicamente em valores mais positivos que os experimentais.

A seguir, na tabela 4.2, estão sumariados os dados relevantes para o estudo do campo hiperfino do Mo em Fe.

TABELA 4.2

Momento local no Mo:

COLLINS 1965 -  $0,1 u_B \pm 0,6$  (esses dois valores foram obtidos  
CAMPBELL -  $0,5 u_B \pm 0,5$  de diferentes análises dos mesmos  
dados experimentais)

Constante de acoplamento hiperfino  $\Lambda(Z)$  p/a 2a.série de transição:  $\Lambda(Z)$  em MOe/electron s

elemento	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
SHIRLEY 1965:	2.82	2.0	2.23	3.7	3.48	4.09	4.54		4.98
CAMPBELL 69:	1.7	2.0	2.3	2.7	3.1	3.5	4.0	4.5	5.0

Constante de acoplamento do momento local p/2a.série de transição:

SHIRLEY 1968:  $K_{ML} = 370 \text{ KOe}/u_B$   
CAMPBELL 1968:  $K_{ML} = 400 \text{ KOe}/u_B$

Devido à dispersão dos valores disponíveis para os parâmetros, julgamos conveniente fazer uma análise gráfica do ajuste do modelo ao caso do Mo-Fe, sob a forma apresentada nas figuras 4.10-a e 4.10-b.

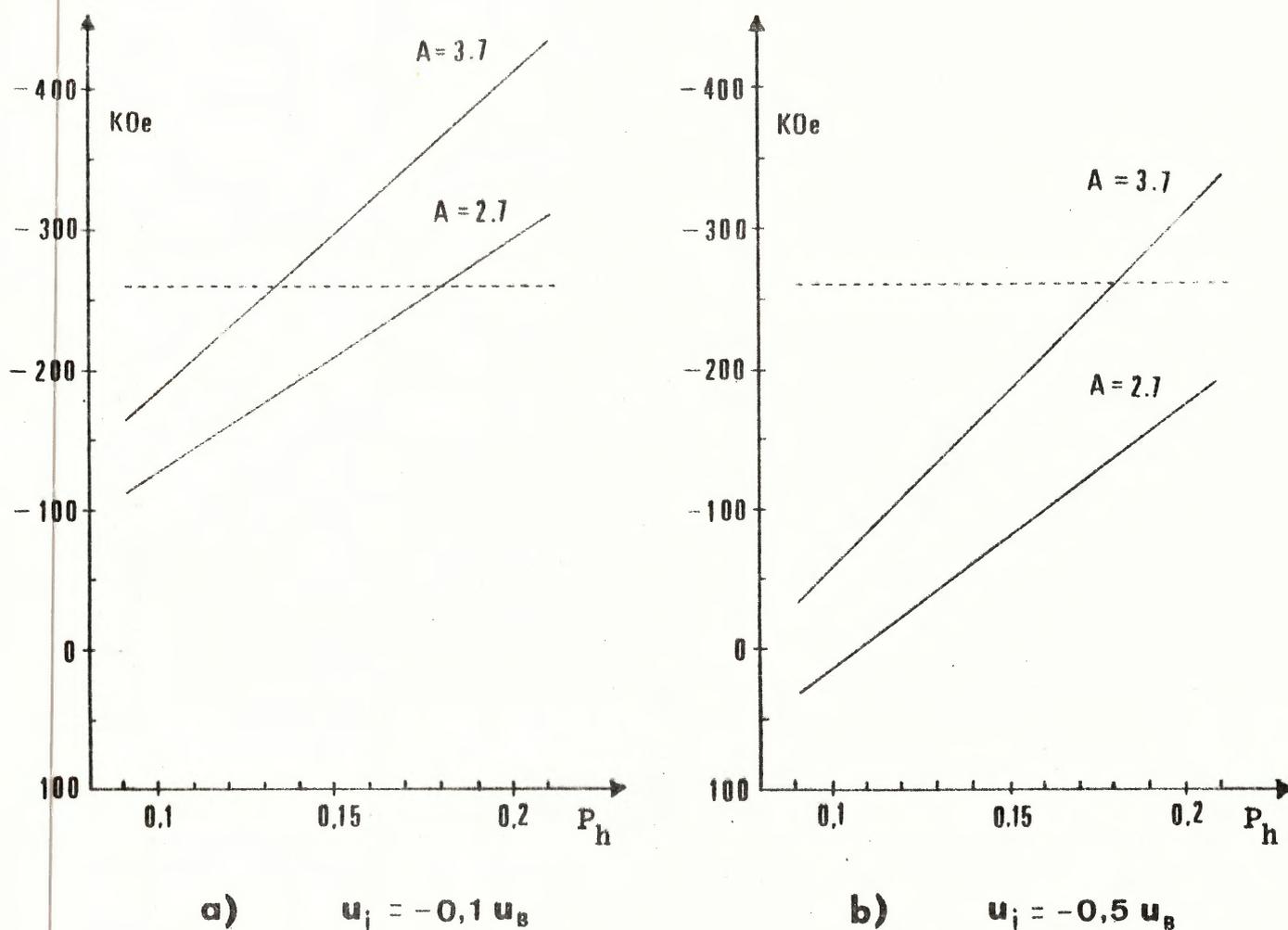
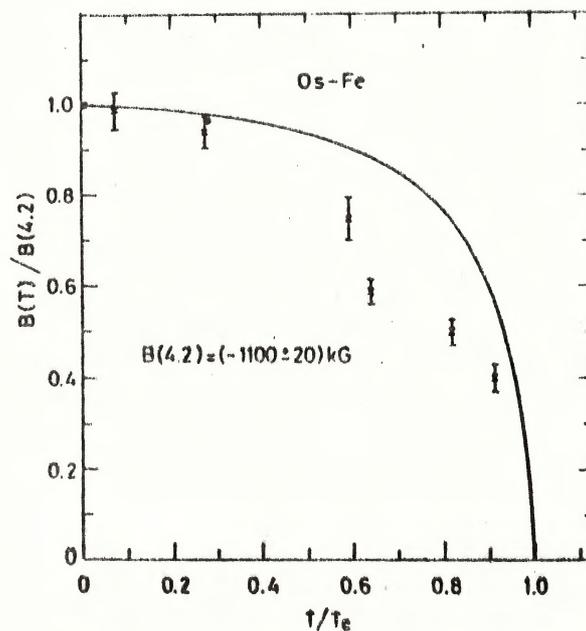


Figura 4.10: valores de campo hiperfino previstos pelo modelo de Campbell em função dos valores adotados de  $P_h$ ,  $u_i$  e  $A(Z)$ , com  $k_{ML} = -400 \text{ kOe}/u_B$ . A linha tracejada corresponde ao valor experimental de  $H_{hf}$ .

TABELA 4.3 - Quadro demonstrativo da existência (A) ou não (N) de anomalia na curva de  $H_{hf}(T)/H_{hf}(0)$  comparada com  $H(T)/H(0)$  da matriz.

matriz	soluto					
	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Fe			A	N		N
Ni			A	N		N
	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Fe		N		A	N	N
Ni		N		A	N	N
	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
Fe				A	N	
Ni				N	N	

Figura 4.9: comportamento do campo hiperfino do Os em ferro, ilustrando o que é considerado uma anomalia notável da curva  $H_{hf}(T)$ .



O comportamento de  $H_{hf}(T)/H_{hf}$  está de acordo com o modelo de Campbell e Gomes, já que esse último prevê anomalias apenas para os solutos na região de carga crítica. No caso da segunda série de transição isso ocorre próximo ao rutênio (ver tabela 4.2). Para ilustrar o que se considera um comportamento anômalo, a fig. 4.9 mostra a curva de  $H_{hf}(T)$  para o Os-Fe. Embora o comportamento do campo hiperfino do Mo-Fe com a temperatura não possa ser classificado como anômalo dentro dos critérios correntes, existem peculiaridades que devem ser notadas. Dentro da precisão experimental, pode-se admitir que na região  $T/T_c = 0,5$  existe um deslocamento para baixo da curva  $H_{hf}(T)$  em relação à  $M(T)$ . Um efeito deste tipo não é explicável em termos dos modelos de Campo Molecular com Contribuição dos Elétrons de Condução (LOW 1966) ou de Transição (CAMPBELL 1967). Note-se que efeitos semelhantes já foram observados em outros sistemas. As figuras 4.11-a) e b) mostram as curvas de  $H_{hf}(T)$  para o Fe e Pd no sistema Fe-Pd. (JOHANSSON 1974).

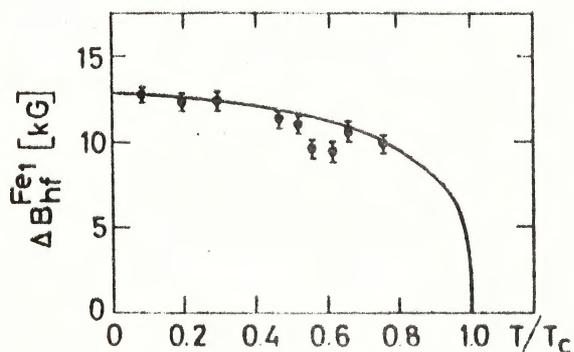


figura 4.11-a

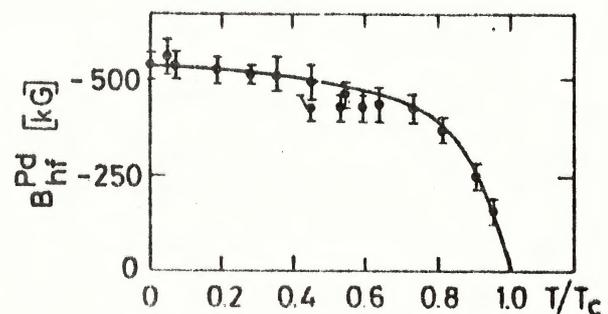


figura 4.11-b

Nesse caso, a ocorrência das anomalias à mesma temperatura para o soluto e para a matriz sugere a existência de uma causa física comum. Em nosso sistema Mo-Fe certamente não seria possível observar nenhum efeito sobre a matriz dada a baixa concentração do soluto. A semelhança das anomalias permite pensar que em ambos os casos se devem a um mesmo tipo de efeito, ainda não levado em conta nos modelos até agora apresentados.

C A P Í T U L O 5Estudo Experimental do Composto Intermetálico Fe<sub>2</sub>Hf5.1 - Introdução

Nos capítulos 3 e 4 tratamos de experiências envolvendo as ligas diluídas As-Fe e Fe-Mo, em que foram empregadas técnicas integrais nas medidas por CAP. Analisando os resultados obtidos, conclue-se que o estudo dos mecanismos de magnetização através das interações hiperfinas em ligas diluídas apresenta uma série de dificuldades. Por um lado, a localização exata das impurezas é de difícil determinação. Por outro lado, o emprego de baixas ou altas concentrações da impureza implica em características conflitantes. As baixas concentrações permitem um tratamento teórico adequado, mas impedem o uso eficiente de técnicas como Efeito Mössbauer, Magnetometria, etc. As altas concentrações que possibilitam a utilização destas últimas, tornam a interpretação dos resultados muito complexa devido à interação entre as impurezas. Os inconvenientes acima citados não existem no caso dos compostos intermetálicos. Tem-se uma ordenação perfeita e facilmente verificável, uma alta concentração dos componentes de forma a admitir qualquer técnica de medida e, devido à ordenação, a possibilidade de aplicação de técnicas teóricas poderosas .

Com base nessas conclusões, decidimos prosseguir no estudo das interações hiperfinas empregando compostos intermetálicos. Iniciamos essa linha de trabalho com o intermetálico  $\text{Fe}_2\text{Hf}$ . Várias razões nos levaram a essa escolha:

- a) Vínhamos de realizar tentativas infrutíferas para obter soluções sólidas diluídas de Hf em Fe e Co.
- b) O háfnio é uma excelente sonda para medidas de CAP pelo método diferencial.
- c) O ferro permite um estudo relativamente fácil pela técnica do Efeito Mössbauer.
- d) O  $\text{Fe}_2\text{Hf}$  pertence ao grupo de compostos conhecidos como fases de Laves. Como esse grupo tem sido intensivamente estudado, tem-se um forte apoio na literatura.
- e) Tanto o Fe como o Hf podem ser substituídos por uma série de outros elementos, mantendo-se a mesma estrutura cristalina. Esse fato permite efetuar um estudo sistemático de grandes possibilidades.
- f) Esse composto e seus correlatos ainda se constituem em um problema em aberto, como se pode depreender das lacunas e discrepâncias existentes na literatura.

O estudo de que trataremos no presente capítulo foi feito com a utilização de várias técnicas e constitui uma demonstração das possibilidades que resultam do emprego conjugado de vários métodos de medida. Foram feitas medidas por CAP, efeito Mössbauer, difratometria de raios-x e mag

netometria. As várias informações obtidas se complementaram e permitiram uma interpretação razoavelmente completa dos fenômenos observados. Tal resultado não poderia ser alcançado por nenhuma das técnicas isoladamente, dado que com cada uma se observa propriedades e populações diferentes. Sendo nossos compostos do tipo  $AB_2$ , as medidas de CAP permitiram observar as interações hiperfinas atuantes nos sítios A e o efeito Mössbauer as correspondentes aos sítios B, a difratometria de raios-x nos informou sobre a distribuição espacial de A e B, e a magnetometria sobre propriedades magnéticas globais.

Faremos em primeiro lugar uma descrição das características estruturais da fase de Laves, depois apresentaremos os resultados experimentais obtidos e a seguir faremos sua interpretação em conjunto.

## 5.2 - As fases de Laves

As fases de Laves (FL) são compostos intermetálicos do tipo  $AB_2$ , que existem com três tipos de estrutura, C 15, C 14 e C 36, isomorfos respectivamente a  $Cu_2Mg$ ,  $MgZn_2$  e  $MgNi_2$ . São conhecidos cerca de 300 compostos binários deste tipo, constituindo-se como um grupo, uma das fases de maior ocorrência entre os intermetálicos. As fases de Laves caracterizam-se por uma acomodação extremamente compacta dos átomos constituintes. Originalmente acreditava-se que o fator determinante de sua formação era o tamanho relativo dos átomos A e B. Atualmente aceita-se que muitos outros fatores estejam em jogo. Ainda não é bem entendido porque em certos casos favoráveis as fases de Laves (FL) não ocorrem ou então porque um dado tipo de estrutura é favorecido. Existem evidências de que a concentração eletrônica é um dos fatores relevantes. Em um modelo de acomodação de esferas duras, a razão ideal dos raios atômicos para a formação das FL é  $r_A/r_B=1.225$ , sendo no entanto conhecidos exemplos em que essa razão varia de 1.1 a 1.6. Um estudo das contrações e expansões dos átomos componentes de modo a permitir a formação de fases de Laves encontra-se nas referências (EDWARDS 1972) e (DWIGHT 1961).

Veremos a seguir as principais características de cada um dos três tipos de estrutura.

### Estrutura do tipo $Cu_2Mg$

A estrutura do tipo  $Cu_2Mg$  é cúbica, com 24 á-

tomos por célula unitária. Pertence ao grupo espacial  $Fd\bar{3}m-0_h^7$ . Os oito átomos A e os dezesseis átomos B ocupam na célula as posições indicadas na tabela 5.2.1. A estrutura pode ser considerada como resultante da interpenetração de duas subestruturas formadas pelos átomos A e B respectivamente. Os átomos B ocupam os ângulos de tetraedros, os quais estão ligados entre si pelas pontas (ver figura 5.2.3). Nos espaços entre os tetraedros estão os átomos A que são os maiores. O arranjo dos átomos A tem uma estrutura cúbica do tipo diamante. A coordenação de um átomo A é de quatro outros átomos A a uma distância de  $a\sqrt{3}/4$ , mais 12 átomos B a uma distância ligeiramente menor de  $a\sqrt{11}/8$ . A coordenação é pois muito alta, efetivamente 16 e corresponde à classificação CN16 de Kasper. Cada um dos átomos B tem como vizinhos 6 átomos B a uma distância  $a\sqrt{2}/4$  e 6 átomos A a uma distância  $a\sqrt{11}/8$ . A figura 5.2.1 mostra a estrutura da célula unitária do  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ .

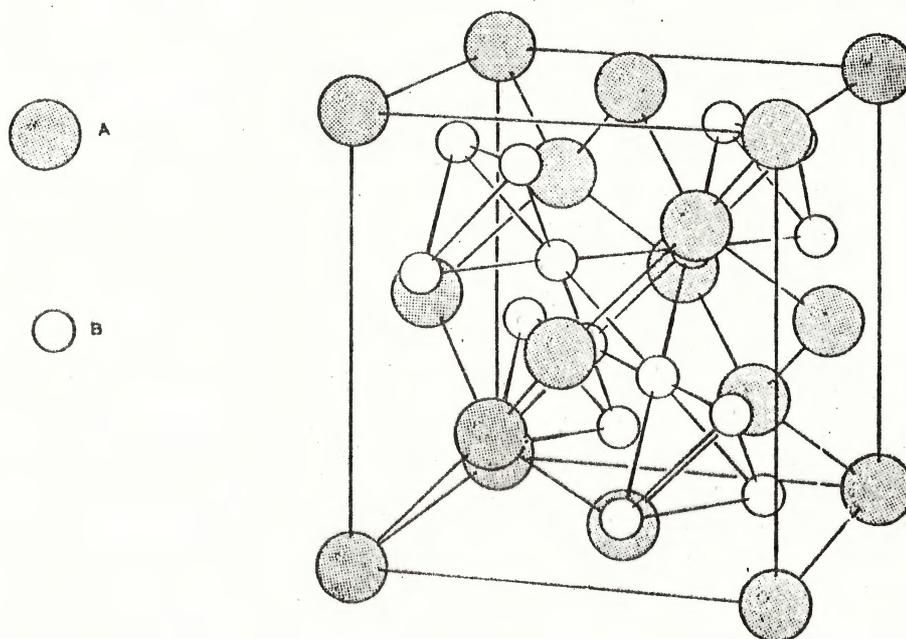


figura 5.2.1 :

Nos compostos magnéticos do tipo  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  existem três direções de magnetização fácil conforme mostrado na figura 5.2.2.

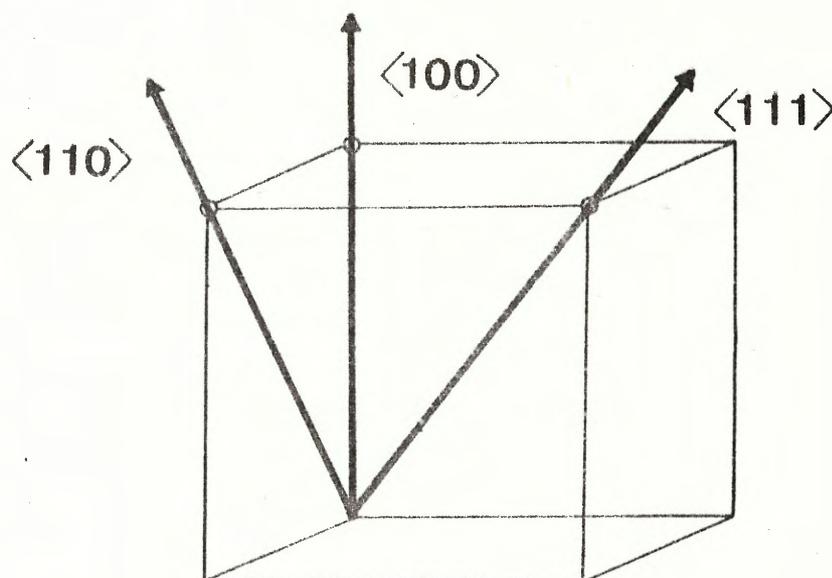


figura 5.2.2 :

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

a) magnetização segundo uma direção  $\langle 1 1 1 \rangle$ . A direção  $\langle 1 1 1 \rangle$  coincide com um eixo ternário dos tetraedros de átomos B.

Quando a magnetização é segundo esse eixo, os sítios B não são equivalentes, existindo dois tipos, I e II. No sítio I o GCE é axial e forma um ângulo  $\theta \cong 70^\circ$  com a direção de magnetização. No sítio II,  $\theta = 0^\circ$ . O campo magnético hiperfino é também diferente nos dois sítios. A diferença é da ordem dos campos dipolares iônicos. Dos quatro átomos de

cada tetraedro, um ocupa um sítio II e três ocupam sítios I. O  $ZrFe_2$  e  $TmFe_2$  são exemplos deste tipo de magnetização.

(WERTHEIM, 1964) (BOWDEN, 1968).

b) magnetização ao longo de um eixo  $\langle 101 \rangle$ . Neste caso, os sítios são igualmente populados, com  $\theta_I = 35^\circ 16'$  e  $\theta_{II} = 90^\circ$ .

Como exemplo deste tipo de magnetização temos o  $LuFe_2$  (GUIMARÃES, 1973).

c) magnetização em uma direção  $\langle 100 \rangle$ . Neste caso todos os sítios dos átomos B são equivalentes. Tem este comportamento os compostos  $HoFe_2$  e  $DyFe_2$  (BOWDEN, 1968).

#### Estrutura do tipo $MgZn_2$

A estrutura do tipo  $MgZn_2$  tem 12 átomos por célula unitária e pertence ao grupo espacial  $P6_3/mmc - D_6^4$ . As posições dos átomos na célula unitária estão dados na tabela 5.2.1. Os átomos B estão arranjados em tetraedros, os quais se conectam alternadamente base-a-base e ponta-a-ponta (figura 5.2.3). Os átomos A, que são os maiores, estão nos espaços entre os tetraedros. Cada átomo A está coordenado de forma tetraedral a quatro outros átomos A, em um arranjo semelhante ao da estrutura hexagonal do tipo wurtzita.

#### Estrutura do tipo $MgNi_2$

A estrutura do tipo  $MgNi_2$  tem 24 átomos por

célula unitária, cujas posições estão dadas na tabela 5.2.1. Nela, os átomos B estão arranjados em tetraedros, os quais estão dispostos em uma forma que pode ser considerada intermediária às das outras duas estruturas (figura 5.2.3). Os átomos A estão coordenados de forma tetraedral a quatro outros átomos A, de uma forma que também é uma mistura das anteriores (cúbica, tipo diamante no  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  e hexagonal tipo wurtzita no  $\text{MgZn}_2$ ) como pode ser visto na figura 5.2.4.

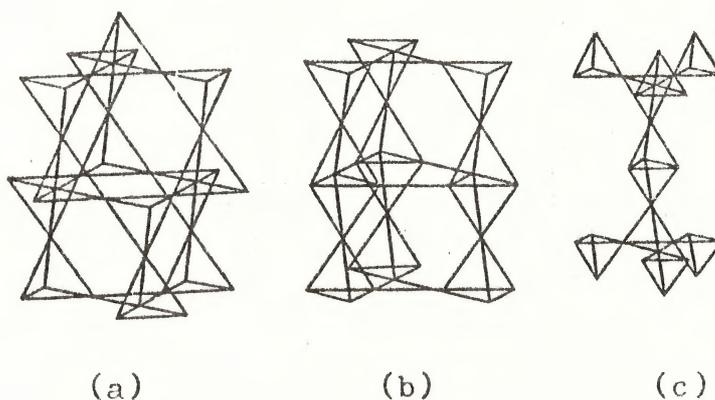


figura 5.2.3 : disposição dos tetraedros de átomos B nos três tipos de estrutura das fases de Laves.

a)  $\text{MgCu}_2$

b)  $\text{MgZn}_2$

c)  $\text{MgNi}_2$

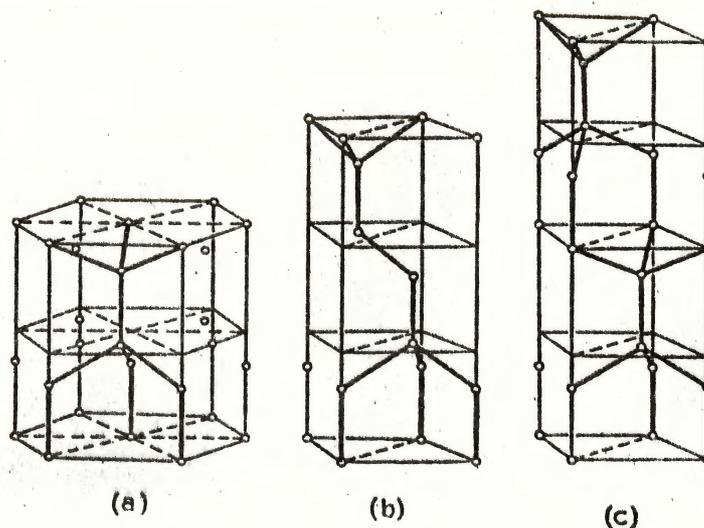


figura 5.2.4 : disposição dos átomos A nas estruturas:

- a)  $MgZn_2$
- b)  $MgCu_2$
- c)  $MgNi_2$

As três estruturas estão relacionadas entre si podendo-se considerar o  $MgNi_2$  como uma forma de transição entre as outras duas. Em todas elas o número de vizinhos mais próximos é o mesmo, 4 A e 12 B para os átomos A e 6 A e 6 B para os átomos B.

As figuras 5.2.4 e 5.2.3 mostram o arranjo dos átomos A e B respectivamente nas três estruturas. Na tabela 5.2.1 estão sumariados os dados estruturais e também uma relação de compostos dos três tipos. A tabela foi elaborada com base em dados de (PEARSON 1967) e (WERNICK, 1967).

ESTRUTURA	grupo espacial	tipo de atomo	nº de atomos	notação de Wyckoff	simetria de ponto	posições equivalentes
C 14 (MgZn <sub>2</sub> )	P6 <sub>3</sub> /mmc D <sub>6</sub> <sup>4</sup> h	Mg	4	f	3m	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z.$
		Zn(1)	2	a	$\bar{3}m$	0,0,0; 0,0,0, $\frac{1}{2}$ .
		Zn(2)	6	h	mm	$x, 2x, \frac{1}{4}; 2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}; x, \bar{x}, \frac{1}{4}; \bar{x}, 2x, \frac{3}{4}; 2x, x, \frac{3}{4}; \bar{x}, x, \frac{3}{4}.$ origem no centro ( $\bar{3}ml$ ).
C 15 (Cu <sub>2</sub> Mg)	Fd3m O <sub>h</sub> <sup>7</sup>	Mg	8	a	$\bar{4}3m$	$(0,0,0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) +$ $0,0,0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}.$
		Cu	16	d	$\bar{3}m$	$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}; \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}.$ origem em $\bar{4}3m$ , a $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ do centro ( $\bar{3}m$ )
C 36 (MgNi <sub>2</sub> )	P6 <sub>3</sub> /mmc D <sub>6</sub> <sup>4</sup> h	Mg(1)	4	e	3m	$0,0,z; 0,0,\bar{z}; 0,0,\frac{1}{2} + z; 0,0,\frac{1}{2} - z.$
		Mg(2)	4	f	3m	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z.$
		Ni(1)	6	g	2/m	$\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$
		Ni(2)	6	h	mm	$x, 2x, \frac{1}{4}; 2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}; x, \bar{x}, \frac{1}{4}; \bar{x}, 2x, \frac{3}{4}; 2x, x, \frac{3}{4}; \bar{x}, x, \frac{3}{4}.$
		Ni(3)	4	f	3m	como acima origem em ( $\bar{3}ml$ )

TABELA 5.2.1-1-a

ESTRUTURA	compostos isomorfos	
<p>C 14 (MgZn<sub>2</sub>)</p>	<p>DYCoAl DYFeAl HfCr<sub>2</sub> (BT) HfFe<sub>2</sub> HfMn<sub>2</sub> MoFe<sub>2</sub> NbFe<sub>2</sub></p> <p>TaFe<sub>2</sub> TiFe<sub>2</sub> TiMn<sub>2</sub> TiZn<sub>2</sub> ZrCr<sub>2</sub> (BT)</p>	<p><math>x = -\frac{1}{6}</math></p> <p><math>z = \frac{1}{16}</math></p>
<p>C 15 (Cu<sub>2</sub>Mg)</p>	<p>AgBe<sub>2</sub> BiAu<sub>2</sub> CuBe<sub>2</sub> DYFe<sub>2</sub> DYCo<sub>2</sub> DYMn<sub>2</sub> DYNi<sub>2</sub></p> <p>HfCo<sub>2</sub> HfCr<sub>2</sub> (AT) HfFe<sub>2</sub> (BT) HfMo<sub>2</sub> HfV<sub>2</sub> HfW<sub>2</sub></p> <p>NbCo<sub>2</sub> NbCr<sub>2</sub> PbAu<sub>2</sub> TaCo<sub>2</sub> TbAl<sub>2</sub> TbCo<sub>2</sub> TbFe<sub>2</sub></p> <p>TbMn<sub>2</sub> TbNi<sub>2</sub> TiCo<sub>2</sub> TiCr<sub>2</sub> (BT) TmAl<sub>2</sub> TmCo<sub>2</sub> TnFe<sub>2</sub></p>	<p>TmNi<sub>2</sub> ZrCo<sub>2</sub> ZrCr<sub>2</sub> (AT) ZrFe<sub>2</sub> ZrZn<sub>2</sub></p>
<p>C 36 (MgNi<sub>2</sub>)</p>	<p>Y-Co<sub>2</sub>.2Ta<sub>0.8</sub> 8-Co<sub>2</sub>Ti Cr<sub>2</sub>Hf Fe<sub>2</sub>Hf(?) Fe<sub>2</sub>Sc HfMo<sub>2</sub>(α)</p> <p>Fe<sub>2</sub>.19Zr<sub>0.81</sub>(?) HfMo<sub>2</sub>(AT) HfMn<sub>2</sub>(AT)(?) NbZn<sub>2</sub> Pt<sub>2</sub>U(?)</p>	<p>A: e: z = <math>\frac{3}{32}</math> f: z = <math>\frac{27}{32}</math></p> <p>B: f: z = <math>\frac{1}{8}</math> h: x = <math>\frac{1}{6}</math></p>

TABELA 5.2.1-b

### 5.3 - Preparação das amostras de intermetálicos

A preparação dos compostos com que trabalhamos apresenta alguma dificuldade devido às altas temperaturas de fusão. ( $1700^{\circ}\text{C}$  no caso de  $\text{Fe}_2\text{Hf}$ ). Os métodos tradicionais de fusão em cadinho são impraticáveis. As primeiras preparações foram efetuadas em forno de indução por ser a técnica disponível no momento. Para tal foi aperfeiçoado um concentrador de fluxo de alta eficiência, cuja descrição está em (LIVI 1974c).

Dificuldades em manter a fusão por tempo suficiente para obter a homogeneização da amostra nos levaram a usar outro procedimento. Os componentes passaram a ser pré-fundidos no forno de indução e a seguir refundidos em um forno de arco<sup>+</sup>. Com esse processo conseguimos perfeita homogeneidade e um bom controle da estequiometria. Todos os compostos foram preparados a partir de componentes de alta pureza em forma metálica. Os métodos de agregação prévia dos componentes foram semelhantes aos mencionados na seção 3.2. A estequiometria foi controlada até 0.1% nas pesagens. Durante as fusões por indução as perdas de massa não passaram de 0.2%, sendo em média menores que 0.1%. Não efetuamos controle de massas durante as fusões por arco, dado que geralmente ocorria fracionamento das amostras durante o processo. Os recozimentos foram efetuados em vácuo melhor que  $10^{-3}$ , após lavagens

---

<sup>+</sup>As fusões em forno de arco foram efetuadas no Departamento de Estado Sólido do CBPF.

em argônio a alta temperatura. Maiores detalhes sobre o tratamento térmico das amostras serão dados no texto quando necessário. Todas as amostras empregadas em medidas por CAP foram ativadas por neutrons após a preparação.

Ao longo dos estudos foram preparadas amostras de  $\text{Fe}_2\text{Hf}$ ,  $\text{FeHf}$ ,  $\text{FeHf}_2$ ,  $\text{HfNi}_2$ ,  $\text{CuNi}_2\text{Hf}$ ,  $\text{CuAl}_2\text{Hf}$ ,  $\text{Co}_2\text{Hf}$ ,  $\text{Co}_2\text{Ta}$ ,  $\text{Co}_2\text{Nb}$ ,  $\text{CoHf}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Nb}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Ta}$ ,  $(\text{Fe-Si})_2\text{Hf}$  e  $\text{Fe}_2(\text{Zr-Hf})$ .

Houve cinco diferentes preparações de  $\text{Fe}_2\text{Hf}$ , que serão indicadas por  $\text{Fe}_2\text{Hf-I}$  até V:

$\text{Fe}_2\text{Hf-I}$  e II: preparadas por indução. Foram feitas medidas preliminares de CAP.

$\text{Fe}_2\text{Hf-III}$ : preparada por indução, sobre lâmina de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

$\text{Fe}_2\text{Hf-IV}$ : preparada por fusões sucessivas em forno de indução e homogeneização a  $1.300^\circ\text{C}$ .

$\text{Fe}_2\text{Hf-V}$ : preparada por pré-fusão em forno de indução e fusão em forno de arco.

As duas últimas foram estudadas por várias técnicas, com os resultados mostrados nas secções seguintes.

## 5.4 - Medidas por Correlação Angular Perturbada

### 5.4.1 - Procedimento de medida

As medidas de CAP foram todas feitas pelo método diferencial. Como foi visto no capítulo 2, esse método permite discernir distribuições de frequências de interação. Fica-se assim livre da limitação básica do método integral que é a obtenção de valores médios. Nas medidas, foi empregada a cascata 133-482 keV cujo nível intermediário é o estado a 482 keV no Ta<sup>181</sup>, populada pelo decaimento radioativo do Hf<sup>181</sup>. O esquema de desintegração correspondente pode ser visto na figura 5.3.1. A meia vida do estado intermediário,  $t_{1/2} = 10.6$  ns., permite observar a evolução temporal da correlação angular por cerca de 50 ns. O equipamento de medida utilizado foi um sistema diferencial cujo diagrama de blocos está na fig. 2.4. A aquisição dos dados era feita automaticamente. Uma descrição detalhada do sistema de automatização encontra-se em (LIVI 1974a). Os detetores empregados foram os mesmos citados em 4.3, obtendo-se resoluções em energia de 7% e 10% nos picos de 482 e 133 keV respectivamente. A resolução em tempo era de 1.8 ns. nas energias do Na<sup>22</sup> e de 2.2 ns. nas energias de trabalho no Hf<sup>181</sup>. Os deslocamentos de zero no tempo foram mantidos menores que 0.2 ns. As coincidências acidentais foram minimizadas pelo emprego de discriminadores do tipo LLT com tempo morto ajustado para meio microsegundo. Os da

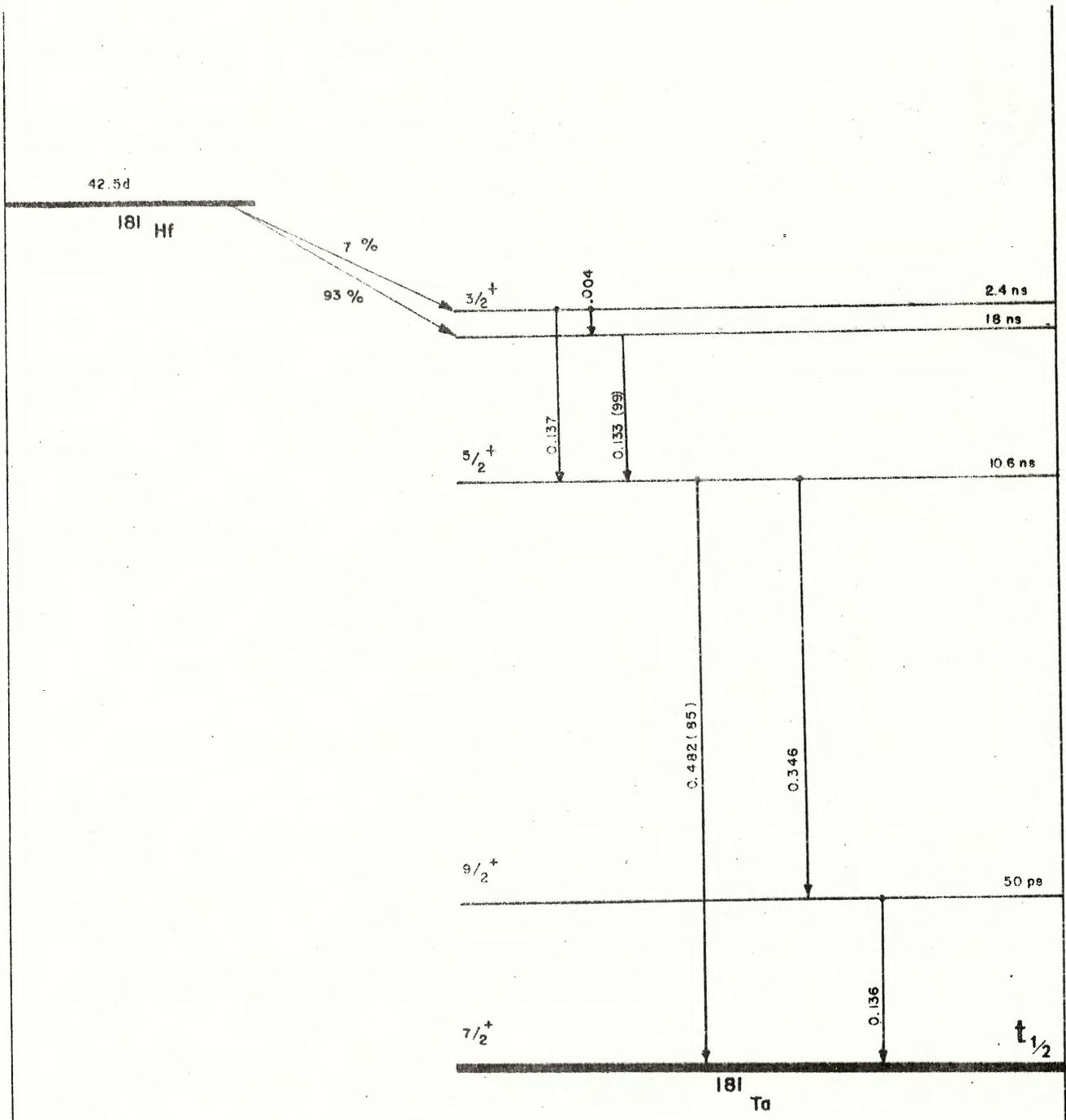


figura 5.3.1 : esquema de decaimento do  $\text{Hf}^{181}$

dos de contagens laterais eram registrados continuamente em folha impressa e em fita perfurada. Os espectros de tempo eram acumulados em um analisador multicanal com quatro seções de memória com 256 canais cada uma, sendo retirados diariamente em ciclos completos sob a forma de fitas perfuradas. Cada ciclo compreendia medidas a  $90^\circ$ ,  $135^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $135^\circ$  e  $90^\circ$ , cada uma com 20 minutos de duração.

Nas medidas à temperatura ambiente os grãos do material radioativo eram colocados dentro de um tubo de vidro com diâmetro adequado para dar ao conjunto uma simetria aproximadamente cilíndrica. Nenhuma das dimensões dos grãos era maior que 1 mm. a fim de evitar anisotropias devidas à absorção da radiação na própria amostra. Para as medidas em temperatura, as amostras foram colocadas em uma câmara especialmente projetada (LIVI 1974d), em condições de geometria como as citadas acima. A estabilidade de temperatura foi melhor que  $2^\circ\text{C}$ . As medidas foram feitas sem aplicação de campo magnético polarizador externo. A razão para adotar esse procedimento é o fato de a medida com magnetização espontânea permitir a observação da frequência fundamental  $\omega_L$ . (ver parágrafo que segue a figura 2.7). A aplicação de campo polarizador permitiria observar apenas  $2\omega_L$ , frequência esta alta demais para ser observada com as resoluções em tempo obtíveis com detetores de NaI(Tl).

#### 5.4.2 Tratamento de dados

Das experiências, obtinha-se os espectros de saída do CTA correspondentes aos ângulos  $90^\circ$ ,  $135^\circ$  e  $180^\circ$ , retirados do analisador multicanal sob a forma de fitas perfuradas. Essas fitas juntamente com as de saída dos contadores laterais eram interpretados pelo programa de redução dos dados FLCA6. Esse programa entregava à sua saída, as curvas de  $A_2G_2(t)$  e  $A_4G_4(t)$  com os respectivos erros, já corrigidas para centragem e acidentais. A saída era dada sob a forma de listagem, fita perfurada, arquivos em disco ou sob a forma de gráfico. As curvas de  $A_2G_2(t)$  é que foram analisadas para obter as frequências de interação. A análise foi feita utilizando um programa de ajuste por mínimos quadrados desenvolvido por Rogers e Vasquez (ROGERS, 1974), o qual permitiu levar em conta as distribuições de frequência e a resolução em tempo finita através de uma convolução analítica exata.

De acordo com a temperatura de medida, os dados se classificavam em três situações distintas: abaixo do ponto Curie, nas proximidades e acima dele. Abaixo do ponto Curie ( $T_c$ ) admitiu-se que as interações quadrupolares eram uma perturbação às magnéticas, tratáveis em primeira ordem. É claro que essa não é exatamente a situação dos primeiros vizinhos. Admitiu-se também que a distribuição de frequências quadrupolares tinha a forma Lorentziana. Nas proximidades de  $T_c$  não foi feita a análise devido à dificuldade de obtenção

de um modelo adequado. Acima de  $T_c$  admitiu-se uma distribuição Lorentziana de frequências quadrupolares mais duas frequências discretas devidas aos primeiros vizinhos.

Em amostras magnetizadas o fator de perturbação  $G_2(t)$  tem a seguinte forma no caso de frequência de interação única:

$$G_2(t) = \sigma_0 + \sigma_1 \cos \omega t + \sigma_2 \cos 2\omega t$$

Para amostras policristalinas,  $\sigma_0 = 0.2$ ,  $\sigma_1 = \sigma_2 = 0.4$ . Se a amostra não for policristalina, isto é, se houver orientação preferencial dos domínios magnéticos, os valores de  $\sigma_1$  podem diferir dos mencionados. Em nosso caso, as amostras consistiam de poucos grãos de material, sobre cuja policristalinidade não se tinha certeza. O ajuste da função  $\Lambda_2 G_2(t)$  considerando duas interações magnéticas diferentes envolverá então os seguintes parâmetros:

$$\sigma_{10}, \sigma_{11}, \sigma_{12}, \omega_1 \quad (\text{1a. frequência})$$

$$\sigma_{20}, \sigma_{21}, \sigma_{22}, \omega_2 \quad (\text{2a. frequência})$$

$$\tau_R \quad (\text{resolução em tempo})$$

$$t_0 \quad (t = 0 \text{ na escala de tempo})$$

$$\delta \quad (\text{parâmetro de mistura de frequências})$$

Foram fixados  $t_p$  e  $t_0$  com os valores experimentais e deixados livres todos os demais. Houve convergência para os valores de  $\sigma_{ij}$  policristalinos e compatíveis com população

$$P_1 = P(\omega_1) \quad \text{e} \quad P_2 = P(\omega_2)$$

nas proporções de 3:1 e 5:1 nas fontes IV e V respectivamente.

Acima de  $T_c$  o ajuste foi feito a uma função do tipo

$$G_2(t) = 0.8 P_0 e^{-\Gamma t} + \sum_{i=1}^2 P_i \{ \sigma_{i1} \cdot F(\omega_i) \cdot \cosh \omega_i t + \\ + \sigma_{i2} \cdot F(\omega_2) \cdot \cos 2\omega_i t + \sigma_{i3} \cdot F(\omega_3) \cdot \cos 3\omega_i t \} + \sigma_0$$

onde

$$F(\omega_i) = e^{-\frac{\omega_i^2 \tau_R}{2}}$$

é o fator de convolução assintótico da resolução em tempo. O fato de a resolução em tempo ser tratada assintoticamente leva à discrepância de ajuste que se pode notar na figura 5.4.12 nas vizinhanças de  $t = 0$ .  $\Gamma$  é a largura da distribuição Lorentziana de frequências quadrupolares em torno de  $\omega = 0$ . O comportamento  $G_2(t) = 0,8 P_0 e^{-\Gamma t} + 0.2$  é o que decorre da existência de unicamente uma distribuição Lorentziana de frequências.

```

PROGRAM FLCA6
COMMON A2(256),DA2(256),A4(256),DA4(256)
REAL MDATE,IA2,IDA2,IA4,IDA4
DIMENSION CALIU(256),NAME(3),DDAT1(256),DDAT2(256),DDAT3(256)
DIMENSION CMORE(1)
DIMENSION DAT(36),MDAT(6,6),SI1(3),SI2(3),CO(3),CCO(3),FC(3),S(3)
DIMENSION IPAR(5)
DATA NAME/3*2H /
CALL RMPAR(IPAR)
IF(IPAR(4).EQ.1)GO TO 200
DO 10 I=1,6
DO 10 J=1,6
MDAT(I,J)=0
10 CONTINUE
NTC=0.
15 CONTINUE
WRITE(1,500)
500 FORMAT(/," NCICLOS +")
READ(1,*)NCICL
IF(NCICL.EQ.0)GO TO 22
DO 20 N=1,NCICL
CALL SCLIN(DAT,36,11)
DO 20 I=1,6
DO 20 J=1,6
K=J+6*(I-1)
MDAT(I,J)=MDAT(I,J)+DAT(K)
20 CONTINUE
NTC=NTC+NCICL
GO TO 15
22 WRITE(1,505)NTC
505 FORMAT(/," NUMERO TOTAL DE CICLOS =",I3,/)
SI2(1)=MDAT(1,2)+MDAT(6,2)
SI2(2)=MDAT(2,3)+MDAT(5,3)
SI2(3)=MDAT(3,4)+MDAT(4,4)
DO 30 I=1,3
L=7-I
SI1(I)=MDAT(I,5)+MDAT(L,5)
30 CONTINUE
DO 40 I=1,3
S(I)=SI1(I)*SI2(I)
40 CONTINUE
AM=(S(1)+S(2)+S(3))/3.
DO 50 I=1,3
FC(I)=AM/S(I)
50 CONTINUE
TEST0=MDAT(1,3)+MDAT(1,4)+MDAT(6,3)+MDAT(6,4)
WRITE(1,510)TEST0
510 FORMAT(6X,"TEST0 =",1X,F10.0,/)
WRITE(1,520)FC
520 FORMAT(3X,"FATORES DE CORRECAO"/,10X,"90",10X,"135",10X,"180",//
C,2X,F7.5,6X,F7.5,6X,F7.5)
CALL CLEAR(DDAT1)
CALL CLEAR(DDAT2)
CALL CLEAR(DDAT3)
58 CONTINUE
WRITE(1,530)
530 FORMAT(3X,"ENTRE C/DADOS DIF 90 ; 1=>ASC,2=>BCD")
PAUSE 01

```

```

CALL CLEAR(A4)
CALL BCDIN(A4,256,11)
DO 60 I90=1,256
60 DDAT1(I90)=DDAT1(I90)+A4(I90)
WRITE(1,540)
PAUSE
CALL CLEAR(A4)
CALL BCDIN(A4,256,11)
DO 90 I135=1,256
90 DDAT2(I135)=DDAT2(I135)+A4(I135)
540 FORMAT(3X,"ENTRE C/DADOS DIF 135 / 1=>ASC,2=>BCD")
WRITE(1,550)
550 FORMAT(3X,"ENTRE C/DADOS DIF 180 / 1=>ASC , 2=> BCD")
PAUSE 03
CALL CLEAR(A4)
CALL BCDIN(A4,256,11)
DO 120 I180=1,256
120 DDAT3(I180)=DDAT3(I180)+A4(I180)
IF(ISSW(15),LT.0)GO TO 58
NL=2
NU=2
ML=2
MU=256
IFLAG=0
GO TO 140
135 IFLAG=1
140 WRITE(1,560)
560 FORMAT(3X,"ENTRE C/LIMITES P/CALC ACIDENT E A2,A4")
READ(1,*)NL,NU,ML,MU
WRITE(1,570)
570 FORMAT(3X,"ENTRE C/FATORES NORMAL 90,135,180,")
READ(1,*)FC
WRITE(1,575)
575 FORMAT(3X,"ENTRE C/LIMITES P/CENTROIDE")
READ(1,*)KL,KU
DO 150 I=1,256
DDAT1(I)=DDAT1(I)*FC(1)
DDAT2(I)=DDAT2(I)*FC(2)
DDAT3(I)=DDAT3(I)*FC(3)
150 CONTINUE
IF(IFLAG,EQ.1)GO TO 171
BKG1=0.
BKG2=0.
BKG3=0.
DO 160 I=NL,NU
BKG1=(BKG1+DDAT1(I))
BKG2=(BKG2+DDAT2(I))
BKG3=(BKG3+DDAT3(I))
160 CONTINUE
BKG1=BKG1/(NU-NL+1)
BKG2=BKG2/(NU-NL+1)
BKG3=BKG3/(NU-NL+1)
DO 170 I=1,256
DDAT1(I)=DDAT1(I)-BKG1
DDAT2(I)=DDAT2(I)-BKG2
DDAT3(I)=DDAT3(I)-BKG3
170 CONTINUE
171 CONTINUE
CO(1)=0.
CO(2)=0.

```

```

CO(3)=0.
DO 184 I=ML,NU
CO(1)=CO(1)+DDAT1(I)
CO(2)=CO(2)+DDAT2(I)
CO(3)=CO(3)+DDAT3(I)
184 CONTINUE
CH1=0.
CH2=0.
CH3=0.
CON1=0.
CON2=0.
CON3=0.
DO 185 I=KL,KU
CON1=CON1+DDAT1(I)
CON2=CON2+DDAT2(I)
CON3=CON3+DDAT3(I)
XI=FLD(1)
CH1=XI*DDAT1(I)+CH1
CH2=XI*DDAT2(I)+CH2
CH3=XI*DDAT3(I)+CH3
185 CONTINUE
CONTA=DDAT1(ML-1)
DO 186 I=ML,ML+20
IF(DDAT1(I).GT.CONTA)CONTA=DDAT1(I)
186 CONTINUE
CEN1=CH1/CON1
CEN2=CH2/CON2
CEN3=CH3/CON3
CCO(1)=CO(1)+2*BKG1
CCO(2)=CO(2)+2*BKG2
CCO(3)=CO(3)+2*BKG3
ALF0=(42.*CO(1)+56.*CO(2)+7.*CO(3))/105.
ALF2=(-90.*CO(1)+40.*CO(2)+50.*CO(3))/105.
ALF4=(48.*CO(1)-96.*CO(2)+48.*CO(3))/105.
IA2=ALF2/ALF0
IA4=ALF4/ALF0
IDA2=SQRT(ABS(CCO(1)*(90.+42.*A2)**2+CCO(2)*(40.-56.*A2)**2+CCO(3)
C)*(50.-17.*A2)**2))/(105.*ALF0)
IDA4=SQRT(ABS(CCO(1)*(48.-42.*A4)**2+CCO(2)*(96.+56.*A4)**2+CCO(3)
C*(48.-17.*A4)**2))/(105.*ALF0)
WRITE(1,590)CEN1,CEN2,CEN3
590 FORMAT(3X,"CENTROIDES 90 135,180"/,3X,3F9.2,/)
WRITE(1,580)IA2,IDA2,IA4,IDA4
580 FORMAT(3X,"A2",10X,"DA2",9X,"A4",10X,"DA4"/,3X,4F10.4,/)
WRITE(1,577)BKG1,BKG2,BKG3
577 FORMAT(3X,"BACKGROUND 90,135,180"/,3X,3F9.0,/)
WRITE(1,578)CONTA
578 FORMAT(/,"CONTAGENS PICO 90" = ",F7.5)
DO 187 I=1,256
A2(I)=0.
DA2(I)=0.
A4(I)=0.
DA4(I)=0.
187 CONTINUE
DO 190 I=ML,NU
ALF0=(42.*DDAT1(I)+56.*DDAT2(I)+7.*DDAT3(I))/105.
ALF2=(-90.*DDAT1(I)+40.*DDAT2(I)+50.*DDAT3(I))/105.
ALF4=(48.*DDAT1(I)-96.*DDAT2(I)+48.*DDAT3(I))/105.
A2(I)=ALF2/ALF0
A4(I)=ALF4/ALF0

```

```

DA2(I)=SQRT(ABS((DDAT1(I)+2*BKG1)*(90.+42.*A2(I))**2+(DDAT2(I)+2*B
CKG2)*(40.-56.*A2(I))**2+(DDAT3(I)+2*BKG3)*(50.-17.*A2(I))**2))/(10
C5.*ALF0)

```

```

DA4(I)=SQRT(ABS((DDAT1(I)+2*BKG1)*(48.-42.*A4(I))**2+(DDAT2(I)+2*B
CKG2)*(96.+56.*A4(I))**2+(DDAT3(I)+2*BKG3)*(18.-17.*A4(I))**2))/(10
C5.*ALF0)

```

```

190 CONTINUE
200 CALL DISPL(A2,256,1,A4,256,1,ML,MU)
WRITE(1,600)ML,MU
600 FORMAT(1X,"ML=",I3,1X,"MU=",I3,/,1X,"CODE")
READ(1,*)NCODE
GO TO(210,220,230,240,135,260,270,200),NCODE
210 CALL LEADR(4,10)
WRITE(4,610)A2
610 FORMAT(10(1X,F6.5))
CALL LEADR(4,2)
WRITE(4,610)DA2
CALL LEADR(4,2)
WRITE(4,610)A4
CALL LEADR(4,2)
WRITE(4,610)DA4
CALL LEADR(4,10)
GO TO 200
220 DO 222 I=1,256
CALIU(I)=0.1
222 CONTINUE
CALL DISPL(A2,256,1,CALIU,256,1,MK1,MK2)
GO TO 200
230 DO 232 I=1,256
CALIU(I)=0.
232 CONTINUE
CALL DISPL(CALIU,256,1,A2,256,MK1,MK2)
GO TO 200
240 DO 242 I=1,256
CALIU(I)=-.05
242 CONTINUE
CALL DISPL(A4,256,1,CALIU,256,1,MK1,MK2)
GO TO 200
260 READ(1,262)NAME
262 FORMAT(3A2)
CALL EXEC(10,NAME,256,MK1,MK2,1,0)
270 WRITE(11,620)A2
WRITE(11,630)DA2
WRITE(11,640)A4
WRITE(11,650)DA4
620 FORMAT(1H1,////,5X,"A2",//,10(1X,F6.4),/)
630 FORMAT(1H1,////,5X,"DA2",//,10(1X,F6.4),/)
640 FORMAT(1H1,////,5X,"A4",//,10(1X,F6.4),/)
650 FORMAT(1H1,////,5X,"DA4",//,10(1X,F6.4),/)
GO TO 200
END
SUBROUTINE CLEAR(A)
DIMENSION A(1)
DO 2 IC=1,256
2 A(IC)=0.
END
END$

```

LIST END \*\*\*\*

### 5.4.3 Resultados obtidos por CAP

Os resultados obtidos nas medidas por CAP relativos à amostra  $\text{Fe}_2\text{Hf-IV}$  estão mostrados nas figuras 5.4.1 a 5.4.10. Foram obtidos nas temperaturas de 20, 123, 187, 252, 324, 348, 365, 415, 456 e  $590^\circ\text{C}$  respectivamente. As figuras 5.4.11 e 5.4.12 mostram os resultados correspondentes à amostra  $\text{Fe}_2\text{Hf-V}$  obtidos a 20 e  $454^\circ\text{C}$ . Outras medidas feitas por CAP serão apenas referidas quando necessário. Na tabela 5.4.1 estão sumariados os dados obtidos destes espectros após um tratamento como o descrito na secção 5.3. A figura 5.4.13 mostra sob a forma de gráfico o comportamento dos campos hiperfinais com a temperatura. A análise dos dados de CAP será feita na secção 5.8 em conjunto com as informações obtidas pelas outras técnicas.

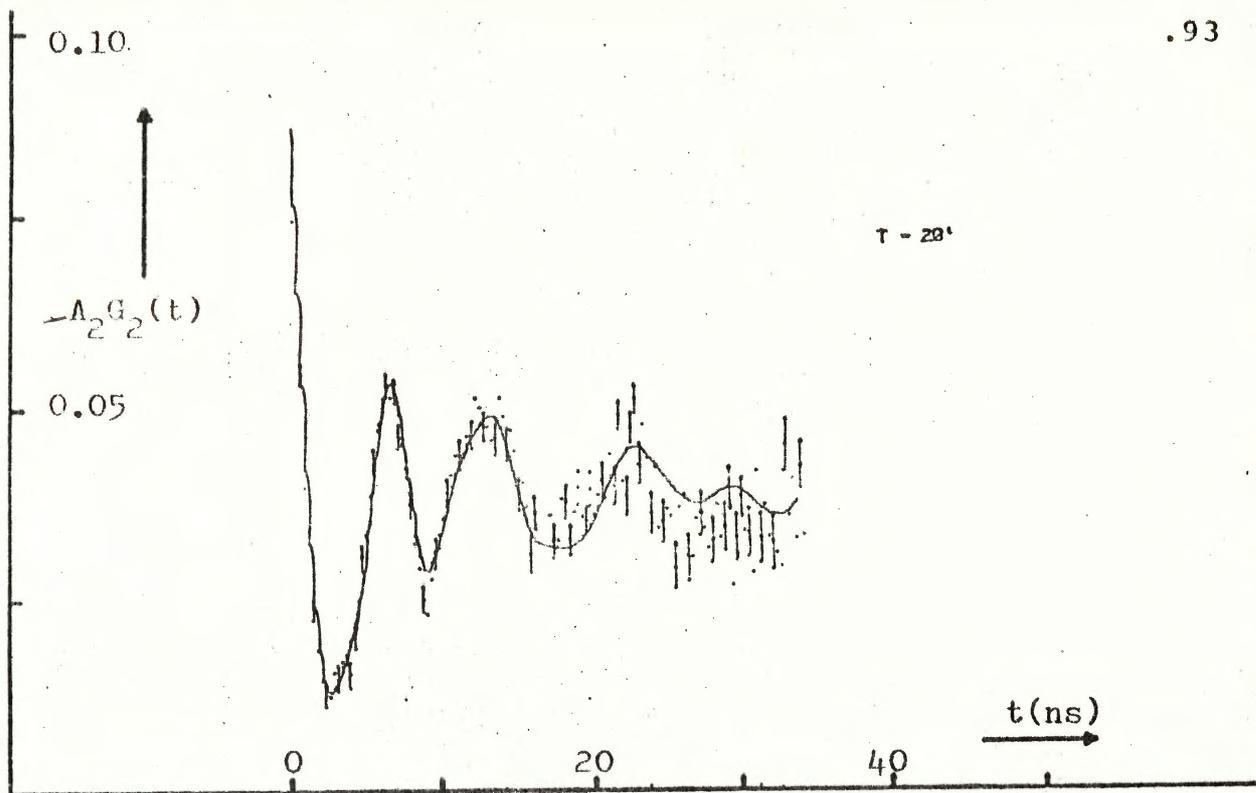


figura 5.4.1 :  $\text{Fe}_2\text{Hf-IV}$  -  $20^\circ\text{C}$

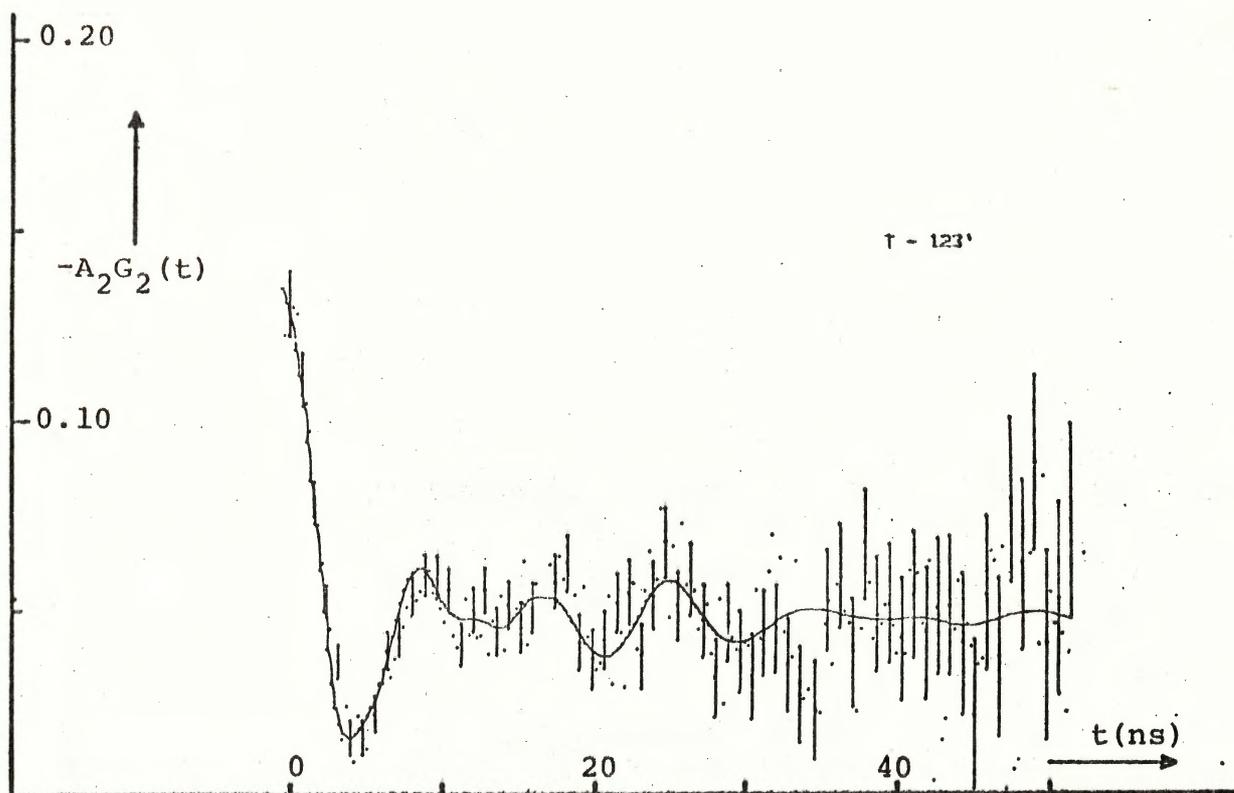


figura 5.4.2 :  $\text{Fe}_2\text{Hf-IV}$  -  $123^\circ\text{C}$

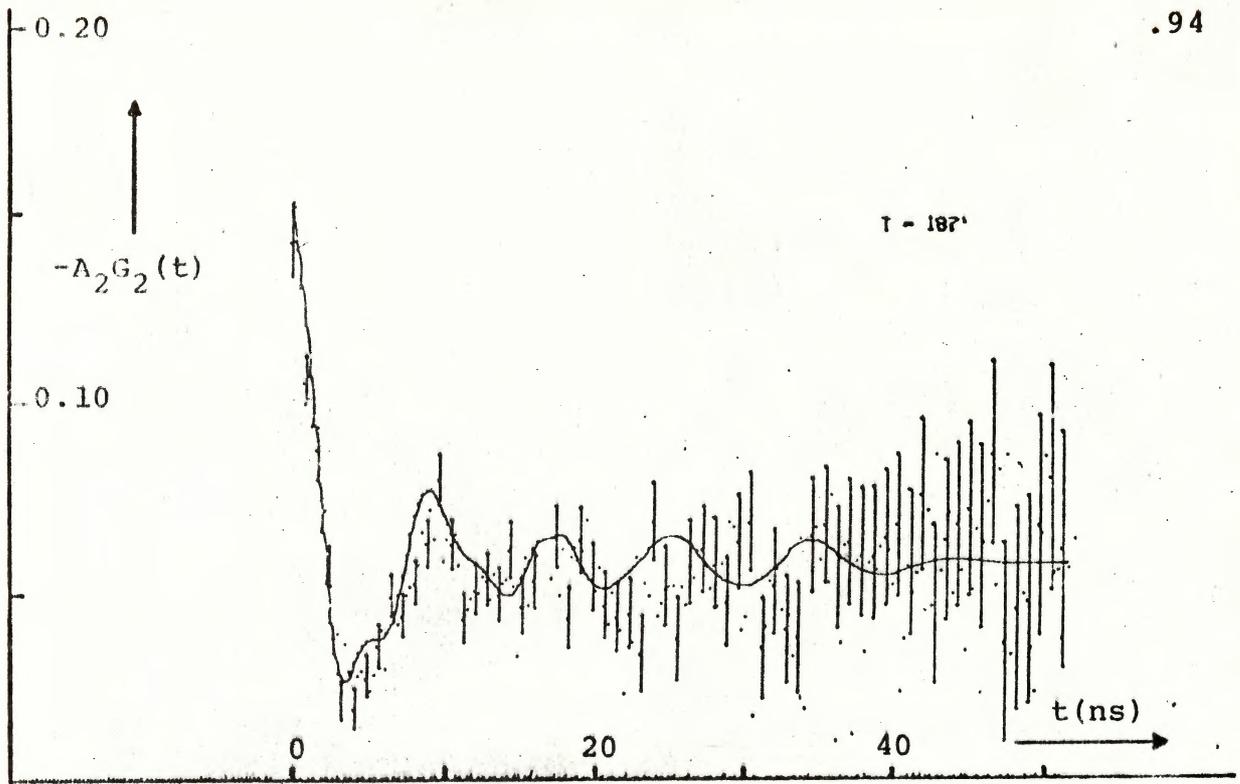


figura 5.4.3 :  $\text{Fe}_2\text{Hf-IV}$  -  $187^\circ\text{C}$

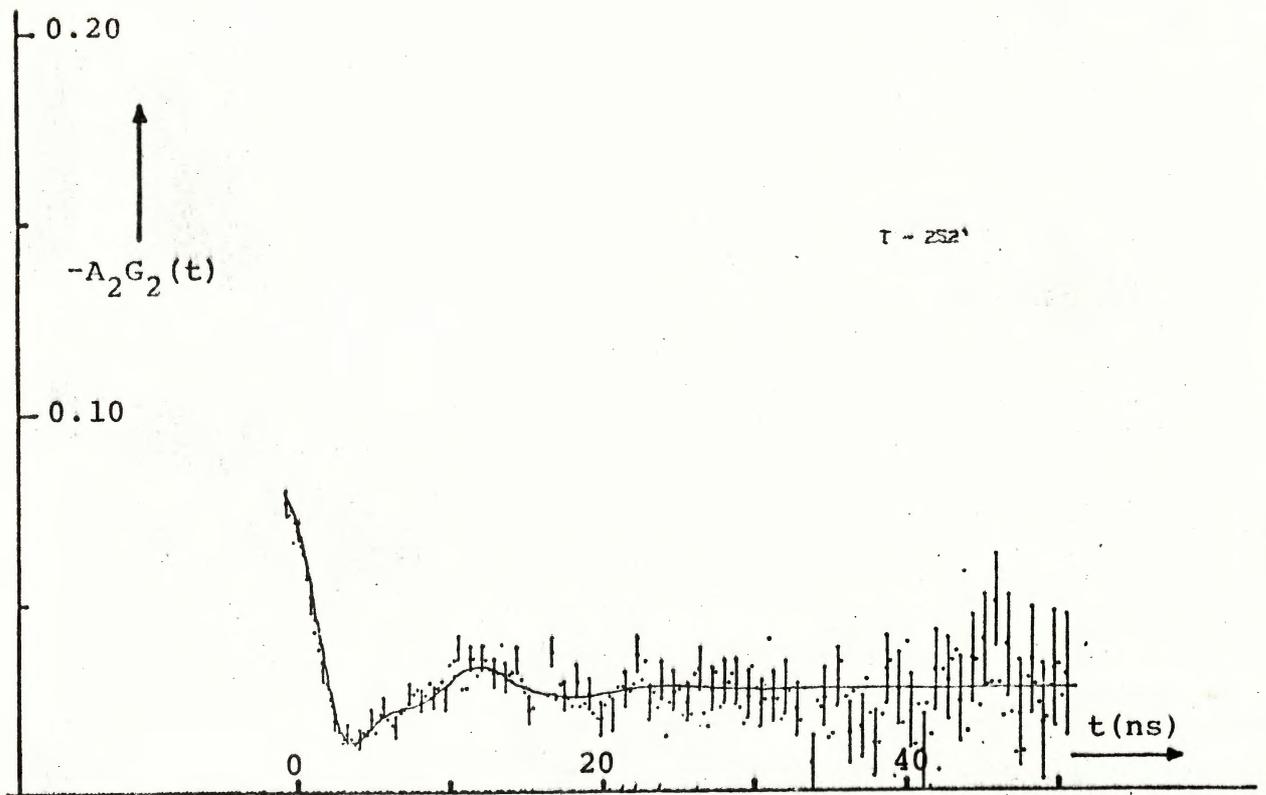


figura 5.4.4 :  $\text{Fe}_2\text{Hf-IV}$  -  $252^\circ\text{C}$

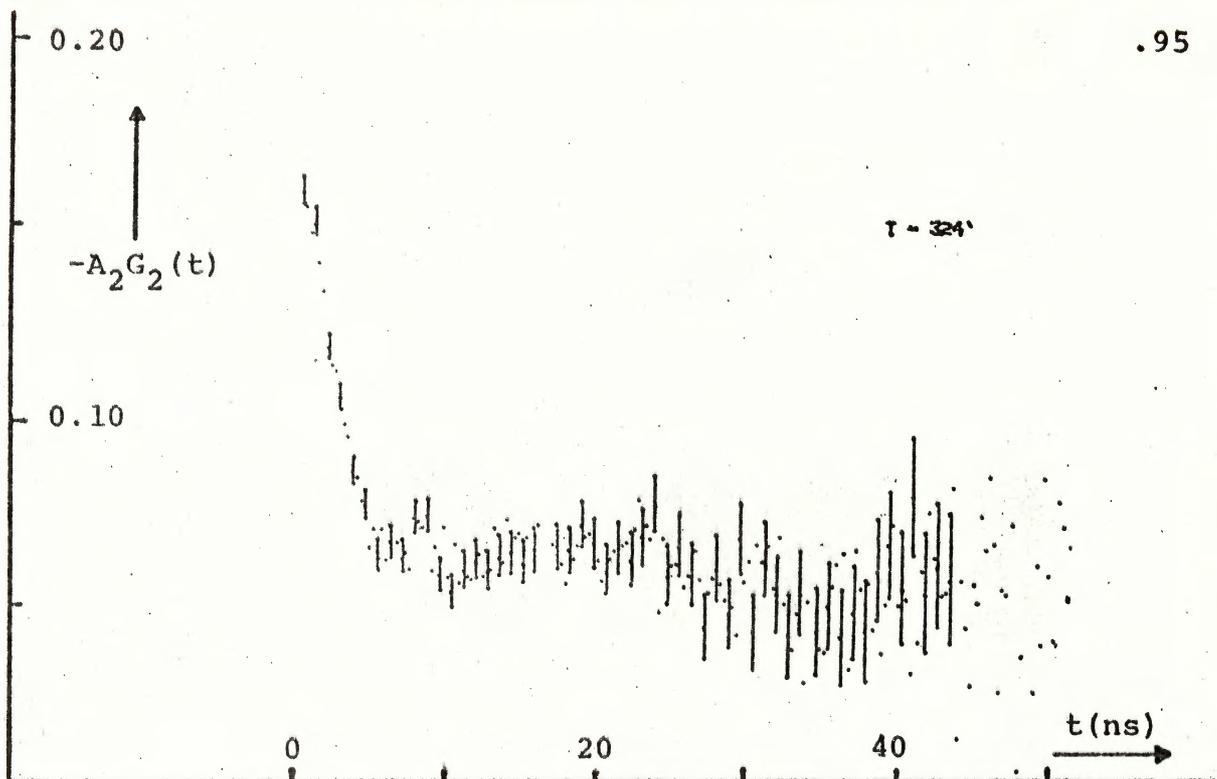


figura 5.4.5 :  $\text{Fe}_2\text{Hf-IV}$  -  $324^\circ\text{C}$

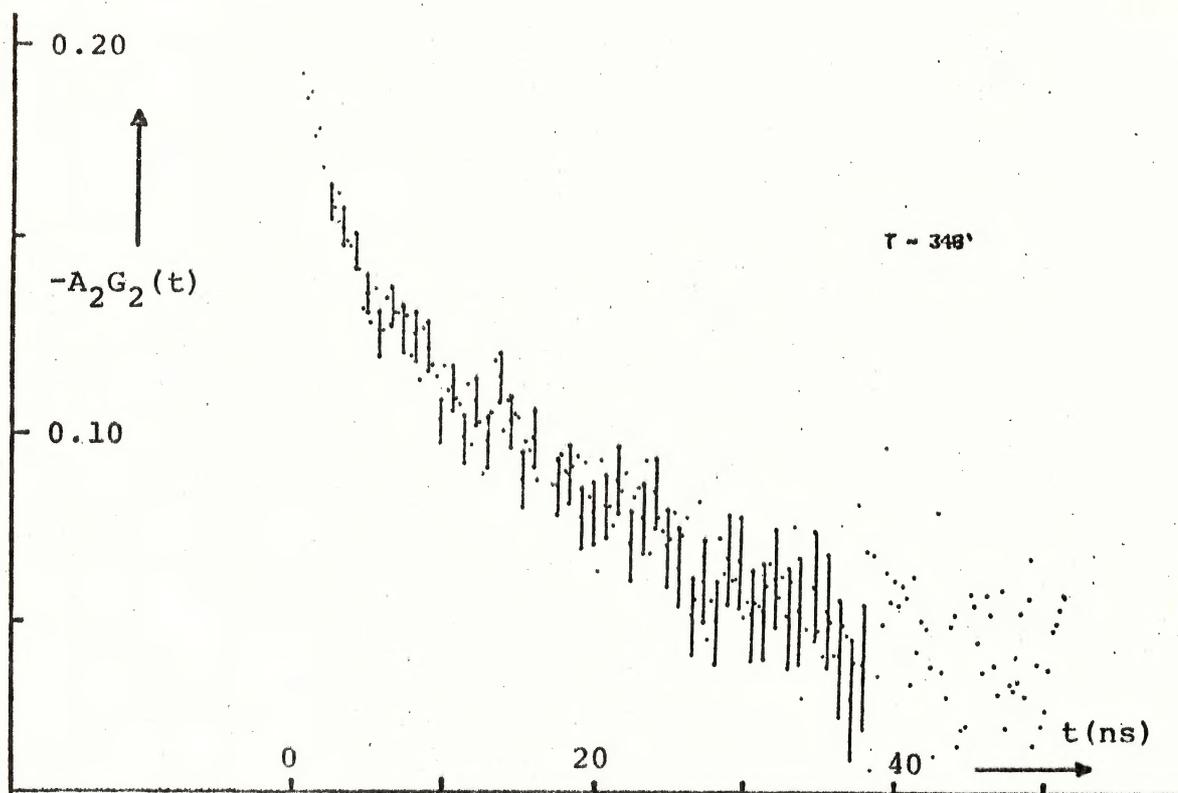
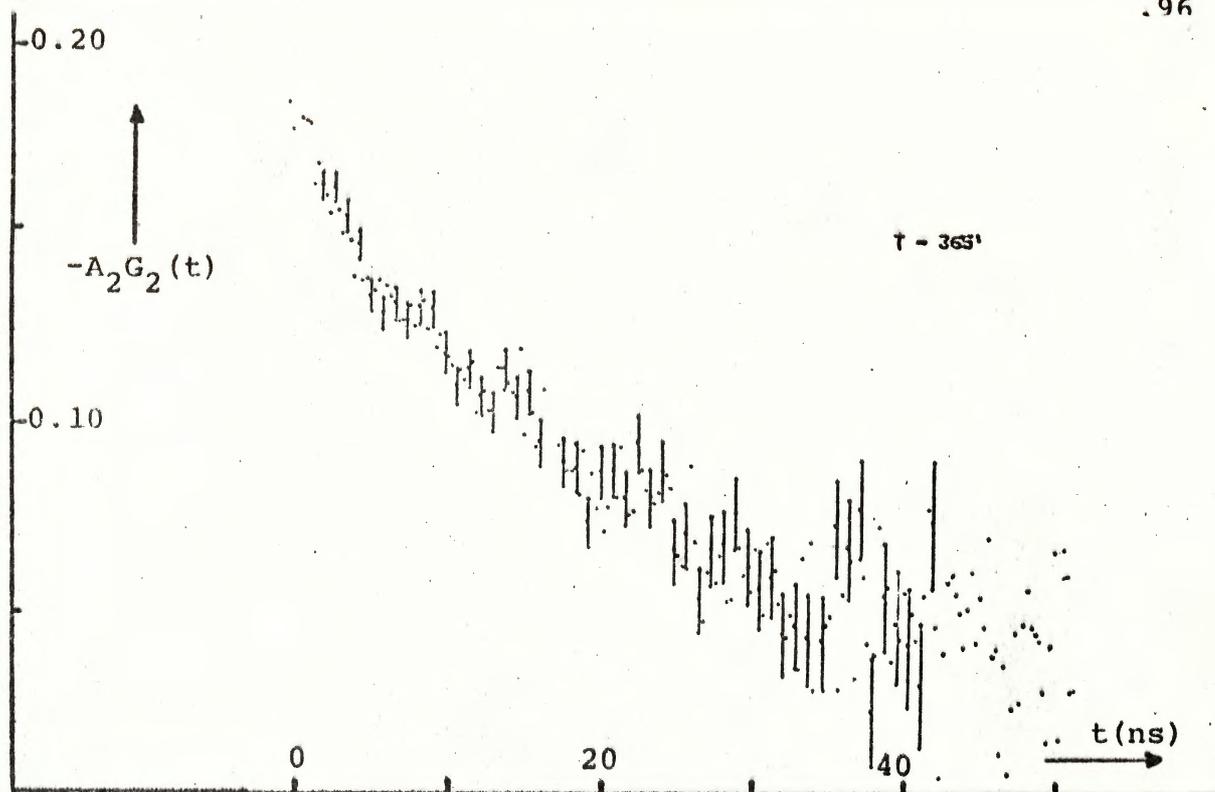
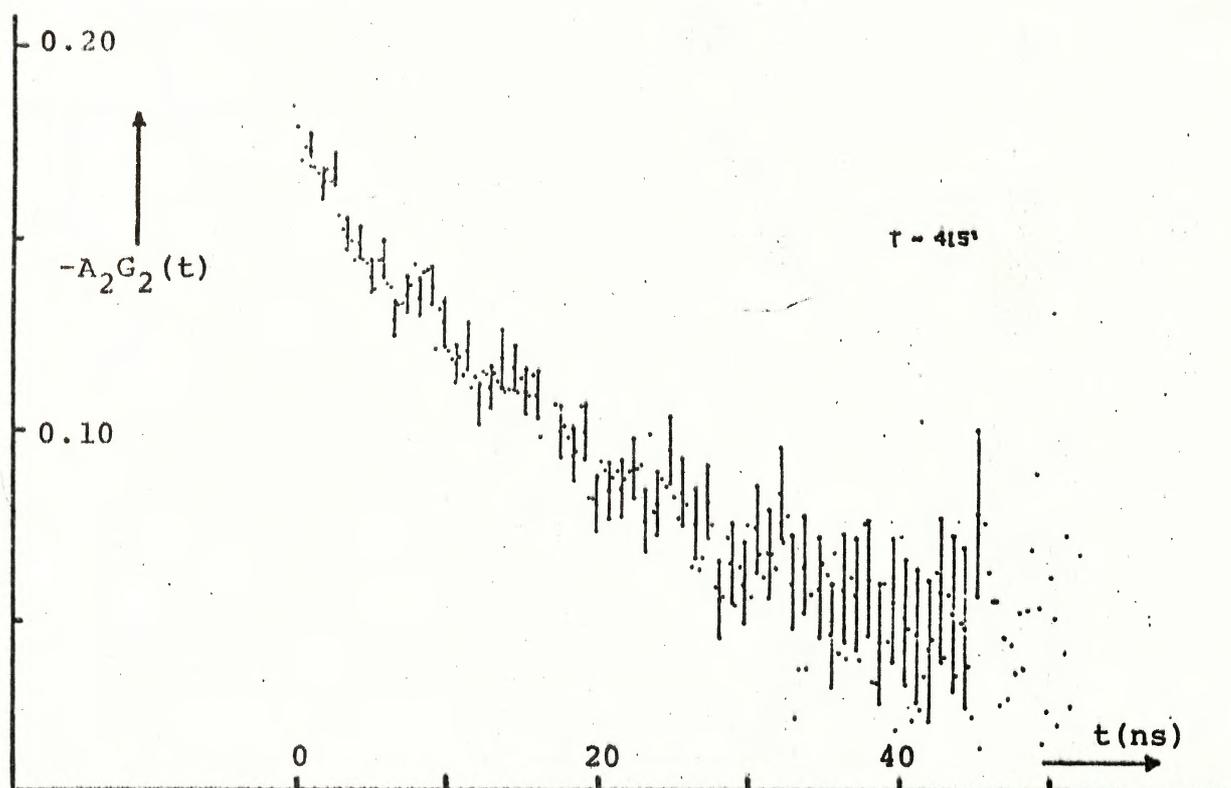


figura 5.4.6 :  $\text{Fe}_2\text{Hf-IV}$  -  $348^\circ\text{C}$

figura 5.4.7:  $\text{Fe}_2\text{Hf-IV}$  -  $365^\circ\text{C}$ figura 5.4.8:  $\text{Fe}_2\text{Hf-IV}$  -  $415^\circ\text{C}$

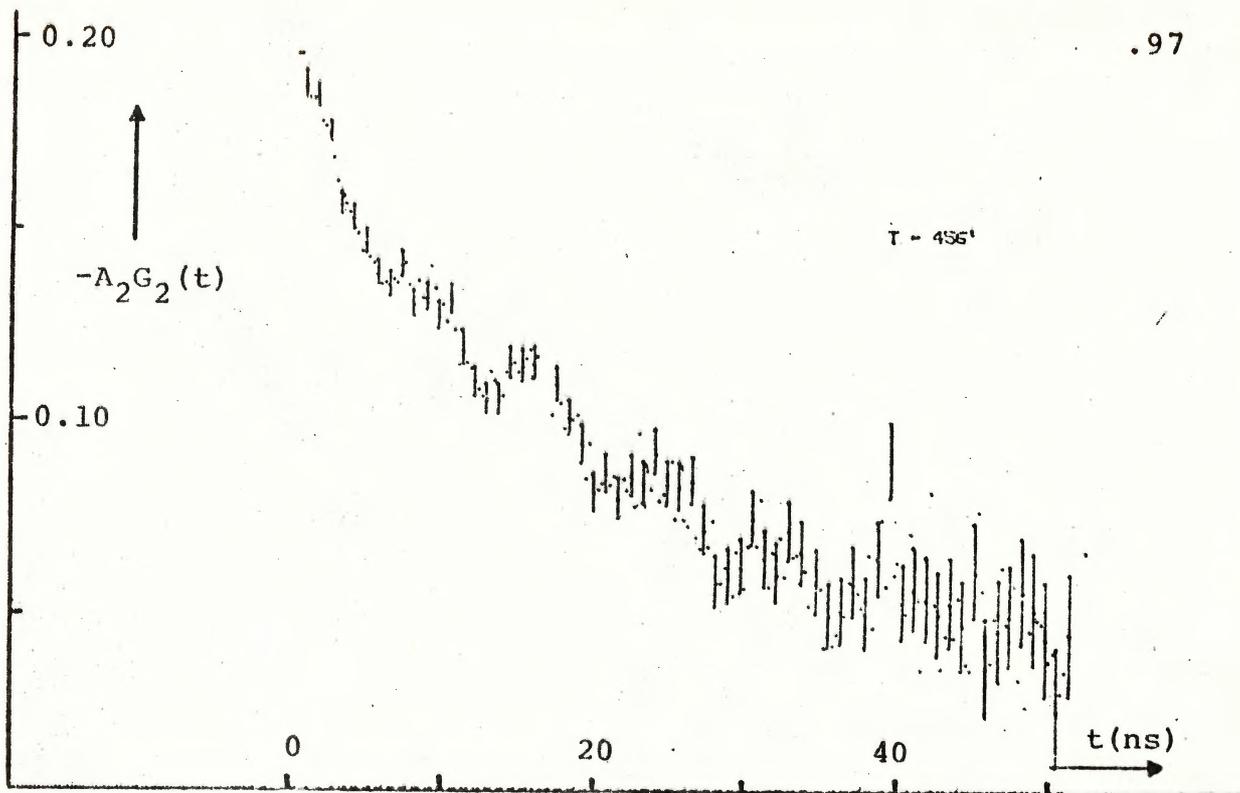


figura 5.4.9:  $\text{Fe}_2\text{Hf-IV}$  -  $456^\circ\text{C}$

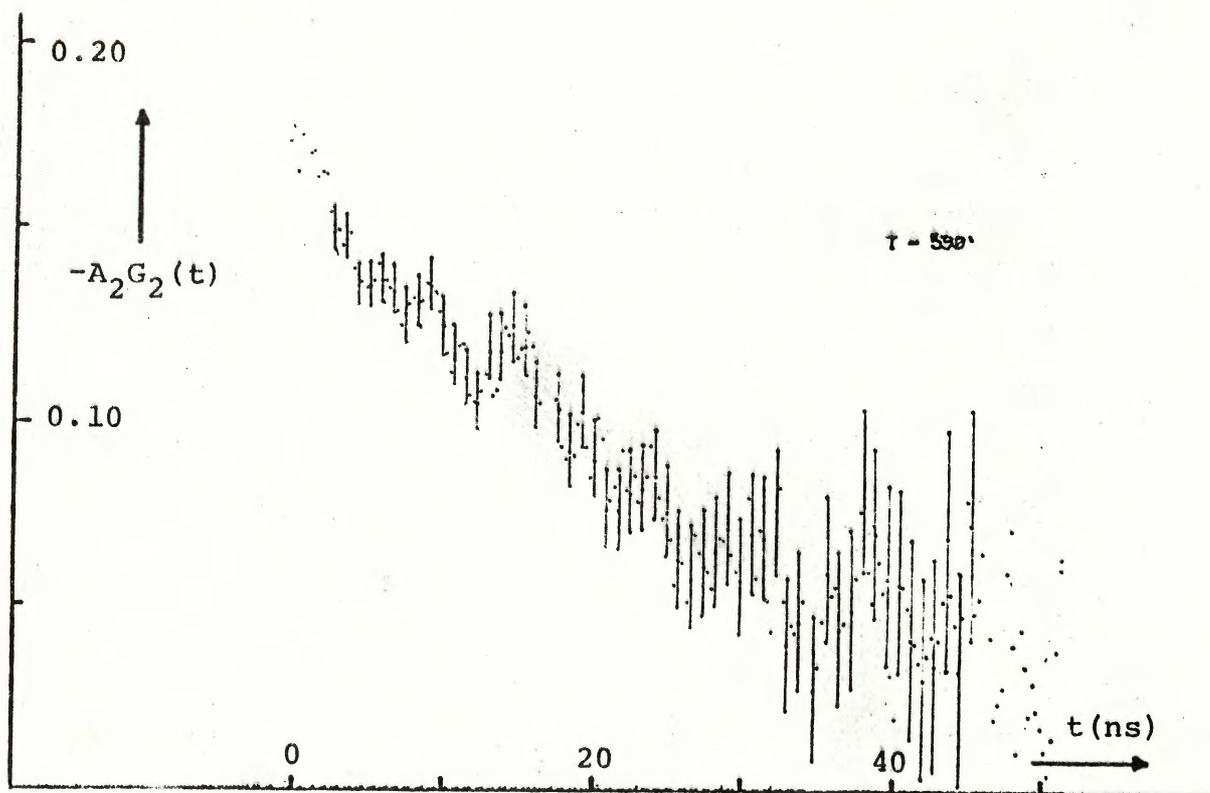


figura 5.4.10 :  $\text{Fe}_2\text{Hf-IV}$  -  $590^\circ\text{C}$

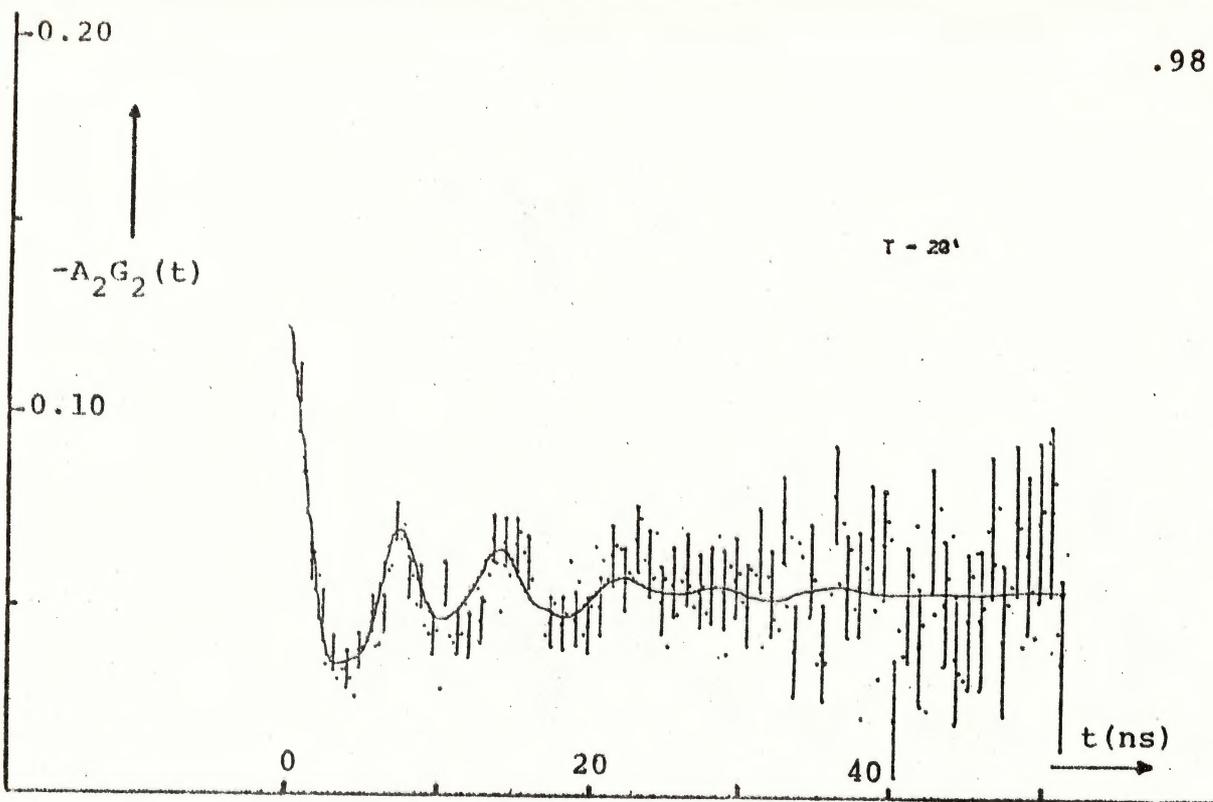


figura 5.4.11 :  $Fe_2Hf-V$  -  $20^\circ C$

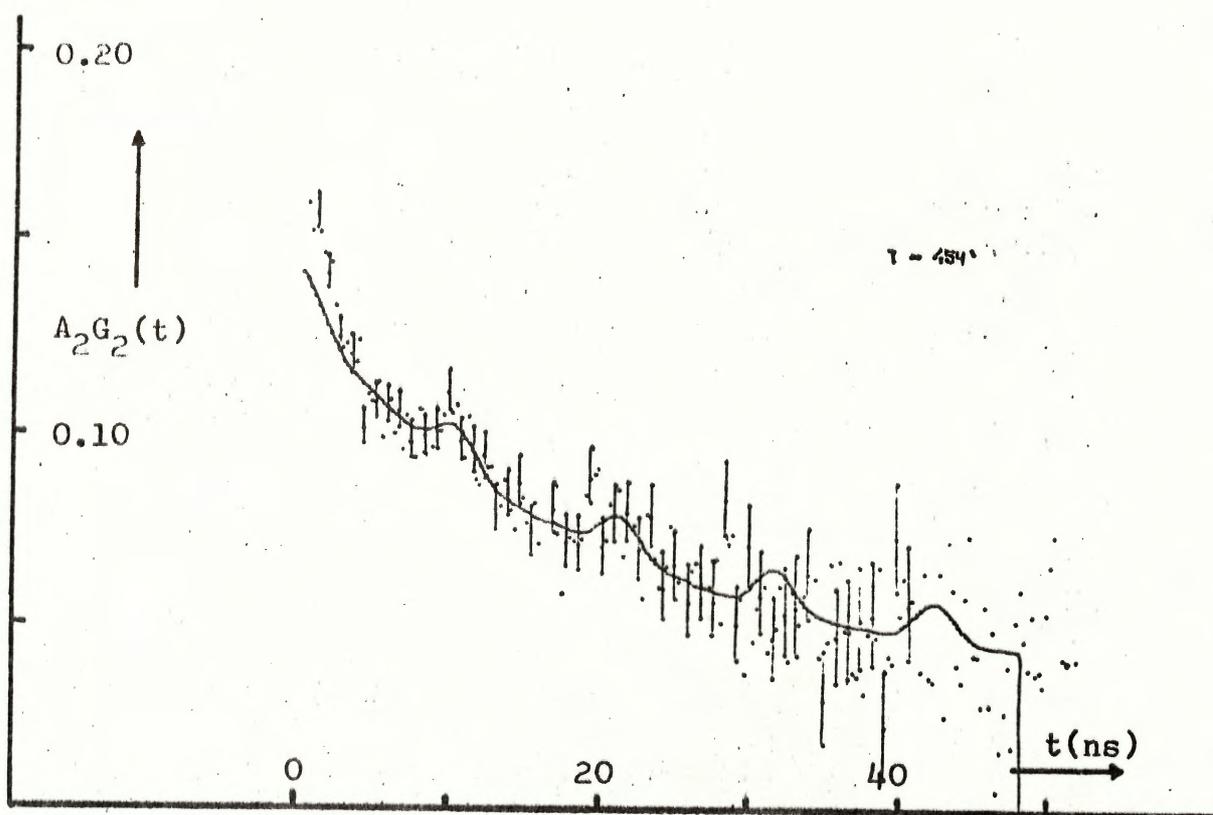


figura 5.4.12 :  $Fe_2Hf-V$  -  $454^\circ C$

Tabela 5.4.1 : valores de  $H_{hf}(T)$  para a amostra  $Fe_2Hf-IV$ 

Temperatura ( $^{\circ}C$ )	Campo hiperfino(kOe)		$\delta$
	sitio 1	sitio 2	
20	$130 \pm 4$	$85 \pm 5$	$0.09 \pm 0.01$
123	$120 \pm 5$	$80 \pm 5$	$0.10 \pm 0.01$
187	$116 \pm 5$	$85 \pm 5$	$0.12 \pm 0.02$
252	$86 \pm 5$	$68 \pm 5$	$0.25 \pm 0.04$

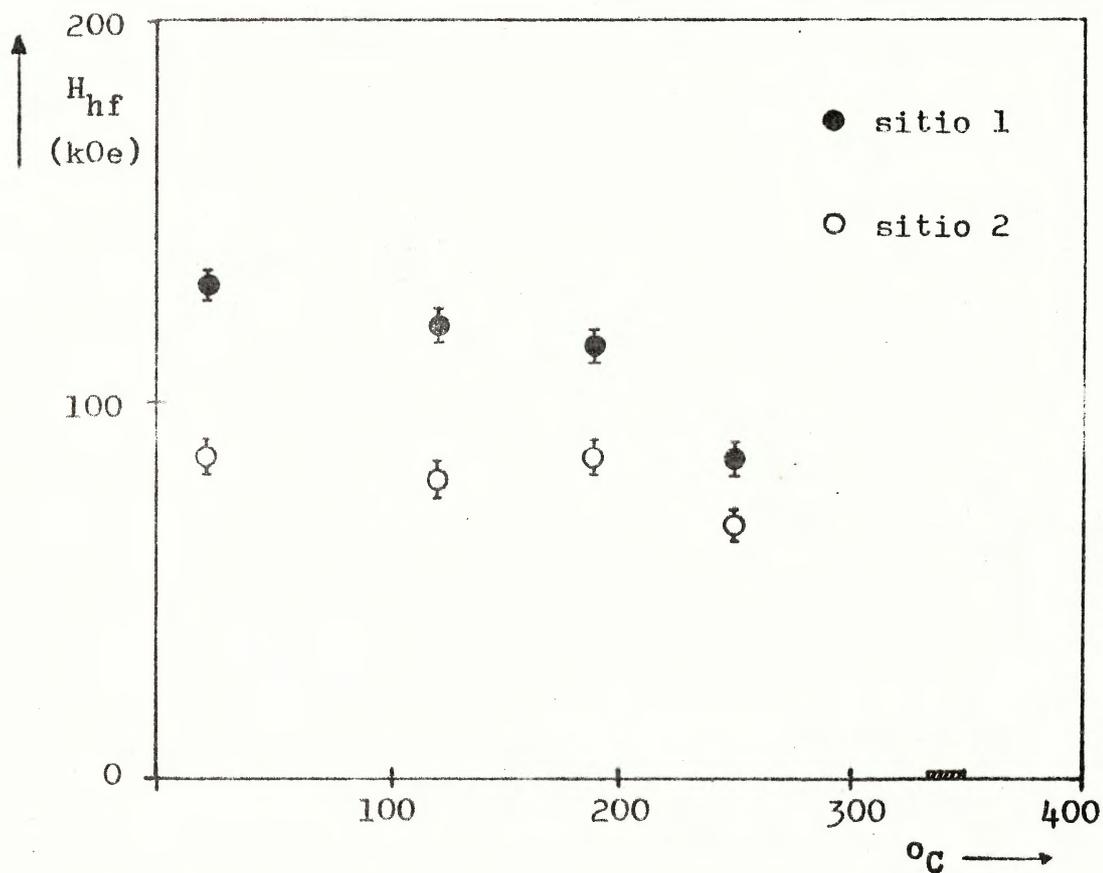


figura 5.4.13 :

### 5.5 - Medidas por difratometria de raios-x

Foi realizada uma análise de estrutura por difratometria de pó nas seguintes amostras:  $\text{Fe}_2\text{Hf-IV}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Hf-V}$ ,  $\text{Fe}_{1.95}\text{Si}_{0.05}\text{Hf}$ ,  $\text{Fe}_{1.9}\text{Si}_{0.1}\text{Hf}$  e  $\text{Fe}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Hf}_{0.1}$ . O material para a confecção das lâminas foi obtido por trituração a seco. Cerca de 50 mg. de cada amostra, sob a forma de grãos maiores foi reservada para medidas de magnetização e de CAP. Devido à necessidade de utilizar o mesmo material pulverizado para as medidas de efeito Mössbauer, não foi empregado aglutinante. O pó foi mantido em posição entre uma lâmina de vidro e uma lâmina plástica delgada. O feixe de radiação incidia no lado coberto pelo plástico. Os difratogramas obtidos<sup>+</sup> para as várias amostras e para a lâmina plástica sozinha são mostrados pelas figuras 5.5.1 até 5.5.6. No difratograma do  $\text{Fe}_2\text{Hf-V}$ , figura 5.5.1, os asteriscos assinalam as posições dos picos correspondentes à fase tipo  $\text{MgNi}_2$ , calculadas utilizando os dados constantes em (JCPDS 1973). A figura 5.5.6 permite avaliar a contribuição da janela plástica aos espectros.

---

<sup>+</sup> trabalho realizado no Departamento de Cristalografia do Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP.

figura 5.5.1-a:  
difratograma de  
 $Fe_2Hf-V$

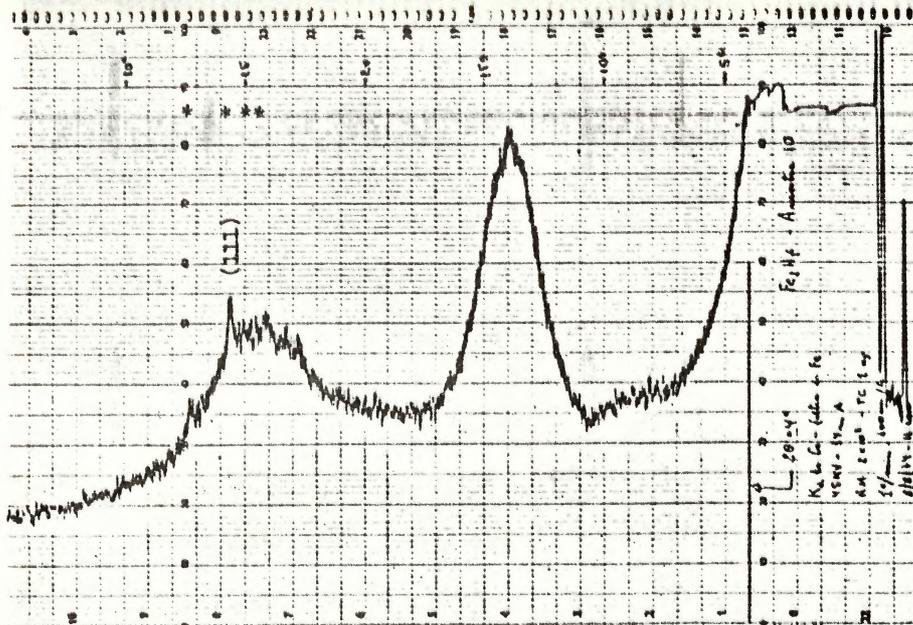


figura 5.5.2-a:  
difratograma de  
 $Fe_{1.95}Si_{0.05}Hf$

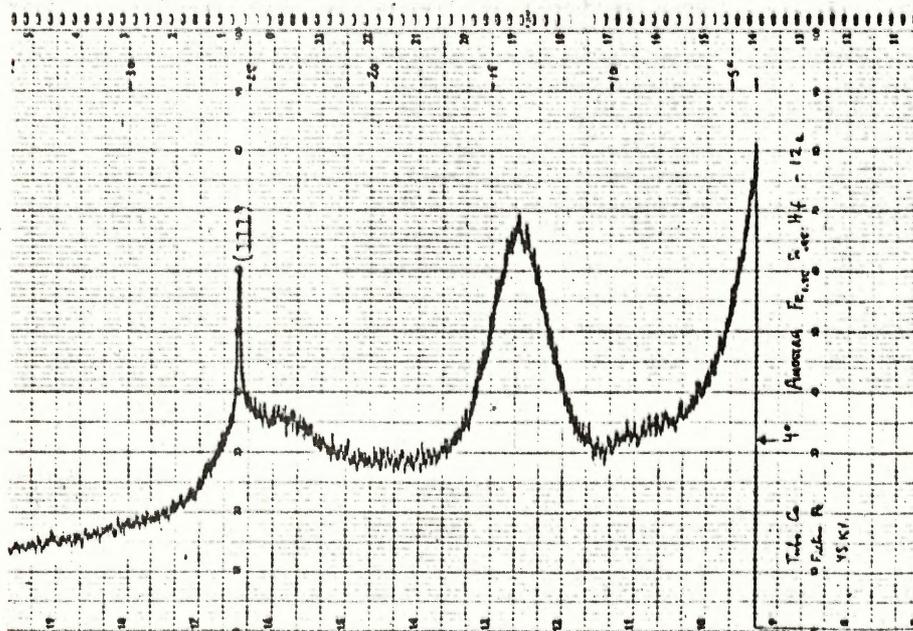
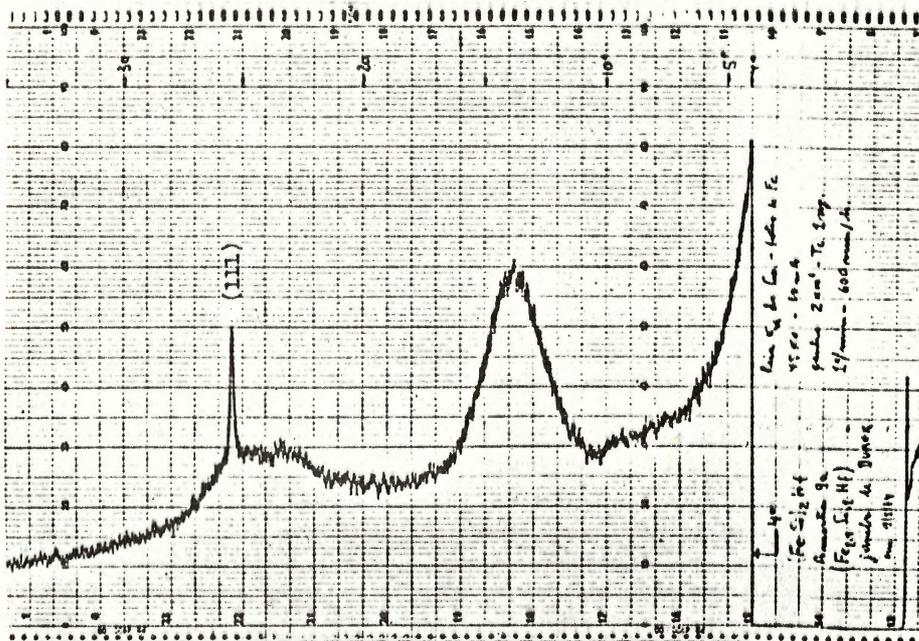


figura 5.5.3-a:  
difratograma de  
 $Fe_{1.9}Si_{0.1}Hf$



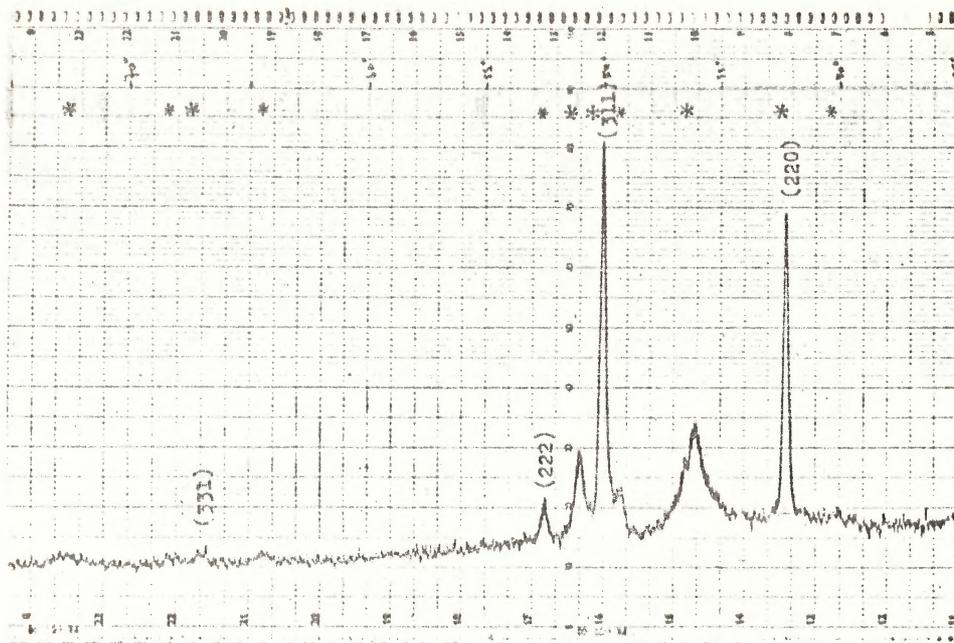


figura  
5.5.1-b

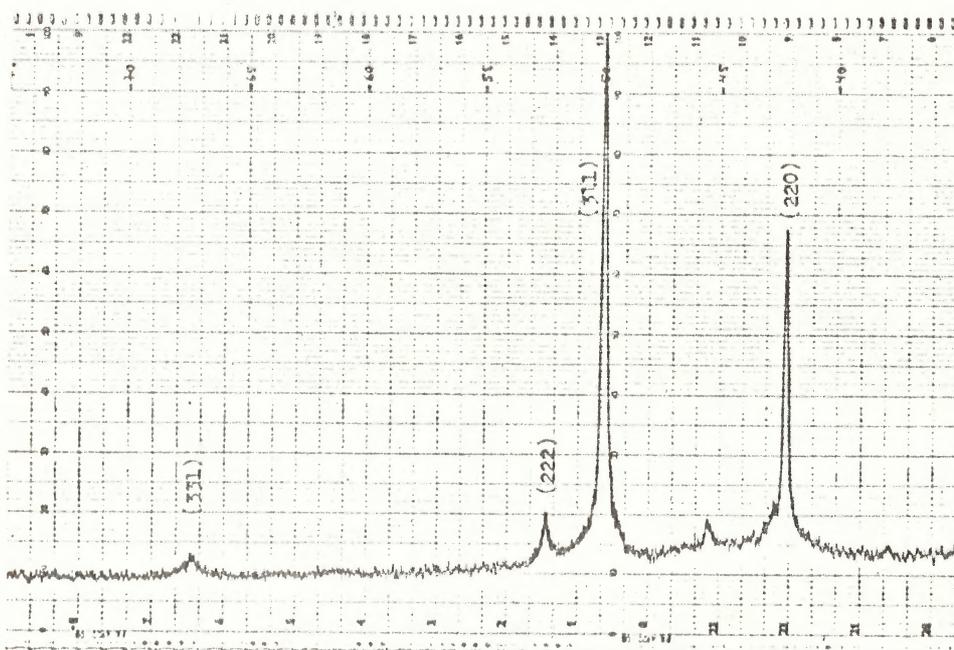


figura  
5.5.2-b

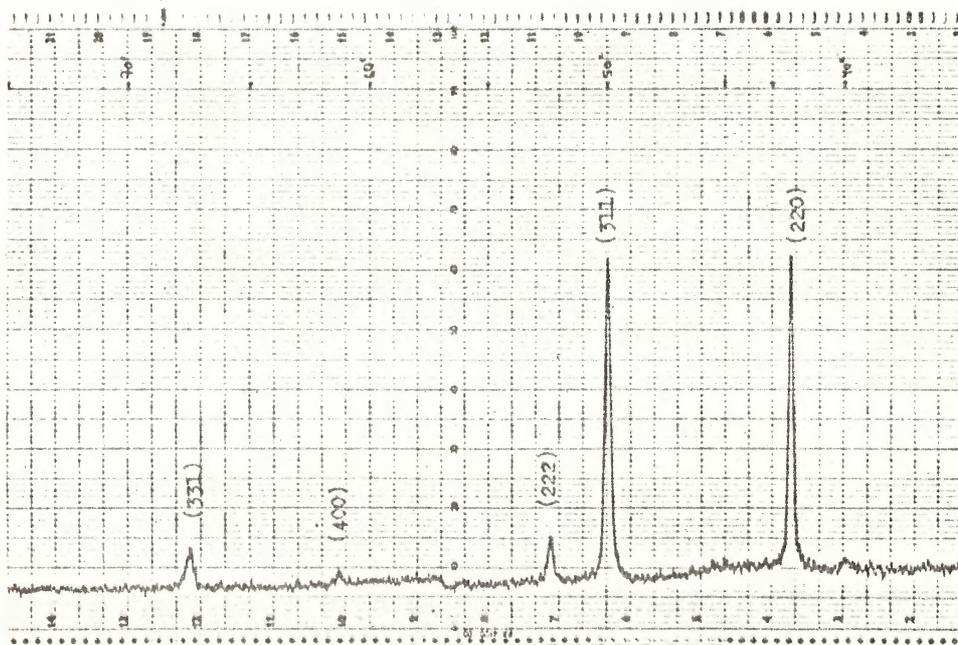


figura  
5.5.3-b

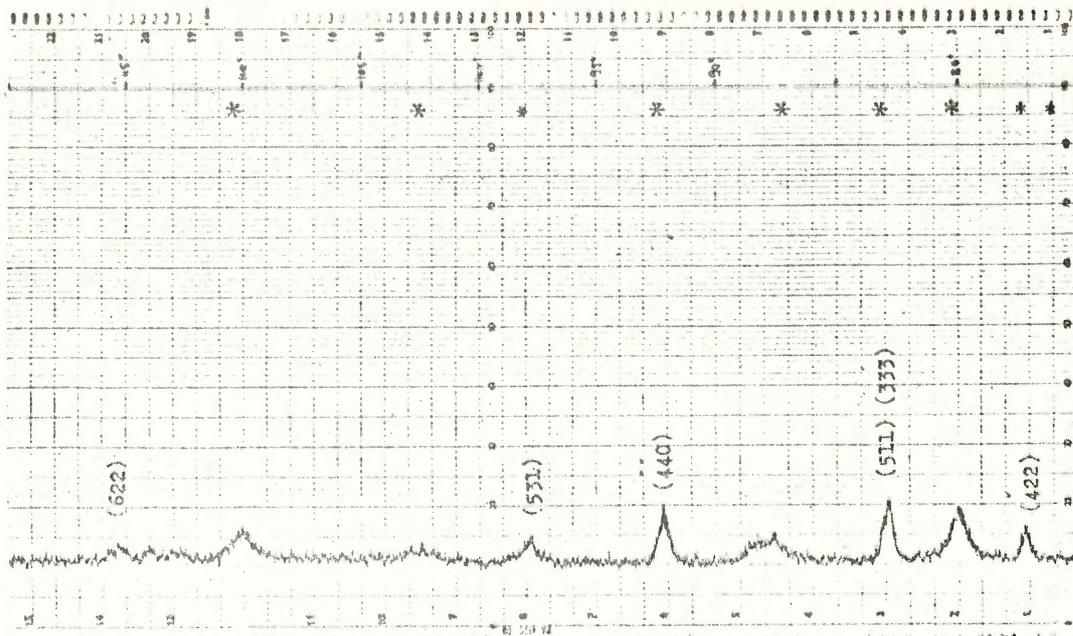


figura  
5.5.1-c

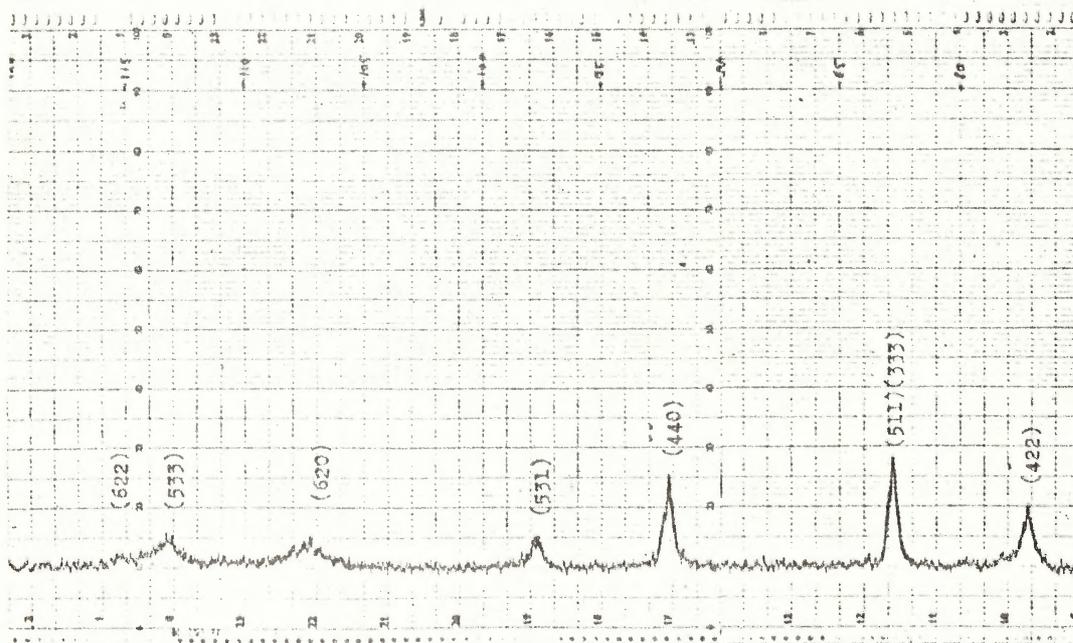


figura  
5.5.2-c

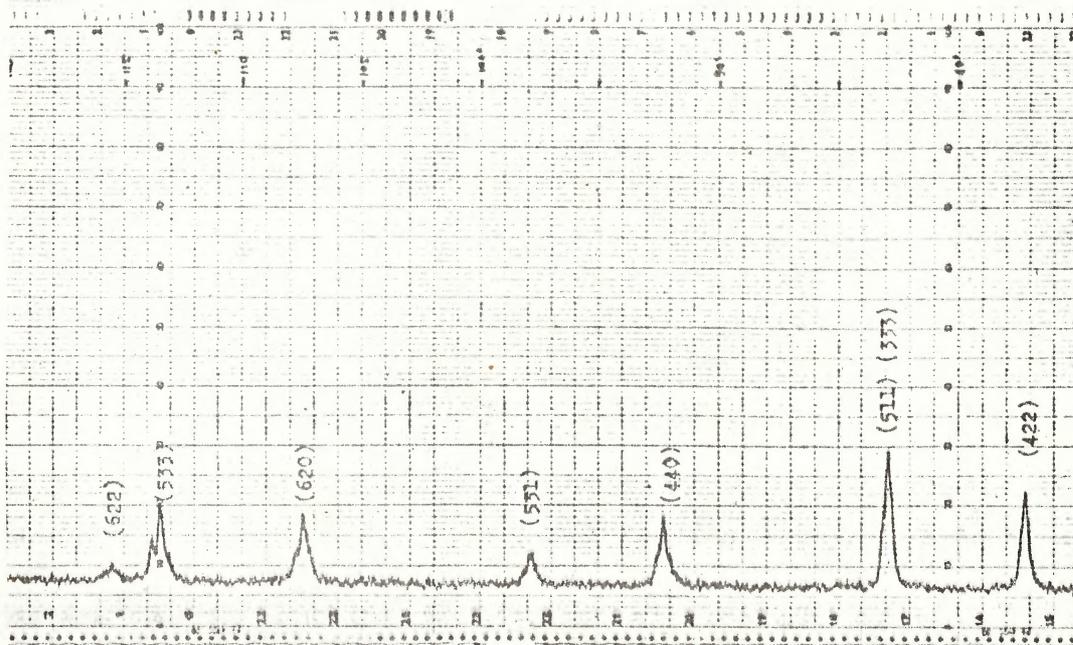


figura  
5.5.3-c

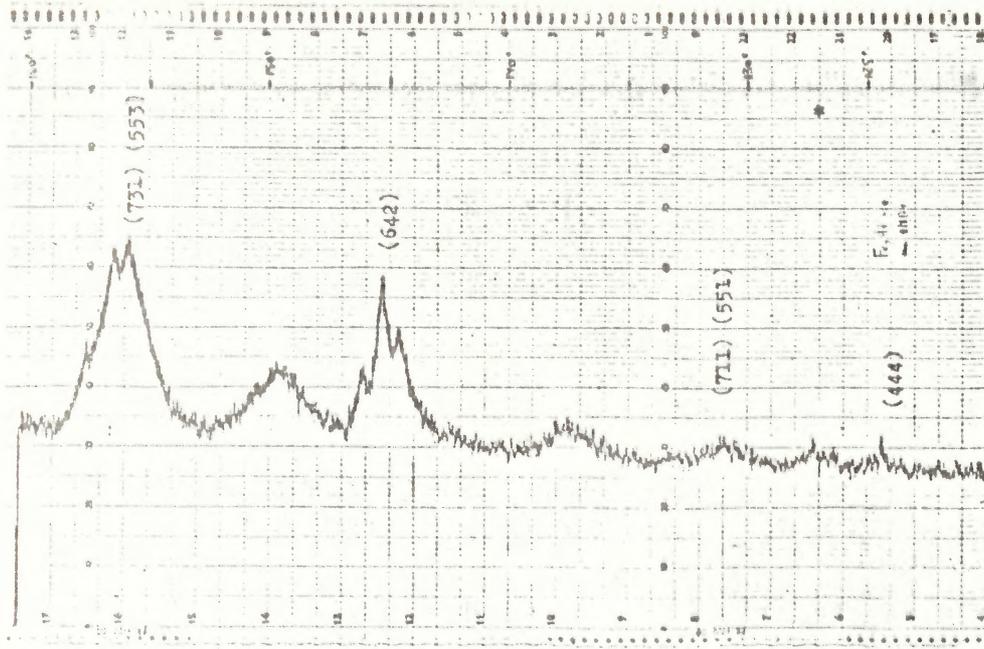


figura  
5.5.1-d

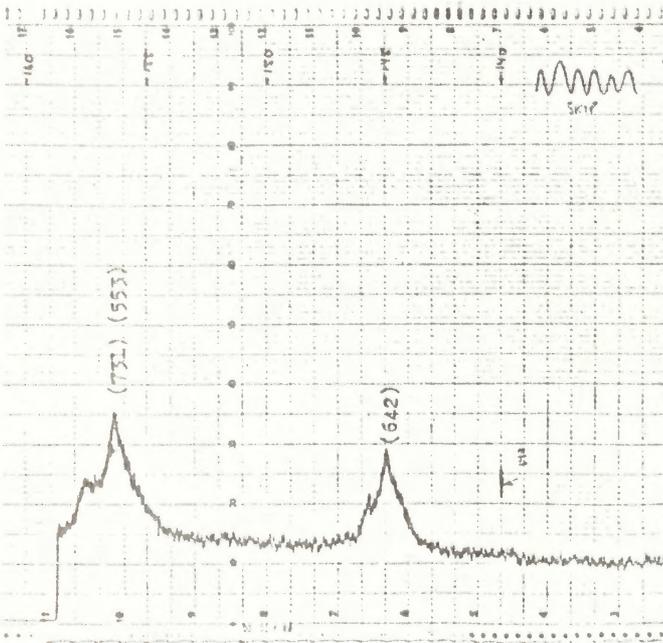


figura  
5.5.2-d

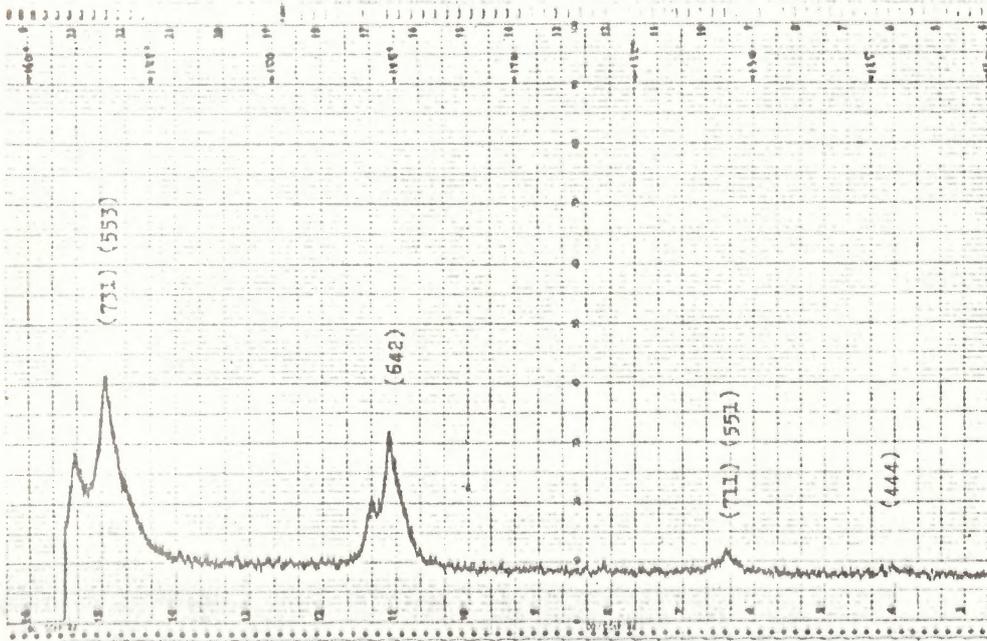


figura  
5.5.3-d

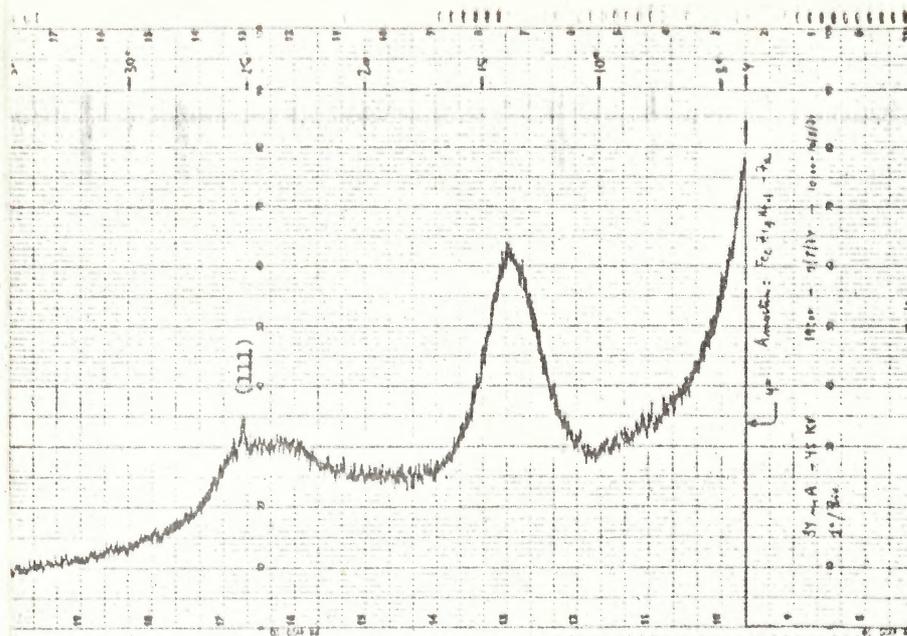


figura 5.5.4-a  
 $Fe_2Zr_{0.9}Hf_{0.1}$

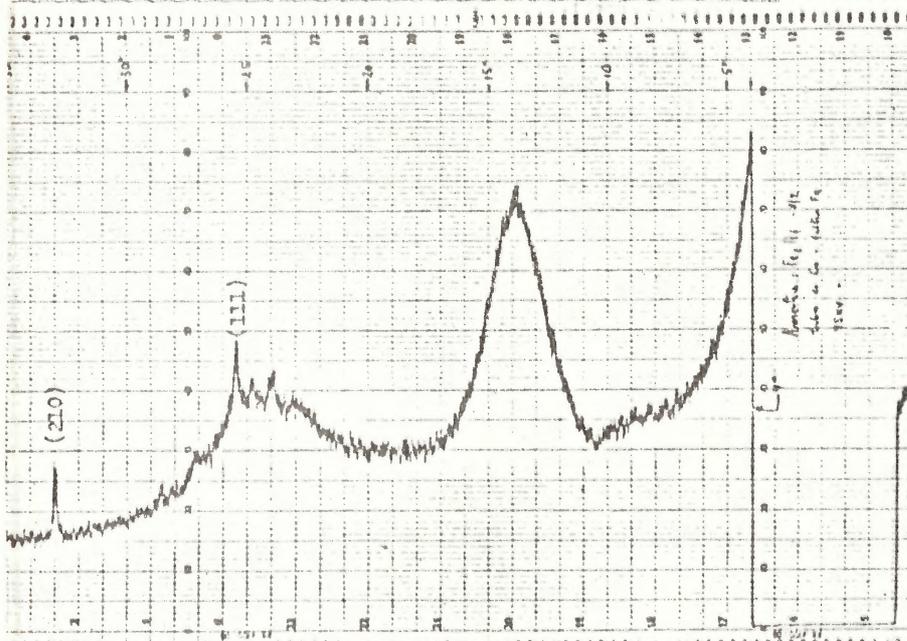


figura 5.5.5-a  
 $Fe_2Hf-IV$

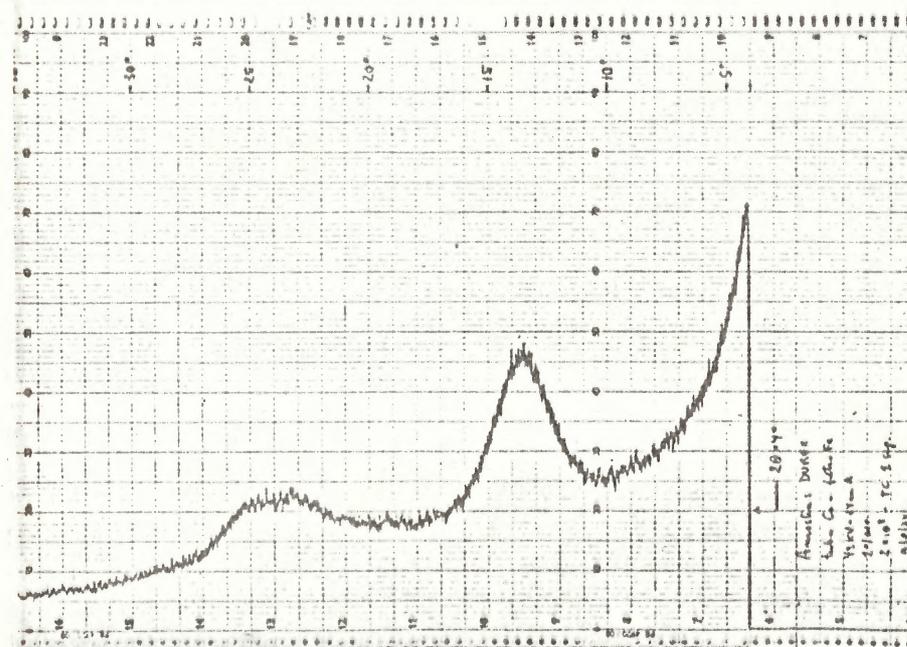


figura 5.5.6-a  
difratograma da  
lâmina plastica

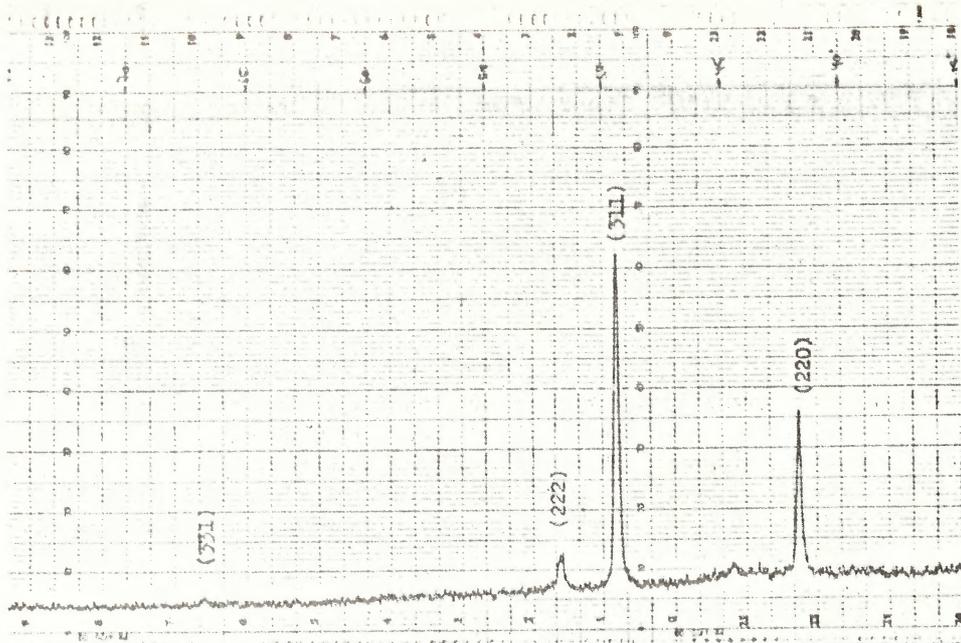


figura  
5.5.4-b

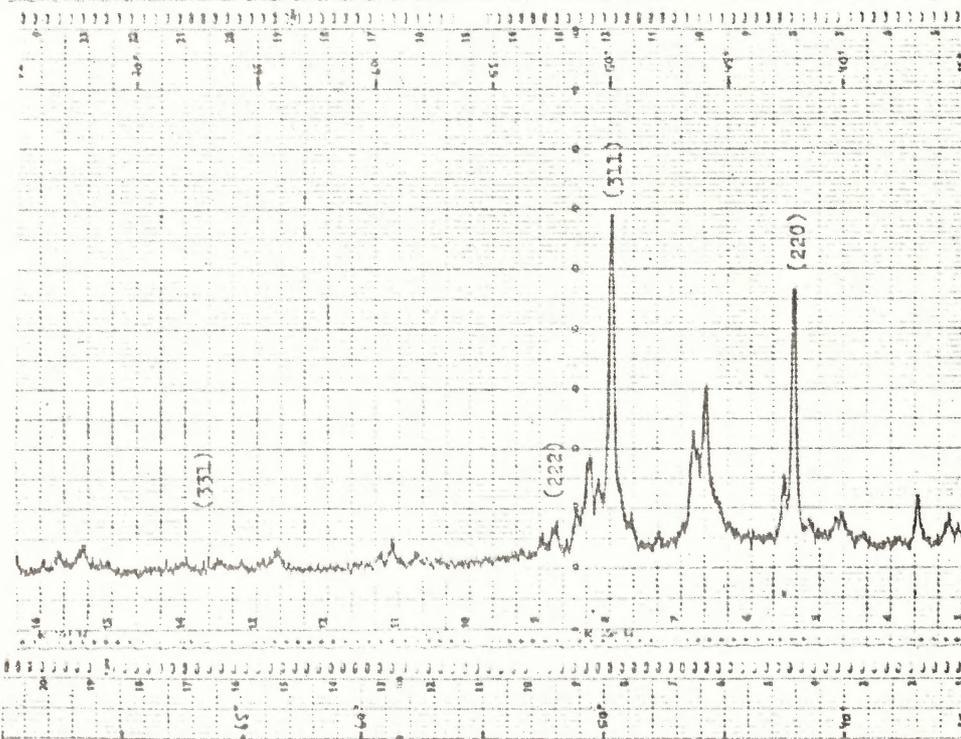


figura  
5.5.5-b

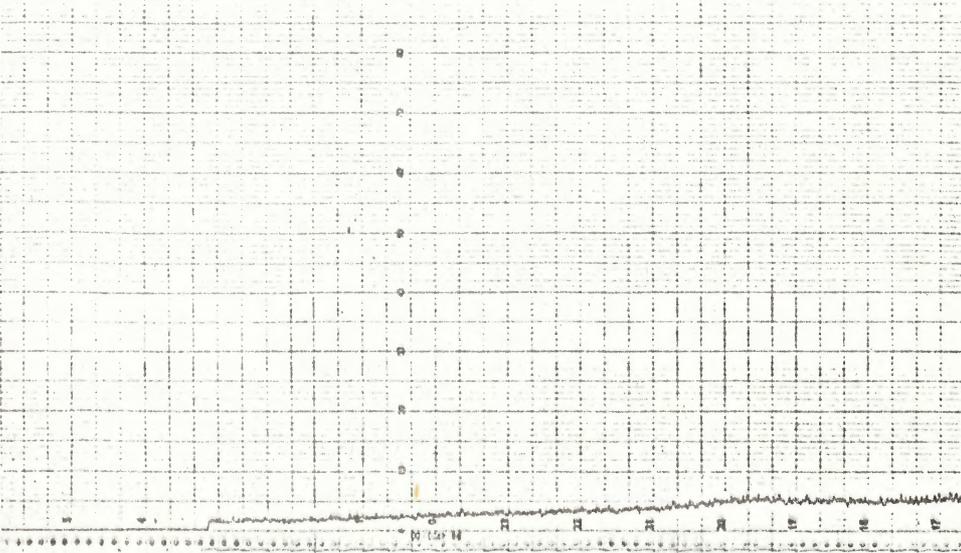


figura  
5.5.6-b

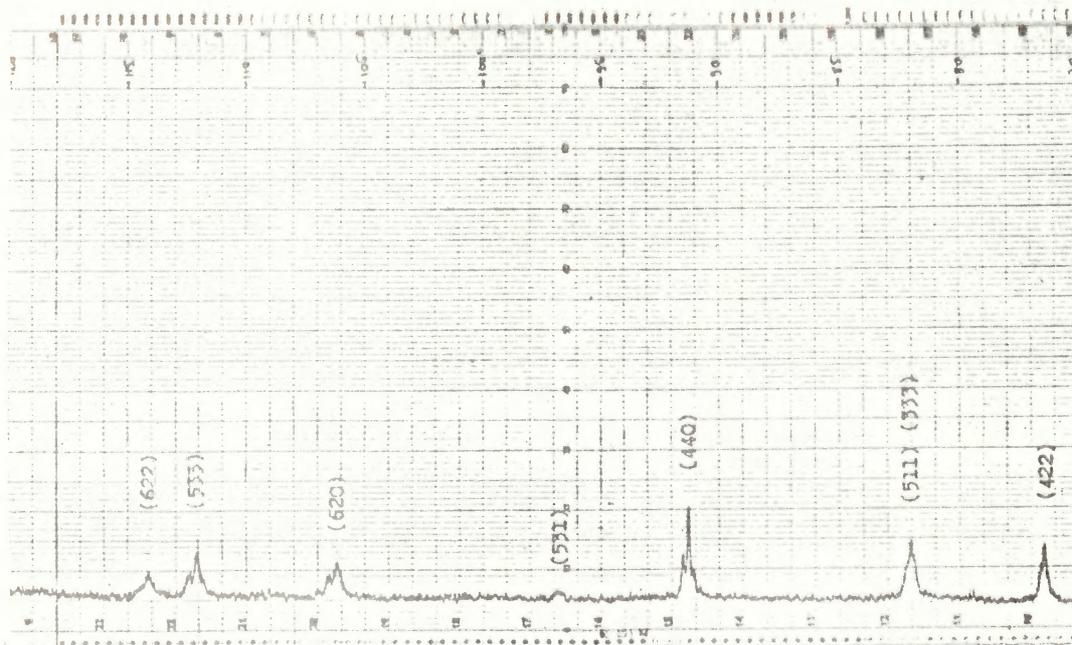


figura  
5.5.4-c



figura  
5.5.5-c

.108

figura  
5.5.4-d

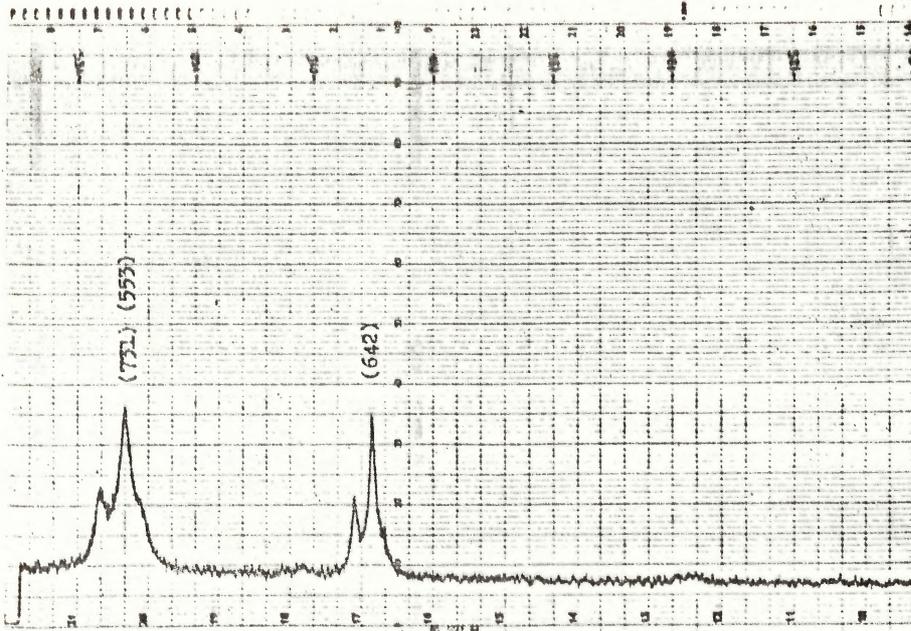
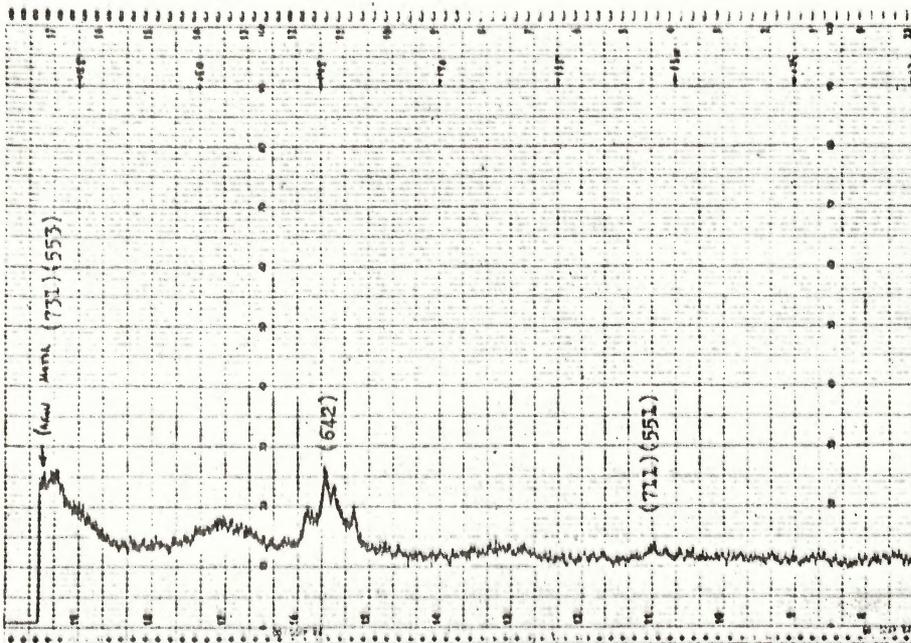


figura  
5.5.5-d

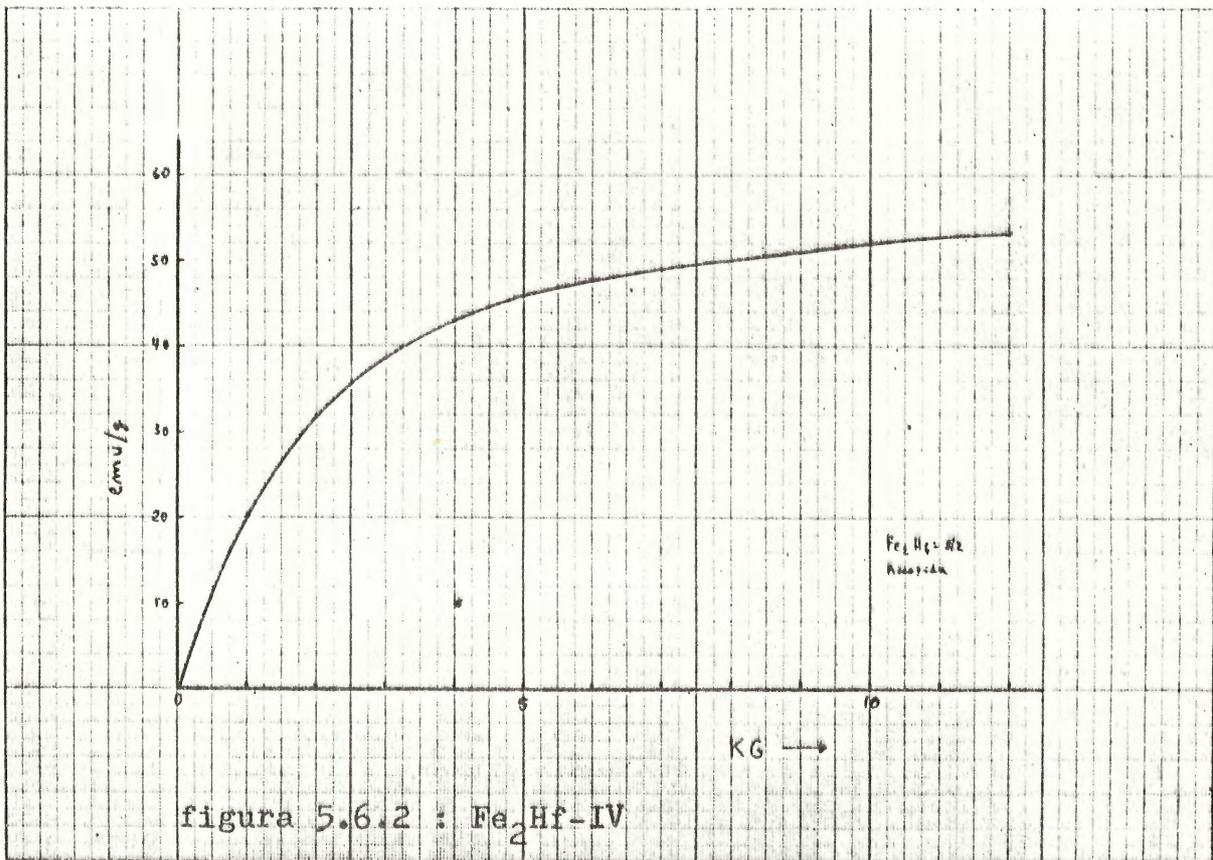
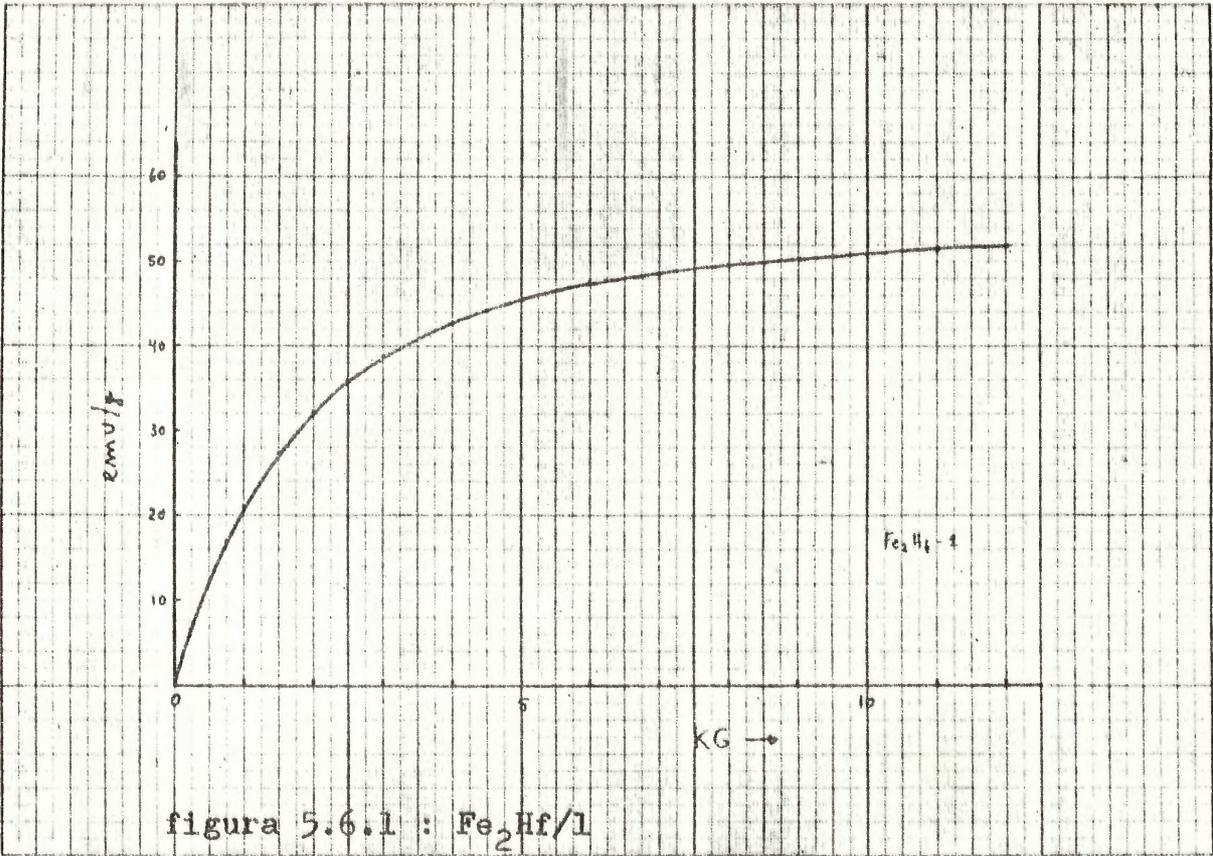


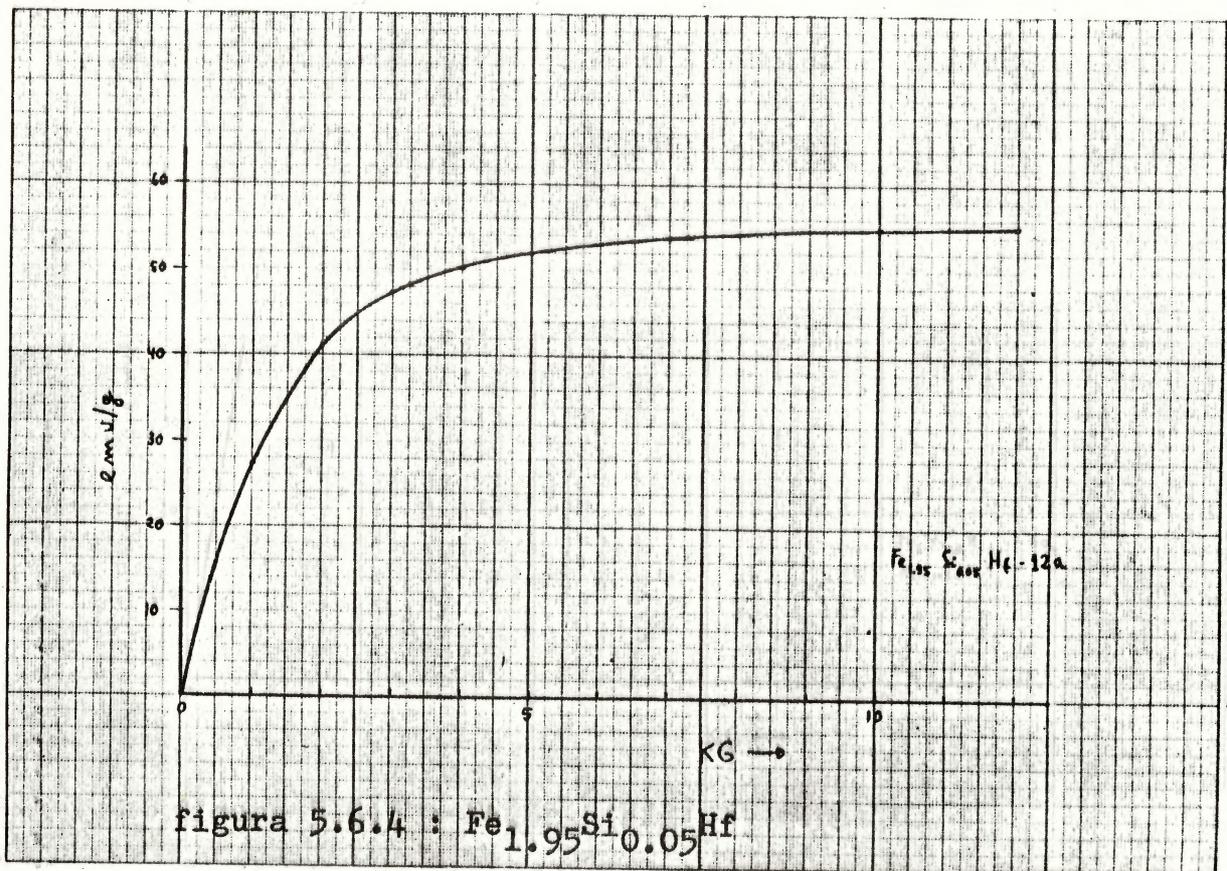
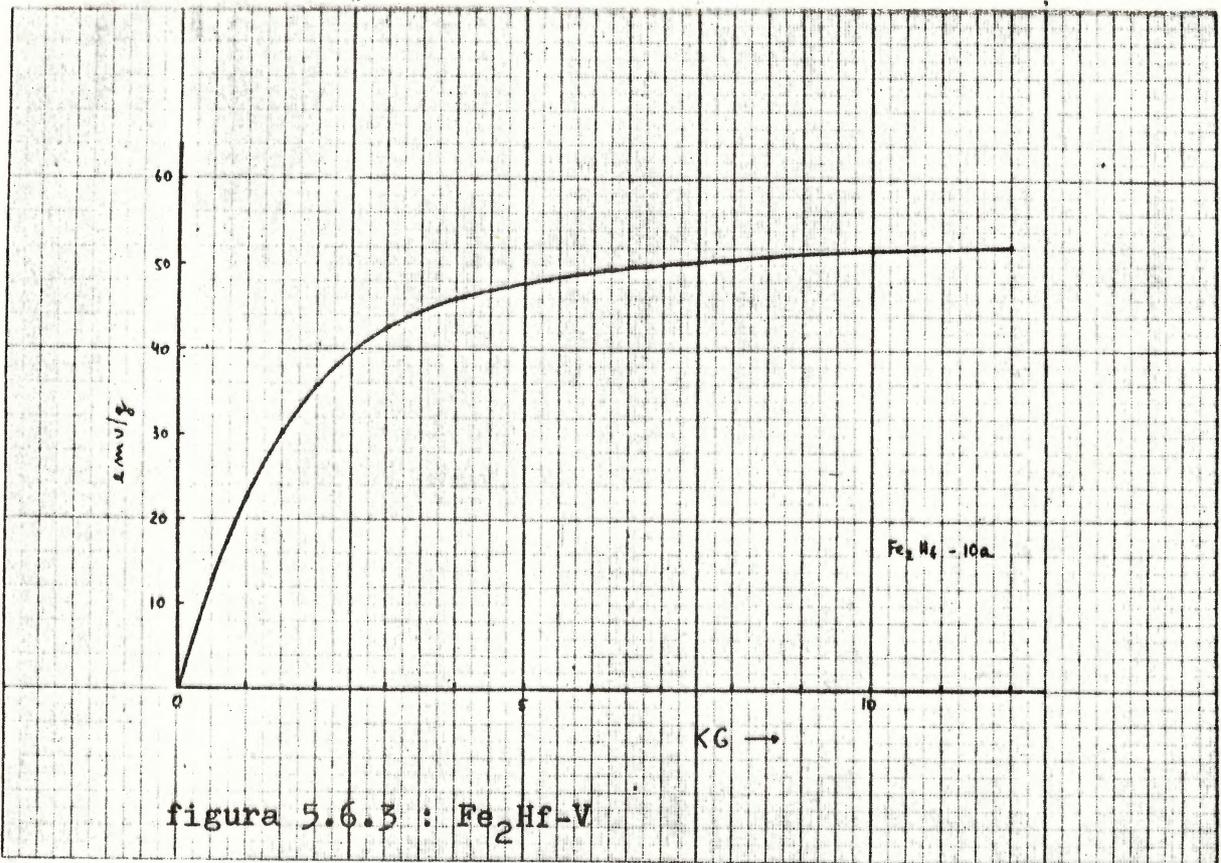
## 5.6 - Medidas de magnetização

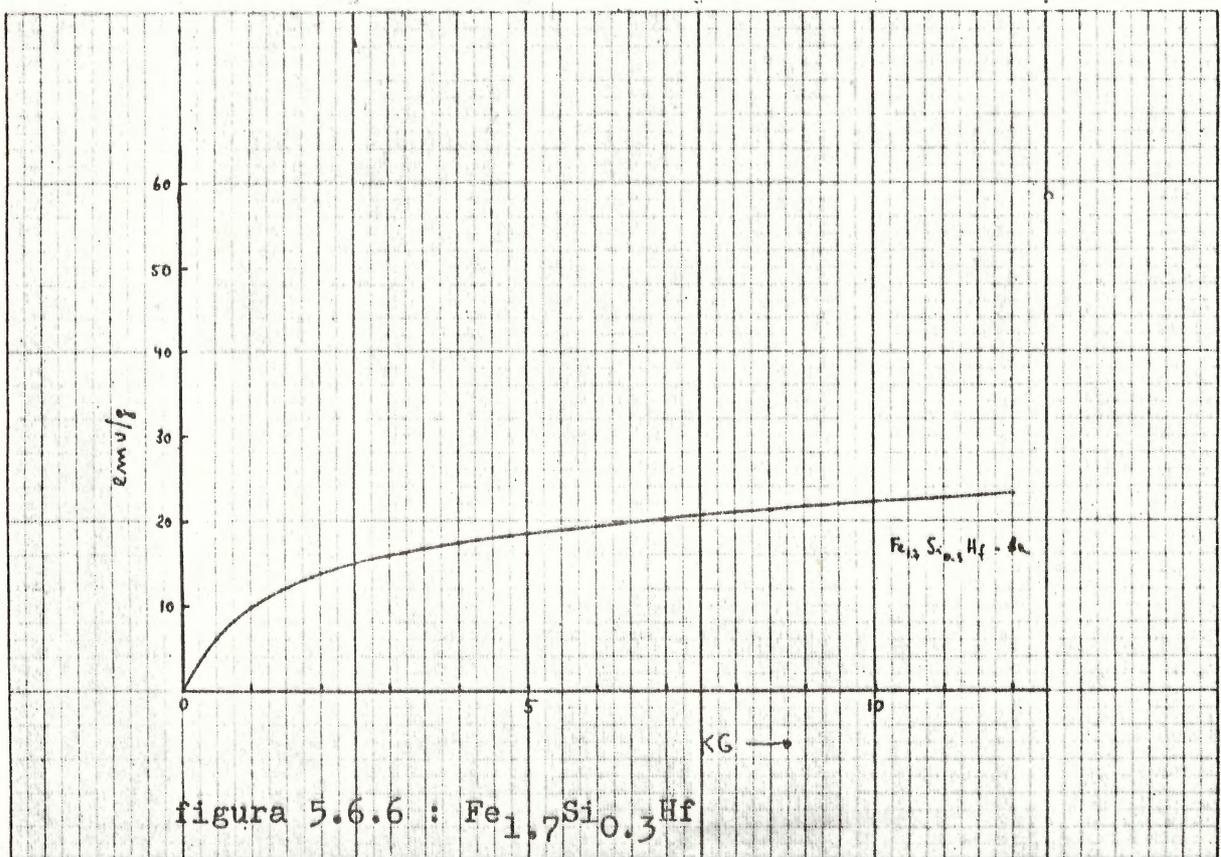
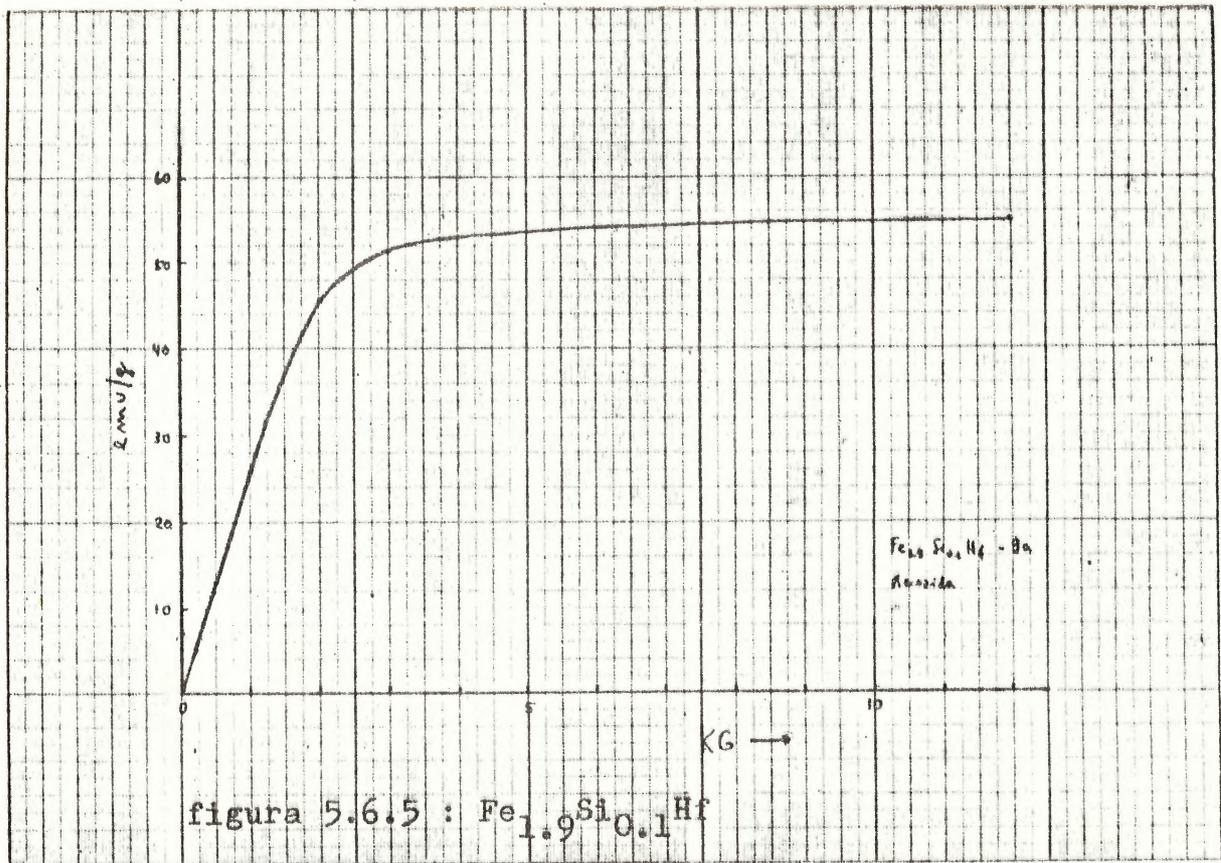
Foi efetuada uma determinação da curva de magnetização à temperatura ambiente<sup>+</sup> para as seguintes amostras: Fe<sub>2</sub>Hf-IV, Fe<sub>2</sub>Hf-V, Fe<sub>2</sub>Hf/l, Fe<sub>1.95</sub>Si<sub>0.05</sub>Hf, Fe<sub>1.9</sub>Si<sub>0.1</sub>Hf, Fe<sub>0.7</sub>Si<sub>0.3</sub>Hf, Fe<sub>2</sub>Zr<sub>0.9</sub>Hf<sub>0.1</sub>. Cada amostra analisada consistia de 3 a 4 grãos do material com massa total de aproximadamente 40 mg. Para minimizar os efeitos de demagnetização os grãos foram escolhidos pela regularidade de formato. Admitimos que o material era policristalino e testamos a isotropia de magnetização apenas em uma amostra. O campo magnético foi variado de zero a 12 kOe e depois a zero novamente, tomando-se medidas da magnetização nos pontos zero, 50, 100, 200, 300, 500, 750, 1000, 1.500, 2000, 3000, 4000, 5000, 7000, 8500, 10000 e 12000 Oe. nos dois sentidos. A histerese observada foi nula dentro do erro experimental. As leituras foram feitas em um mostrador digital de três dígitos e as flutuações após equilíbrio não excediam de uma unidade. As curvas de magnetização obtidas são mostradas nas figuras 5.6.1 a 5.6.10.

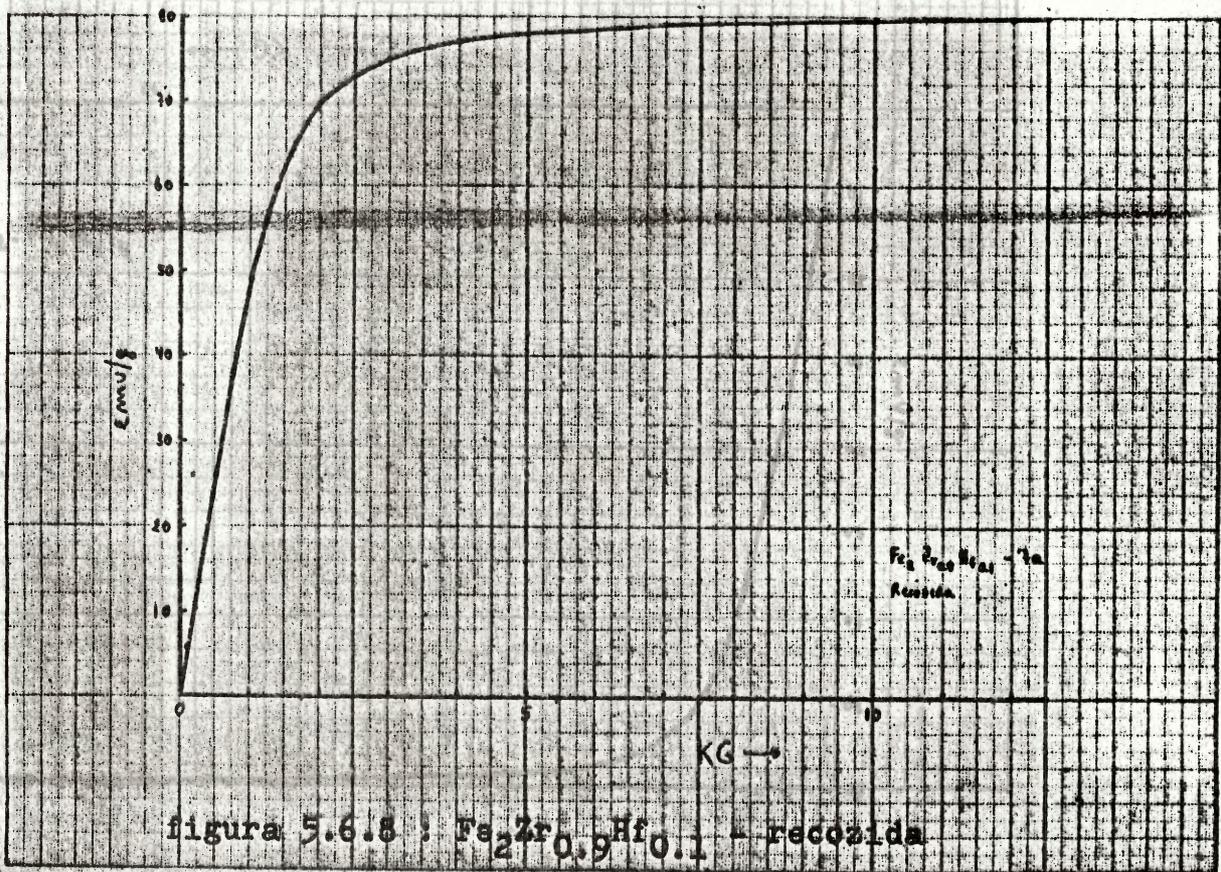
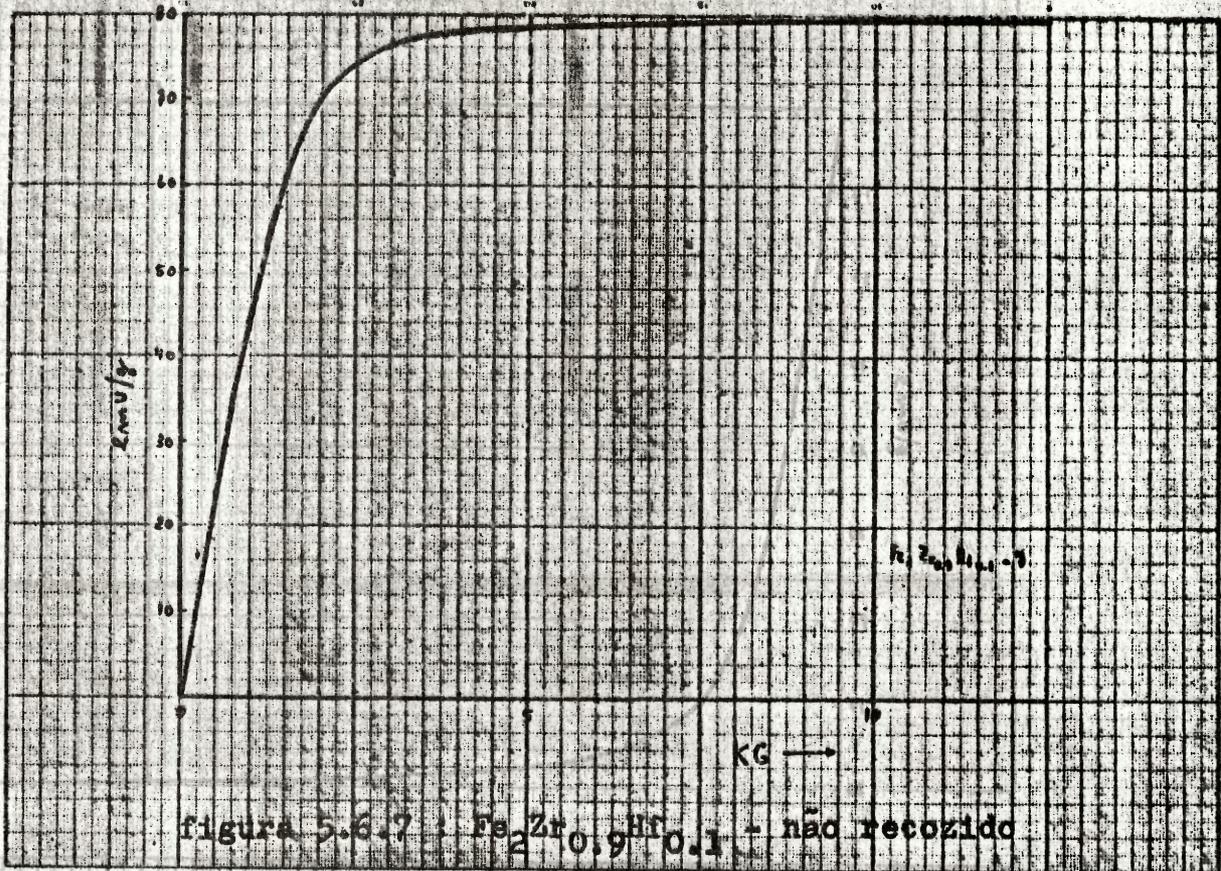
---

<sup>+</sup> medidas feitas no Departamento de Física do Estado Sólido do CBPF.









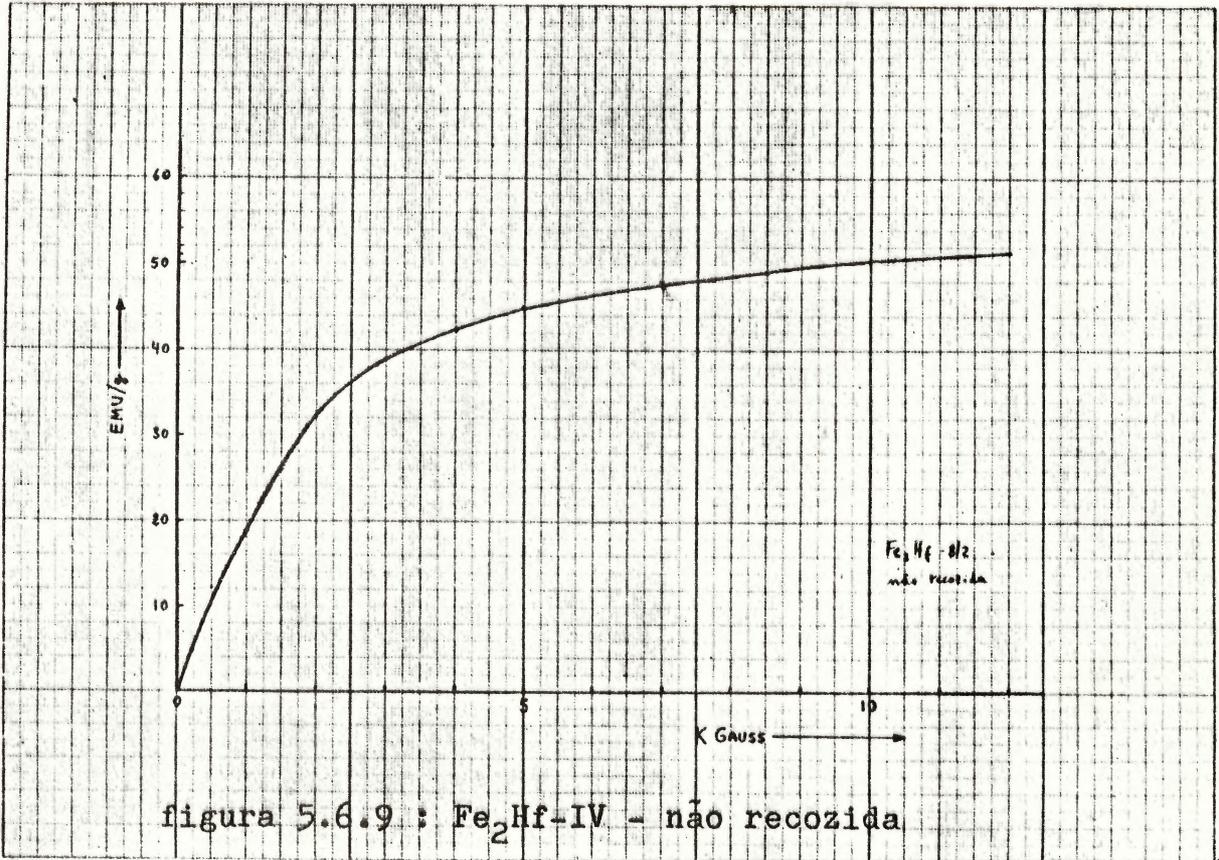


figura 5.6.9 : Fe<sub>2</sub>Hf-IV - não recozida

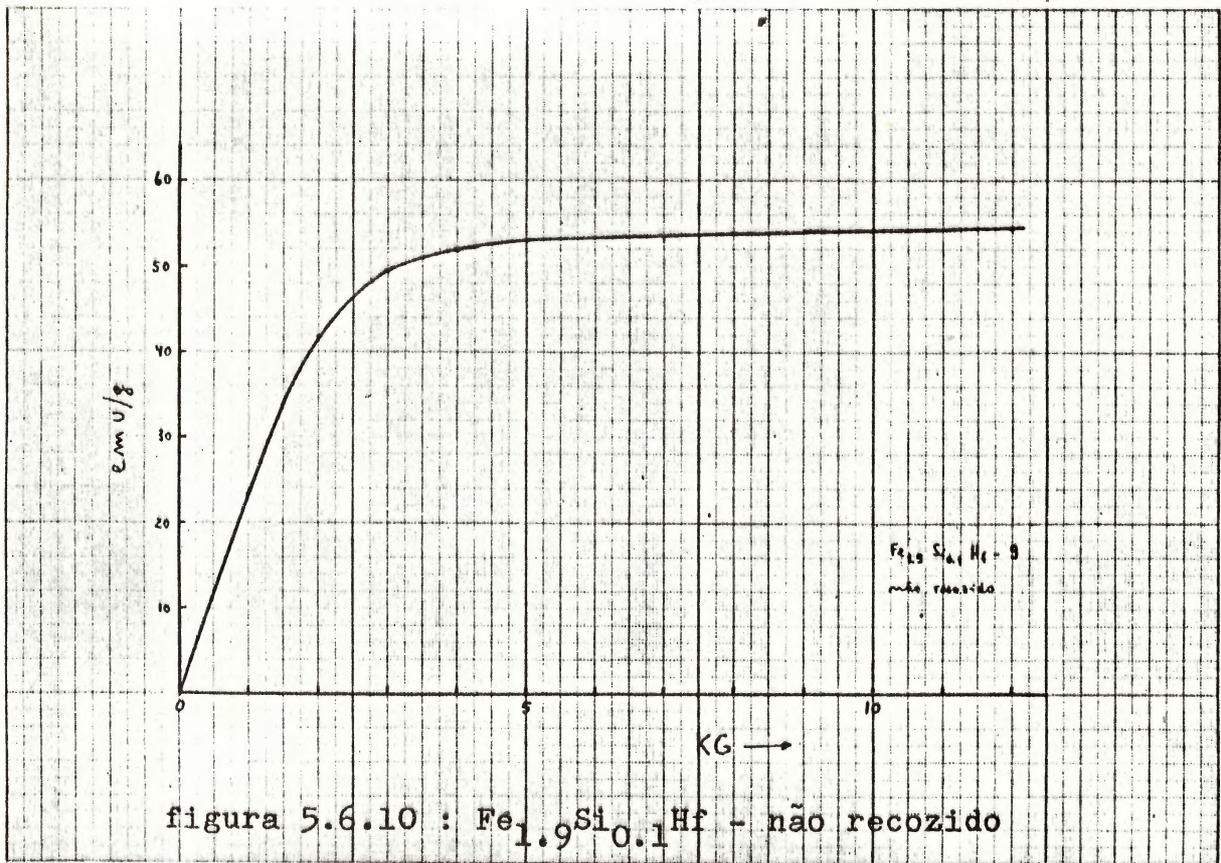


figura 5.6.10 : Fe<sub>1.9</sub>Si<sub>0.1</sub>Hf - não recozido

### 5.7 - Medidas por efeito Mössbauer

O campo hiperfino nos núcleos de ferro foi estudado por efeito Mössbauer nas amostras Fe<sub>2</sub>Hf-IV e Fe<sub>2</sub>Hf-V. Essas medidas tiveram como finalidade determinar qual a direção de magnetização espontânea no Fe<sub>2</sub>Hf. Devido à semelhança da estrutura e dos constituintes, esperava-se que fosse a mesma do Fe<sub>2</sub>Zr. No entanto, medidas feitas por Jha (JHA 1972) contrariavam essa suposição. Nossos resultados à temperatura ambiente estão na tabela 5.7.1 juntamente com os de Jha. O espectro Mössbauer correspondente à amostra V, bem como sua decomposição estão na figura 5.7.1. Esses resultados podem ser considerados preliminares, estando em andamento um estudo mais amplo em cooperação com o grupo Mössbauer do IFUFRGS. A convenção adotada para a designação dos sítios ocupados pelos átomos de ferro é a mesma da secção 5.2.

Tabela 5.7.1 :

	H <sub>hf</sub> (I)	H <sub>hf</sub> (II)	P(I)/P(II)
Fe <sub>2</sub> Hf-IV	170 kOe	190 kOe	1.5:1
Fe <sub>2</sub> Hf-V	172(4)kOe	198(4)kOe	3:1
(JHA 1972)	170(1)kOe	190(1)kOe	1.25:1

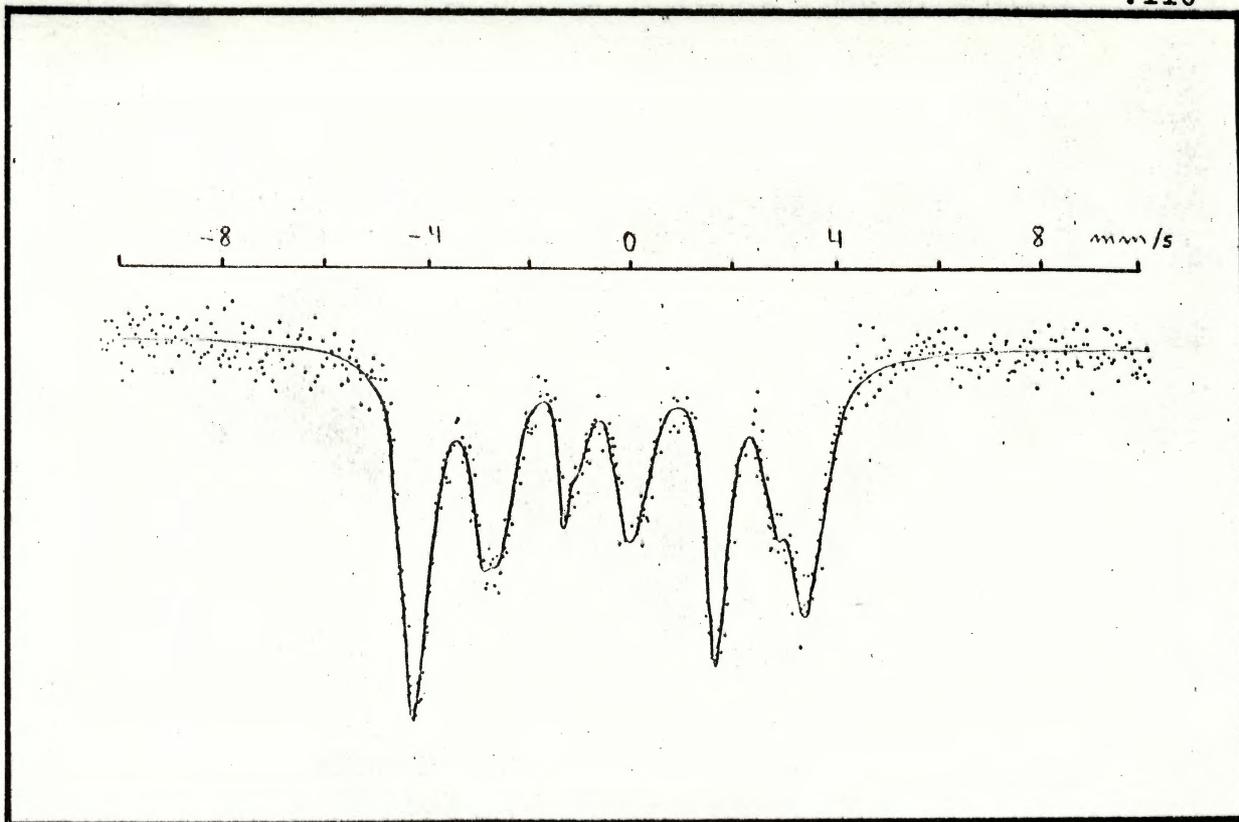


figura 5.7.1-a

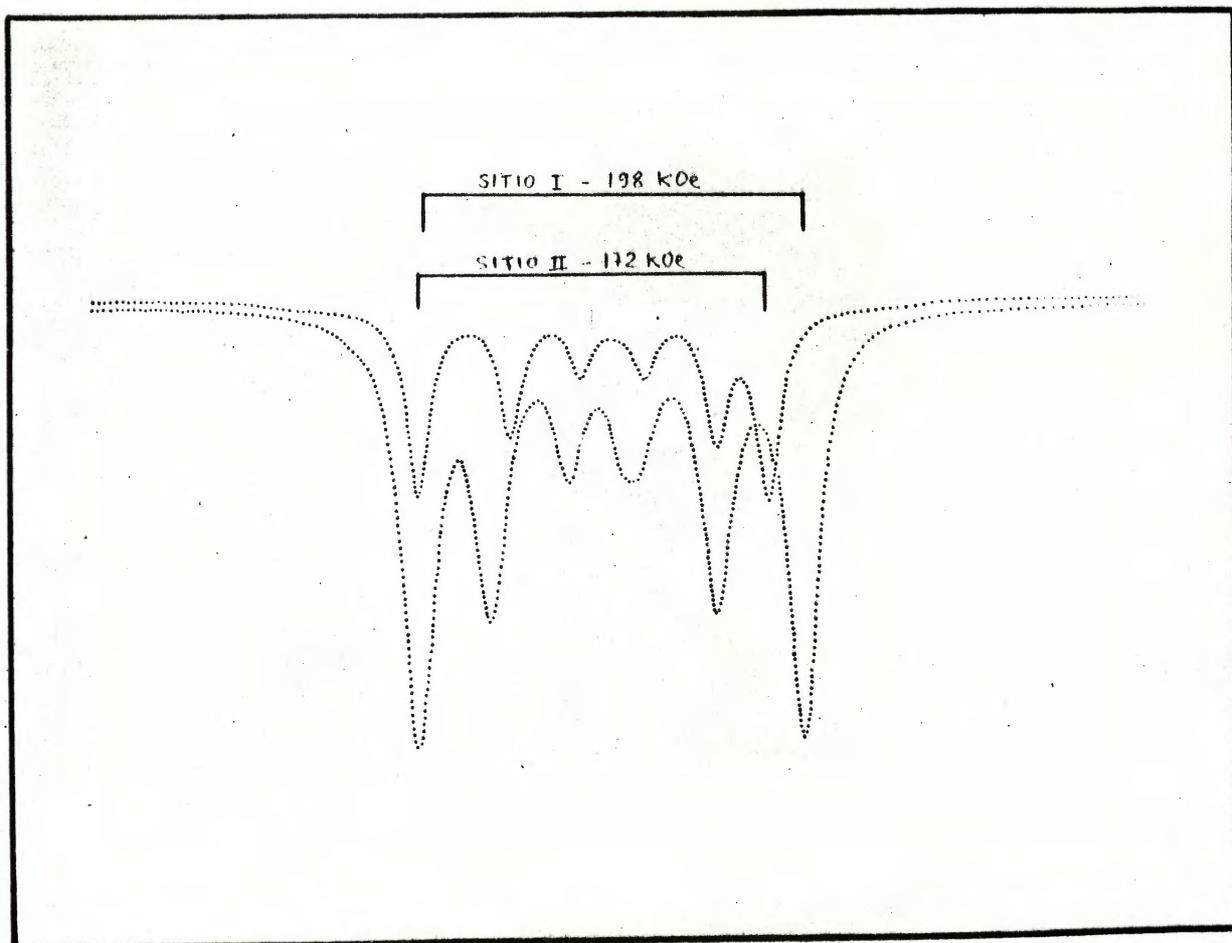


figura 5.7.1-b

## 5.8 Discussão dos resultados

Nas medidas preliminares com as fontes I e II, as curvas de  $\Lambda_2 G_2(t)$  obtidas para o  $\text{Fe}_2\text{Hf}$  evidenciaram a existência de uma distribuição de frequências. Medidas realizadas em temperatura acima do ponto de Curie demonstraram ser essa distribuição de origem quadrupolar, a qual através de perturbação da interação magnética se manifestava também na fase ferromagnética. A primeira hipótese levantada para explicar o aparecimento da distribuição, foi a da existência de substituições de átomos A por B, quer por falha de estequiometria, quer espontaneamente. Trocas deste tipo quebrariam a simetria cúbica existente nos sítios dos átomos de hâfnio (grupo de ponto  $\bar{4} 3 m$ ), dando origem a gradientes de campo. Esses gradientes teriam uma distribuição de valores e seriam de longo alcance devido aos fenômenos mencionados no capítulo 1. Substituições deste tipo foram observadas por Brückner et al. (BRÜCKNER, 1967) ao estudar a região de homogeneidade do  $\text{ZrFe}_2$  e  $\text{TiFe}_2$ . Devido à alta coordenação da estrutura, em nosso caso bastaria uma baixa porcentagem de trocas para explicar o efeito observado. A partir deste ponto, foram realizados vários estudos por diferentes técnicas, sendo difícil reconstituir exatamente o caminho seguido. Por conveniência, discutiremos, na ordem, os resultados apresentados nas secções 5.4 a 5.7. A análise das curvas de  $\Lambda_2 G_2(t)$  para a fonte

Fe<sub>2</sub>Hf-IV mostra que existem dois sítios para o háfnio, com propriedades magnéticas diferentes. À temperatura ambiente, no sítio 1 atua um campo hiperfino de 130 kOe e no sítio 2 um campo de 85 kOe, sendo a proporção entre as populações P(1) e P(2) igual a 3:1. O comportamento dos campos com a temperatura pode ser visto na figura 5.4.13. As medidas acima do ponto Curie (T<sub>c</sub>) permitiram detetar a presença de uma distribuição de frequências quadrupolares à qual se atribuiu uma forma Lorentziana. Um modelo simples, em que essa distribuição foi introduzida como uma perturbação à interação magnética, levou a um bom ajuste dos dados para temperaturas menores que T<sub>c</sub>.

(x<sub>v</sub><sup>2</sup> < 1.5). A fonte Fe<sub>2</sub>Hf-V foi estudada à temperatura ambiente e acima de T<sub>c</sub>. Apresentou os mesmos valores de campo hiperfino e mesma distribuição quadrupolar, diferindo apenas a razão das populações P(1) e P(2) que passou de 3:1 na fonte IV para 5:1 na fonte V.

Os resultados de difratometria de raio-x mostraram a razão de existirem os dois sítios magnéticos referidos anteriormente. Tanto a amostra IV como a V contém uma mistura de fases, como pode ser visto nas figuras 5.5.5 e 5.5.1. Além da cúbica, existe uma fase identificada como do tipo MgNi<sub>2</sub>, hexagonal dupla. (Os asteriscos na figura 5.5.1 indicam as posições calculadas para os picos relativos a essa última). A proporção entre as duas fases, conforme indicada pelos difratogramas, é compatível com 3:1 e 5:1 respectivamente nas fontes IV e V. Com isso pode-se identificar o sítio (1) de

campo maior como pertencente à fase cúbica e o sítio (2) à hexagonal dupla. Atribuímos as diferentes proporções das duas fases nas amostras IV e V, ao tratamento térmico diferente a que ficaram submetidas. Vários dos picos menores existentes no difratograma da amostra IV puderam ser associados à existência de Fe e Hf livres, sendo inexistentes na amostra V preparada em forno de arco. A largura dos picos devidos à fase  $MgNi_2$  na região de  $2\theta \approx 100^\circ$  permite estimar que a fase hexagonal existe sob a forma de segregações com dimensões entre 100 a 200  $\text{Å}$ . Dentro deste modelo, as discordâncias existentes na fronteira entre as duas fases se comportariam como uma rede bidimensional de impurezas de carga. Essas últimas seriam então a origem das perturbações quadrupolares observadas por CAP.

Os difratogramas mostrados pelas figuras 5.5.2 e 5.5.3, referentes a amostras do tipo  $(Fe-Si)_2Hf$ , demonstram que a instabilidade da fase cúbica deve-se provavelmente ao preenchimento de uma zona de Brillouin. (ver (MASSALSKI 1970)). O silício das amostras  $Fe_{1.95}Si_{0.05}Hf$  e  $Fe_{1.9}Si_{0.1}Hf$ , foi introduzido com a finalidade de atuar como aceitador de elétrons, baixando a concentração eletrônica. O efeito resultante de estabilização progressiva da fase  $Cu_2Mg$  pode ser verificado pela extinção gradual da fase hexagonal. A ocorrência do pico  $\langle 111 \rangle$  no difratograma do  $Fe_2Zr_{0.9}Hf_{0.1}$  (fig. 5.5.4) mostra que a substituição do Zr pelo Hf deu-se de forma uniforme por toda a amostra. Normalmente não existe o pico  $\langle 111 \rangle$  nos

difratogramas de  $\text{Fe}_2\text{Zr}$ . Um cálculo do fator de forma mostra que ocorre um cancelamento acidental deste pico. Um cálculo do mesmo fator, introduzindo uma correção do fator de espalhamento atômico devido à adição de háfnio, prevê o aparecimento do pico com a intensidade observada. Isso traz a interessante possibilidade de verificar o efeito da mudança dos átomos A nos campos hiperfinos, através de medidas de CAP no Hf em  $\text{Fe}_2\text{Zr}$ .

As medidas de magnetometria confirmam os resultados anteriores. Pode-se notar a evolução das curvas de magnetização das várias amostras ( $\text{Fe}_2\text{Hf-IV}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Hf-V}$ ,  $\text{Fe}_{1.95}\text{Si}_{0.05}\text{Hf}$ ,  $\text{Fe}_{1.9}\text{Si}_{0.1}\text{Hf}$ ) para a forma da curva de magnetização do  $\text{Fe}_2\text{Zr}$ , a qual é típica de estruturas magnéticas cúbicas FCC. As várias curvas podem ser interpretadas como uma combinação linear de curvas de magnetização de estruturas cúbicas e hexagonais. Nas amostras acima, na ordem dada, a contribuição hexagonal iria de 0.30 até zero.

As medidas de efeito Mössbauer permitem determinar a direção de magnetização como sendo  $\langle 111 \rangle$  (ver secção 5.2), bem como o campo hiperfino nos sítios de Fe. Para o sítio I obteve-se  $H_{\text{hf}} = 198(4)$  kOe e para o sítio II  $H_{\text{hf}} = 172(4)$  kOe. Nossos resultados quanto às propriedades estruturais do  $\text{Fe}_2\text{Hf}$  permitem explicar uma série de lacunas e discrepâncias existentes na literatura. São frequentes as citações do tipo "não se conseguiu espectros satisfatórios para o  $\text{Fe}_2\text{Hf}$ ", "provavelmente devido à natureza imperfeita do cristal, etc. Nos dados de (JCPDS 1973) o  $\text{Fe}_2\text{Hf}$  consta como sendo

de estrutura tipo  $MgNi_2$  à temperatura ambiente. Essa classificação deve-se provavelmente a uma interpretação visual de filme obtido em câmara Debye-Scherrer com amostras similares à  $Fe_2Hf$ -IV. Jha (JHA 1972) determinou o campo hiperfino no sítio do Hf como sendo  $H_{ef} = 289(24)$  kOe, em medida feita por efeito Mössbauer com  $Hf^{187}$ . Em nossa opinião, a mistura de estrutura prejudicou a análise dos dados e levou a esse resultado discrepante. Nossos estudos, contando com o apoio das medidas de CAP, levaram a uma interpretação mais completa e adequada das propriedades do  $Fe_2Hf$ .

Vemos então, que o método de CAP usado criteriosamente em conjunto com outras técnicas é realmente poderoso, compensando largamente suas dificuldades inerentes de aplicação.

## CONCLUSÃO

O presente trabalho tratou do estudo de propriedades magnéticas de sólidos. As observações foram realizadas principalmente com as técnicas de CAP, as quais permitem medir as interações hiperfinas nos núcleos atômicos. Outras técnicas foram também empregadas quando se tornou necessário. Demonstramos a impossibilidade de obtenção da liga diluída Fe-Se, e explicamos os vários resultados existentes para ligas similares. No mesmo trabalho ficou demonstrada a adequação das técnicas de CAP para o estudo dos diagramas de fase em baixas concentrações. Medimos com alta precisão o campo hiperfino do  $^{57}\text{Fe}$  em matriz de Fe, bem como sua dependência com a temperatura. Mostramos a inadequação do modelo de Campbell para o campo hiperfino e o comportamento normal do campo em função da temperatura. No composto intermetálico  $\text{Fe}_2\text{Hf}$  chegamos a várias conclusões. Demonstramos a existência de duas fases em condições de equilíbrio, uma cúbica tipo  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  e outra hexagonal tipo  $\text{MgNi}_2$ . Mostramos como esse fato influiu para originar uma série de discrepâncias existentes na literatura. Fizemos um modelo baseado na existência das duas fases e nos dados de CAP em função da temperatura, para explicar as distribuições de frequências observadas na fase ferromagnética do composto. Determinamos os campos hiperfinos no sítio do Hf para as duas fases bem como para o Fe. As medidas Mössbauer permitiram também determinar a direção de magnetização espontânea. Através do estu

do de amostras com conteúdo variável de impurezas aceitadoras de elétron, conseguimos mostrar a natureza "electron compound" do  $\text{Fe}_2\text{Hf}$ . Com o abaixamento da concentração eletrônica provocado por aquelas impurezas, conseguiu-se estabilizar a fase cúbica. Foram determinadas curvas de magnetização para o  $\text{Fe}_2\text{Hf}$  e compostos similares como meio de análise e também para estabelecimento de sistemática.

O propósito original dos trabalhos aqui apresentados era a determinação de campos hiperfinos em vários solutos e matrizes. A interpretação dos resultados obtidos levou sempre à pergunta crucial: o que foi medido e onde? Vimos que nos capítulos 3 e 4 as respostas que se conseguiu dar envolviam condicionais. No capítulo 5, as respostas à pergunta acima não só permitiram cumprir o propósito original como se revelaram mais interessantes que ele próprio. Para nós esse fato comprova plenamente que o método diferencial aplicado em conjuntos com outras técnicas ao estudo de compostos ordenados, tem possibilidades ainda não completamente exploradas, das quais esse trabalho constitui apenas uma amostra.

## BIBLIOGRAFIA

- ADKINS K e RIVIER N 1974: J. de Physique, C4 (1974) 237
- ALLEN C W, DELAVIGNETTE P e AMELINCKX S 1972: Phys.St.Sol.a 9  
(1972) 237
- ALTMANN S L 1970: "Band Theory of Metals", Pergamon Press,  
1970
- ANDRADE P R et al. 1966: Nucl. Physics 77 (1966) 298
- BECKER A J e ZAWISLAK F C 1970: Proceedings of the International  
Conference on Ang. Correlations in Nuclear Desintegration -  
Delft - 1970 - p. 543
- BEVINGTON P R 1969: "Data Reduction and Error Analysis for the  
Physical Sciences", McGraw-Hill Book Co, NY 1969
- BLANDIN A, DANIEL E e FRIEDEL J 1959: Phil.Mag. 4 (1959) 180
- BLANDIN A e DANIEL E 1959a: J.Phys.Chem.Solids 10 (1959) 126
- BLANDIN A e FRIEDEL J 1960: Journal Phys. Radium 21 (1960) 689
- BOND P e JHA S 1970: Physical Rev. C2 (1970) 1887
- BOWDEN G J, BUNBURY D StP, GUIMARÃES A P e SNYDER R E 1968:  
J.Phys.C.: Solid State Physics 1 (1968) 1376

BOWMANN J D e ZAWISLAK F C 1969: Nucl. Phys. A138 (1969) 90

BRANDÃO D E 1971: Tese de Doutorado, IFUFRGS 1971

BRÜCKNER W, KLEINSTUCK K e SCHULZE G E R 1967: Phys.St.Sol.  
23 (1967) 475

BRÜCKNER W, PERTHEL R, KLEINSTUCK K e SCHULZE G E R 1968:  
Phys.St.Sol. 29 (1968) 211

CAHN R W 1970: ed. "Physical Metallurgy" North-Holland - 1970

CAMPBELL I A 1966: Proc. Phys. Soc. 89 (1966) 71

CAMPBELL I A e GOMES A A 1967: Proc. Phys. Soc. 91 (1967) 319

CAMPBELL I A 1969: J.Phys.C 2 (1969) 1338

CAMPBELL I A 1970: J.Phys. C 3 (1970) 2151

CHOPRA R C e TANDON P N 1972: Hyperfine Magnetic Fields at  
As in Fe, Co and Ni. Publicação prévia do Tata Inst.

CHOUDURY D C e CLEMENS J T, 1969: Nucl.Phys. A125 (1969) 140

COHEN M H e REIF F 1957: em "Solid State Physics" vol. 3,  
Academic Press, NY, 1957

COLLINS M F e LOW G G 1965: Proc. Phys. Soc. (London)  
86 (1965) 535

DANIEL E 1959: J. Phys. Radium 20(1959) 769

DANIEL E e FRIEDEL J 1963: J.Phys.Chem.Solids 24 (1963) 1601

DRAIN L E 1967: Metallurgical Reviews 119 (1967) 195

DWIGHT A E 1961: Trans. A S M 53 (1961) 479

EDWARDS A R 1972: Metallurgical Trans. 3 (1972) 1365

ELLIOTT R 1965: Constitution of Binary Alloys (McGraw-Hill ,  
N.Y. - 1965)

ERICSSON T e COHEN J B 1971: Acta Cryst. A27 (1971) 97

FRAUENFELDER H e STEFFEN R M 1965: em "Alpha, Beta and Gamma-Ray  
Spectroscopy", North Holland, 1965

FREEMAN A J e FRANKEL R B 1967: ed. "Hyperfine Interactions"  
Academic Press, 1967

FRIEDEL J 1952: Phil.Mag. 43 (1952) 153

FRIEDEL J 1957: Cours de l'École de Varenna, 1957

FRIEDEL J 1958: Nuovo Cimento, Supl. 2 (1958) 287

GARBER D A, BEHAR M, GRABOWSKI Z M, KING C W, 1973: Purdue  
University, Tandem Accelerator Laboratory Report, 1973

GERDAU E et al. 1968: Annual Report, 1966, Institute fur  
Experimental Physik, Physikalisches Statsinstitut, Hamburg,  
Germany, 1968

GOMES A A e GUIMARÃES A P 1974: J.Phys.F 4 (1974)

GUIMARÃES A P e BUNBURY D StP 1973: J.Phys.F: Metal Phys.  
3 (1973) 885

HANSEN M 1958: Constitution of Binary Alloys (McGraw-Hill,  
N.Y. 1958)

HIRONE T e CHIBA S 1956: J.Phys.Soc.Jap. 11 (1956) 666

HUFFMAN E H et al 1956: J.Inorganic and Nuclear Chem.  
3 (1956) 49

(JCPDS 1973): fichário do "Joint Comitee for Powder Diffraction  
Standards", edição 1973

JHA S, LIN C L, BLIZZARD M e BOOLCHAND P 1972: comunicação  
F-21 na "Intern.Conf. on Applications of M.E." Israel  
1972

JOHANSSON K, KARLSSON E e NORLIN L O 1974: publicação UUIP-867,  
abril 1974, Inst.de Fisica - Univ.de Uppsala

KAI K, NAKAMICHI T e YAMAMOTO M 1968: J.Phys.Soc.Japan  
25 (1968) 1192

KAFGOSZ J 1973: "Calculations of EFG and PAC Attenuation from  
Randomly Distributed Solutes in Cubic Lattices"  
publicação do "Institute of Nuclear Physics", Cracóvia,  
novembro 1973

- KAPLAN M, KITTEL P, JOHNSTON P D e STONE N J 1971: Nuclear polarization and NMR of  $^{74}\text{As}$  in Fe, Publicação prévia do Clarendon Labs
- KAWAMINAIMI M e OKAZAKI A 1970: J.Phys.Soc.Jap. 29 (1970) 649
- KOCHER C W e BROWN P J 1962: J.Appl.Phys. 33 (1962) 1091
- KOHN W e VOSKO S H 1960: Phys.Rev. 119 (1960) 912
- KONTANI M, ITOH J, 1967: J.Phys.Soc.Japan 22 (1967) 345
- LIVI F P 1974a: "Aquisição automática de dados em experiências de correlação angular" (a publicar)
- LIVI F P 1974b: "Eletroímãs de baixo campo disperso para aplicações em experiências de CAP" (a publicar)
- LIVI F P 1974c: "Um concentrador de fluxo de alta eficiência para fusão por indução de pequenas amostras" (a publicar)
- LIVI F P 1974 d: "Uma câmara de alta temperatura para medidas de CAP" (a publicar)
- LIVI F P e BRITO R 1974e: "Um controlador de temperatura de alta versatilidade" (a publicar)
- MASSALSKI T B 1970: Cap. 4, p. 194 na refer. (CAHN 1970)
- MEILING W e STARY F, 1965: Nucl.Phys. 74 (1965) 113
- NAKAMICHI T, KAI K, AOKI Y e IKEDA K 1970: J.Phys.Soc.Japan 29 (1970) 794

OZAKAZI A e HIRAKAWA K 1956: J.Phys.Soc.Jap. 11 (1956) 930

OPPELT A e BUSCHOW K H J 1973: J.Phys.F. 3 (1973) L212

PEARSSON W B 1967: "A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", Pergamin Press, 1967

ROGERS J D e VASQUEZ A 1974: "Analysis of differential PAC Data", publicação interna do IFUFRGS, 1974

SCHUNK F A 1969: Constitution of Binary Alloys, (McGraw-Hill, N.Y. - 1969)

SHIRLEY D A e WESTENBARGER G A 1965: Phys.Rev. 138 (1965) A170

SHIRLEY D A et al. 1968: Phys.Rev. 170 (1968) 363

SLICHTER C P 1963: Principles of Magnetic Resonance, Harper & Row, NY, 1963

STEFFEN R M e FRAUENFELDER H 1965: em "Perturbed Angular Correlations", North Holland, 1965

VINCZE I e CAMPBELL I A 1973: J. Phys. F. 3 (1973) 647

WALLACE W E e EPSTEIN L M 1961: Journal Chem. Phys. 35 (1961) 2238

WATSON R E e FREEMAN A J 1967: capítulo 2 da ref. (FREEMAN 1967)

WERNICK J H 1967: cap. 12 de (WESTBROOK 1967)

WERTHEIM G K e WERNICK J H 1962: Phys.Rev. 125 (1962) 1937

WERTHEIM G K, JACCARINO V e WERNICK J H 1964: Phys.Rev.  
A135 (1964) 151

WESTBROOK J H 1967: ed. "Intermetallic Compounds", Willey,  
N.Y., 1967

WINTER J 1971: "Magnetic Resonance in Metals", Clarendon  
Press, Oxford, 1971

WOUDE F V D e SAWATZKY G A 1974: Phys.Reports 12, 5 (1974) 335

WYCKOFF R W G 1965: "Crystal Structures", Interscience, NY,  
1965