

APLICAÇÃO DO EFEITO MÓSSBAUER AO ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS DO
SISTEMA $Zr_xTi_{1-x}Fe_2$

Ronaldo Alípio Mansur

Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito
parcial para obtenção do grau de DOUTOR EM CIÊNCIAS

Março de 1985




MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
30.000 - BELO HORIZONTE — MG

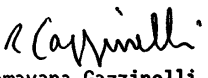
A presente tese, intitulada : "APLICAÇÃO DO EFEITO MOSSBAUER AO ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO SISTEMA $Zn_x Ti_{1-x} Fe_2$ ", de autoria de RONALDO ALÍPIO MANSUR, submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do Grau de DOUTOR EM CIÊNCIAS em 14 de março de 1985.

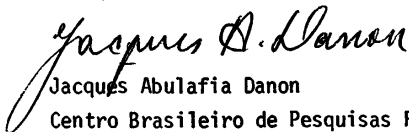
Belo Horizonte, 14 de março de 1985



Eustáquio Galvão da Silva

- Orientador do Candidato
- Presidente da comissão examinadora
Departamento de Física - UFMG


Francisco César de São Barreto
Departamento de Física - UFMG


Ramayana Gazzinelli
Departamento de Física - UFMG


Jacques Abulafia Danon
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas


Ulrich Gonser
Universität des Saarlandes

À Lolô,
grande companheira.

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dr. Eustáquio Galvão da Silva, pela orientação segura e dedicada;
- Ao professor Dr. U. Gonser, pelo privilégio de permanecer durante 12 meses em seu laboratório na "Universität des Saarlandes"; por diversas sugestões e discussões, que possibilitaram grandes avanços neste trabalho;
- Ao prof. Dr. Hans-Dieter Pfannes, pela sua grande amizade, por dois estágios em seu laboratório na Universidade de Duisburg (Alemanha Federal), que me possibilitaram medidas em altas e baixas temperaturas; por várias sugestões e discussões;
- Ao Prof. Dr. Francisco César de Sã Barreto, pelo constante incentivo que dele recebi; por diversas sugestões e discussões;
- Ao grupo "Mossbauer" da "Universität des Saarlandes" pela amizade demonstrada durante minha estada; por várias sugestões e discussões;
- Ao Prof. Roberto Alves Nogueira e ao estudante José Luiz Pontes Correia Neves pela ajuda nos trabalhos de computação;
- A todo o corpo técnico e administrativo do Depto. de Física da UFMG;
- À Srta. Maria Ignês Marcelino, pelo trabalho de datilografia;
- À minha esposa e aos meus filhos, pela disposição em me acompanhar em meu estágio na "Universität des Saarlandes";
- À CAPES, pela concessão da bolsa para meu estágio na Alemanha;

- À Finep, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro ao Laborato
rio.

CAPITULO I - FASES DE LAVES -----	1
1.1 - As fases binárias -----	1
1.1.1 - As Estruturas reais -----	8
1.2 - As Fases $TiFe_2$ e $ZrFe_2$ -----	9
1.2.1 - $TiFe_2$ -----	9
1.2.2 - $ZrFe_2$ -----	13
REFERÊNCIAS -----	16
CAPITULO II	
2.1 - Revisão: Teorias do Magnetismo -----	18
2.1.1 - Introdução -----	18
2.1.2 - Teoria de Langevin do Paramagnetismo-----	19
A) Teoria Clássica -----	19
B) Teoria Quântica -----	22
2.1.3 - Teoria de Weiss do Ferromagnetismo-----	24
A) Teoria Clássica -----	24
B) Teoria Quântica -----	28
2.1.4 - Teoria do Antiferromagnetismo -----	28
2.2 - Interações hiperfinas observadas através do Efeito Mossbauer -----	33
2.2.1 - Interação elétrica-----	33
2.2.2 - Desvio isomérico -----	35
2.2.3 - Interação Quadrupolar elétrica. Desdo bramento Quadrupolar -----	39
2.2.4 - Interação Magnética Hiperfina -----	42
2.2.5 - Presença simultânea de interações elétrica e Magnética -----	43
REFERÊNCIAS -----	45
CAPITULO III - MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS-----	46
3.1 - Preparação de amostras -----	46
3.2 - Técnicas utilizadas -----	47

CAPÍTULO IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	48
4.1 - Difratometria de Raios-X	48
4.2 - Espectroscopia Mössbauer	51
REFERÊNCIAS	56
CAPÍTULO V - A FASE $Ti(Zr)Fe_2$ -----	57
5.1 - $TiFe_2$ -----	57
5.2 - $Ti(Zr)Fe_2$ -----	58
REFERÊNCIAS -----	76
CAPÍTULO VI - A FASE $Zr(Ti)Fe_2$ -----	77
6.1 - $ZrFe_2$ -----	77
6.2 - $Zr(Ti)Fe_2$ -----	79
REFERÊNCIAS -----	89
CAPÍTULO VII - A REGIÃO DE DUAS FASES -----	90
REFERÊNCIAS -----	93
CAPÍTULO VIII - CONCLUSÕES -----	94
APÊNDICE A -----	96
APÊNDICE B -----	98

Utilizando Espectroscopia Mossbauer e Difractometria de Raios-X, estudamos as propriedades físicas do sistema pseudo-binário $Zr_xTi_{1-x}Fe_2$.

Foram preparadas 15 amostras com concentrações de $0,00 \leq x \leq 1,00$.

As análises dos resultados das medidas com ambas as técnicas mostram que a solubilidade do Zr na fase $TiFe_2$ tem um limite de $(41,5 \pm 1,5)at.\%$, enquanto a solubilidade do Ti na fase $ZrFe_2$ tem um limite de $(19,5 \pm 1,5)at.\%$. Entre estes dois limites, as fases $Ti(Zr)Fe_2$ e $Zr(Ti)Fe_2$ coexistem com composições químicas fixas, determinadas pelos limites de solubilidade.

A fase $Ti(Zr)Fe_2$ possui dois sítios para o átomo de Fe. Em um deles, denominado 2a, os átomos de Fe são paramagnéticos, enquanto no outro sítio, denominado 6h, acoplam-se antiferromagneticamente, com a direção de fácil magnetização ao longo do eixo c. A razão de população destes sítios é de 3:1, e não se altera com a substituição de Ti por Zr. O desvio isomérico em ambos os sítios aumenta com a concentração de Zr, ao passo que o desdobramento quadrupolar se mantém constante; para o campo hiperfino no sítio 6h nossos resultados mostram um aumento com a concentração de Zr até a saturação da fase, quando se mantém constante. Este mesmo comportamento é observado para a temperatura de Néel, que cresce de $T_N = 275K$ (para o $TiFe_2$) até cerca de 327K para a fase $Ti(Zr)Fe_2$ saturada.

A fase $Zr(Ti)Fe_2$ é ferromagnética e possui dois sítios para os átomos de Fe, que se distinguem pelas diferentes orientações dos respectivos eixos principais do gradiente de campo elétrico em relação ao eixo de magnetização fácil. Enquanto na fase binária $ZrFe_2$ a razão de população entre os dois sítios é de 3:1, na fase $Zr(Ti)Fe_2$ esta razão decresce com o aumento da concentração de Zr sugerindo uma alteração ou na orientação acima citada ou no valor e orientação do gradiente de campo elétrico. Os desvios isoméricos de ambos os sítios não apresentam uma variação mensurável com a concentração de Zr, provavelmente devido às dificuldades de ajuste dos espectros Mossbauer, o que também dificulta chegar a qualquer conclusão a

cerca da variação do desdobramento quadrupolar desta fase, embora a introdução de Ti na rede do $ZrFe_2$ sugira uma tendência a diminuição no valor de eQV_{ZZ} . O campo hiperfino e a temperatura de Curie diminuem com o aumento da concentração de Ti.

Os parâmetros de rede mostram boa concordância com a Lei de Vegard nas regiões de existência de cada fase, mantendo-se constantes na região de existência de ambas.

ABSTRACT

In the present work we have applied the Mossbauer effect and the X-ray diffraction to study the physical properties of the system $Ti_xZr_{1-x}Fe_2$. We have prepared 15 samples with concentrations in the range $0 \leq x \leq 1$.

From the experimental results using both methods we have found for the maximum solubility of Zr in the $TiFe_2$ phase around $(41.5 \pm 1.5)\text{at.}\%$, while for Ti in the $ZrFe_2$ we found $(19.5 \pm 1.5)\text{at.}\%$. For concentrations between these two limits we have the presence of both phases, $Ti(Zr)Fe_2$ and $Zr(Ti)Fe_2$ with fixed chemical composition, determined by the maximum solubilities. The $Ti(Zr)Fe_2$ phase has two inequivalent sites occupied by Fe. In one of them, labeled 2a, the iron atoms have no magnetic moment, while in the other, labeled 6h, there is an antiferromagnetic coupling, with the easy direction of magnetization along the c axis. The number of 6h-sites is three times that of the 2a-sites and their occupation does not change with the substitution of Ti by Zr. The isomer shift in both sites increases with the Zr concentration, while the quadrupole splitting remains constant. The magnetic hyperfine field for the Fe 6h-site increases continuously with the Zr concentration up to the maximum solubility and then remains constant. A similar result is observed for the Néel temperature, which increases from 275K for the pure $TiFe_2$ phase to about 327K for the $Ti(Zr)Fe_2$ phase saturated with Zr.

The $Zr(Ti)Fe_2$ phase is ferromagnetic with two Fe sites, which may be distinguished by the different orientation of the easy axes of magnetization relative to the principal axes of the electric field gradient. In the $ZrFe_2$ phase the relative occupation of both sites is 3:1, but in the $Zr(Ti)Fe_2$ this ratio decreases with the addition of Zr, which may be due to a change in the relative orientation above reported or

in the magnitude and orientation of the EFG. The isomer shifts of Fe in both sites don't show any variation due, probably, to difficulties found in the fitting of the Mössbauer spectra. Due to the same reason we were not able to come to any conclusion concerning the variation of the quadrupole splitting of that phase. However, the addition of Ti to the $ZrFe_2$ phase suggests a tendency for decreasing in the EFG. The magnetic hyperfine field, as well as the Curie temperature, decrease with increasing Ti concentration.

The change in the lattice parameters of both phases shows a good agreement with that predicted by the Vegard rule.

FASES DE LAVES

1.1. As Fases Binárias

Ligas binárias do tipo AB_2 , nas quais os diâmetros atômicos estão na razão aproximada 1,2:1, são denominadas fases de Laves, em homenagem a F. Laves, a quem se deve os trabalhos originais que levaram à identificação destes compostos [1].

Os elementos A e B que formam estas ligas podem ser oriundos de qualquer grupo da tabela periódica. Há casos em que o mesmo elemento atua como A, combinando com um metal de menor diâmetro atômico, ou como B, combinando com um metal de maior diâmetro atômico. Por exemplo, $BiAu_2$ e KBi_2 , e $MgCu_2$ e $CaMg_2$.

Estas fases se cristalizam em três tipos de estruturas, intimamente relacionadas, que são isomorfas com os compostos $MgCu_2$, $MgZn_2$ e $MgNi_2$, as quais serão discutidas posteriormente.

A principal razão para a existência destas fases é que, com base em um empacotamento de esferas, a razão ideal dos diâmetros atômicos é dada por $d_A/d_B = \sqrt{1,5} = 1,225$. Na prática, as razões observadas estão entre 1,1 e 1,6. No nosso caso particular, temos [2]:

$$TiFe_2 : d_{Ti}/d_{Fe} = 3,228/2,822 = 1,144$$

$$ZrFe_2 : d_{Zr}/d_{Fe} = 3,542/2,822 = 1,255.$$

Dwight [3] sugere que os raios atômicos dos elementos puros não são um fator importante na determinação de qual das três estruturas será formada; é necessário apenas que o átomo A seja maior que o átomo B e que eles sejam capazes de se contrair e se expandir para atingir uma razão

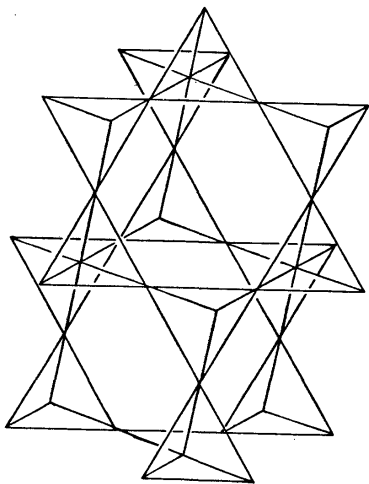


Fig. 1.1a - Arranjo de tetraedros
na estrutura do $MgCu_2$

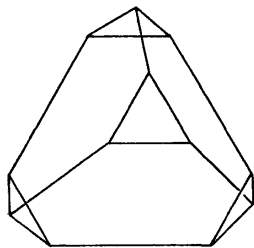


Fig. 1.1b - Buraco formado pelo
arranjo de tetraedros.

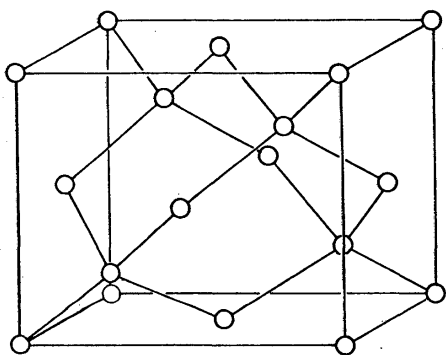


Fig. 1.1c - Estrutura do tipo ZnS

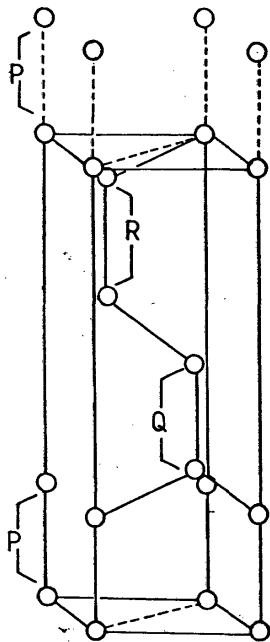


Fig. 1.1d - Estrutura forma
da pelos átomos
de Mg.

de diâmetros próxima da ideal.

Estruturas do Tipo $MgCu_2$ - Nesta estrutura, os átomos B ocupam os vértices de tetraedros, os quais se unem pelos mesmos, como mostrado na Fig. 1.1a.

Este agrupamento de tetraedros produz buracos como os da Fig. 1.1b. Tais buracos se distribuem no espaço formando uma rede cúbica, como nas Figs. 1.1c e 1.1d., a qual é uma rede do tipo ZnS. Como resultado da interpenetração das redes mostradas nas Figs. 1.1a. e 1.1c, teremos a rede do $MgCu_2$, mostrada na Fig. 1.2.

A célula unitária contém 24 átomos, sendo 16 do tipo B e 8 do tipo A. Nesta rede, cada átomo A tem 4 vizinhos do tipo A, equidistantes ($d_{AA} = a\sqrt{3}/4$, onde "a" é a aresta do cubo), e 12 vizinhos do tipo B, também equidistantes, mas a uma distância menor. Portanto, o número de coordenação para o átomo A é 16. O átomo B tem 6 vizinhos do tipo A e 6 vizinhos do tipo B, sendo a distância entre os átomos B, $d_{BB} = a\sqrt{2}/4$. O número de coordenação é 12.

As distâncias entre os diferentes átomos na rede do $MgCu_2$ pode ser calculada através da Fig. 1.3, que mostra a posição dos átomos A e B no plano $\{110\}$.

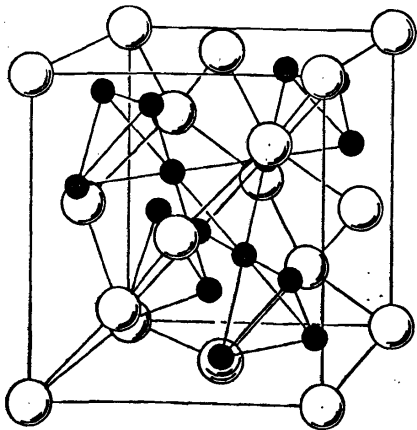


Fig. 1.2 - Célula unitária do $MgCu_2$

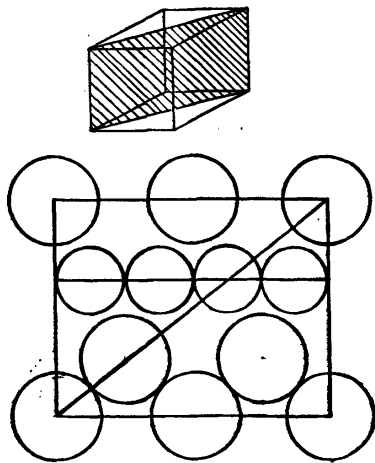


Fig. 1.3 - Plano $\{110\}$ da estrutura $MgCu_2$

Observamos que o segmento XY, o qual é igual a diagonal da base do cubo, mede $a\sqrt{2}$; como ele contém exatamente 4 átomos B, teremos $d_{BB} = a\sqrt{2}/4$. Por outro lado, podemos ver pela simetria da fig. 1.3 que a distância $bc = d_{AA}$ vale 1/4 da diagonal do cubo, que mede $a\sqrt{3}$. Portanto, $d_{AA} = a\sqrt{3}/4$. Podemos assim, calcular a relação ideal entre os diâmetros atômicos nesta rede:

$$\frac{d_{AA}}{d_{BB}} = \frac{a\sqrt{3}/4}{a\sqrt{2}/4} = \sqrt{3/2} = 1,225$$

A distância entre os átomos A e B é $d_{AB} = a\sqrt{11}/8$. Apresentamos na Tab. I alguns resultados sobre a geometria da estrutura do $MgCu_2$.

TIPO DE ÁTOMO	Nº DE VIZINHOS		Nº DE COORD.	DISTANCIA ENTRE OS ÁTOMOS
	A	B		
A	4	12	16	$d_{AA} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ $d_{BB} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$ $d_{AB} = \frac{a\sqrt{11}}{8}$
B	6	6	12	

Tab. I - Distâncias entre os átomos e números de coordenação na estrutura do $MgCu_2$.

Estruturas do tipo $MgZn_2$ - Nesta estrutura, os átomos B ocupam os vértices de tetraedros, mas estes são agora agrupados alternadamente base com base e vértice com vértice, Fig. 1.4a.

Este arranjo de tetraedros produz buracos exatamente iguais aos da estrutura do $MgCu_2$ (Fig. 1.1b) que serão ocupados pelos átomos A e que formarão uma rede como a da Fig. 1.4b, idêntica a da estrutura da wurtzita. Na estrutura ideal, a razão axial é dada por $c/a = \sqrt{8/3}$. A estrutura resultante e a respectiva célula unitária são mostradas nas Figs. 1.4 c e d.

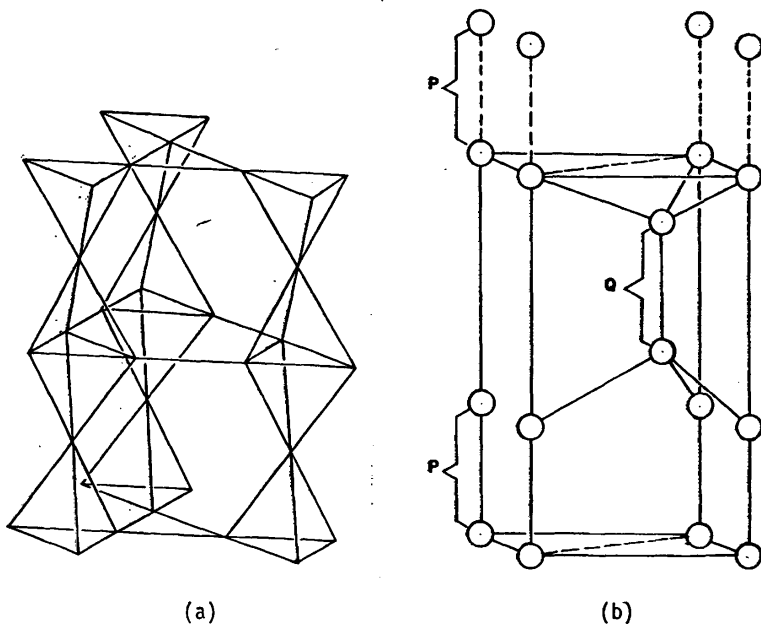


Fig. 1.4 - a) Disposiçãõ dos tetraedros na estrutura do $MgZn_2$
 b) Rede formada pelos átomos de Mg nesta estrutura.

Anãlogamente à estrutura do $MgCu_2$, cada átomo A tem 4 vizinhos A e 12 vizinhos B, enquanto os átomos B possuem 6 vizinhos de cada tipo, sendo que as distâncias AA são iguais, assim como as distâncias BB (Tab. II).

TIPO DE ÁTOMO	Nº DE VIZINHOS		Nº DE COORD.	DIST. ENTRE OS ÁTOMOS	RAZÃO c/a
	A	B			
A	4	12	16	$d_{AA} = a$	$\sqrt{8/3} \cdot c$
B	6	6	12	$d_{BB} = \frac{a\sqrt{6}}{4}$	1,633

Tab. II - Distâncias entre os átomos e números de coordenação na estrutura do $MgZn_2$

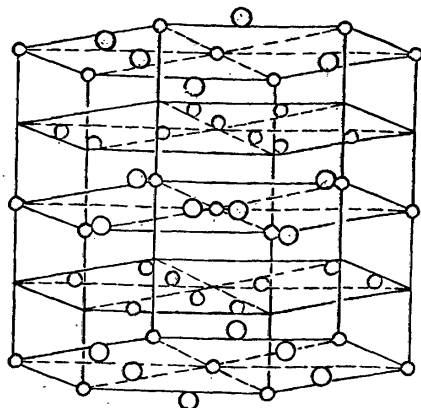
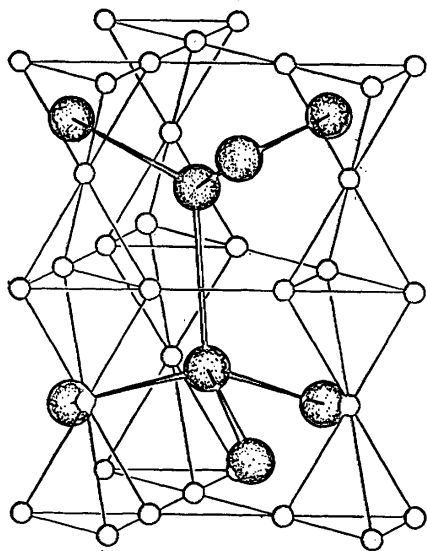


Fig. 1.4 - c) Estrutura do $MgZn_2$ Fig. 1.4 - d) Célula unitária do $MgZn_2$

Estruturas do tipo $MgNi_2$ - Esta estrutura é mais complexa que as anteriores, e, novamente, mostra simetria hexagonal. Como nas outras duas, os átomos B ocupam vértices de tetraedros, arranjados como mostra a Fig. 1.5a, enquanto os átomos A ocupam os buracos deixados por este arranjo como mostrado na Fig. 1.1b; a rede formada pelos átomos A é mostrada na Fig. 1.5b. É possível mostrar [4] que esta estrutura é essencialmente uma mistura das duas anteriores.

Em todas as três estruturas, os átomos A são acomodados em buracos, de tamanho e forma similares, num esqueleto de átomos B que se colocam em vértices de tetraedros. A diferença entre elas resulta da maneira diversa em que os tetraedros são arranjados. Referindo-se às Figs. 1.1d, 1.4b e 1.5b, observa-se que em todas existem camadas duplas de átomos A, nas quais um átomo A está verticalmente acima do outro. Se chamarmos de P esta camada dupla da Fig. 1.4b, e a seguinte chamarmos Q, verificamos que logo acima de Q teremos uma nova camada P. A sequência de camadas duplas será, portanto, PQPQPQ... No caso do $MgCu_2$ (Fig. 1.1d) observa-se a presença das camadas P e Q, mas acima de Q existe uma camada a qual é de um tipo diferente, e que chamaremos R. A sequência será então PQRPQR... Finalmente, no caso do $MgNi_2$, (Fig. 1.5b), ocorrem estes 3 tipos de camadas, po

rêm com a seqüência PQPRPQPRPQPR... .

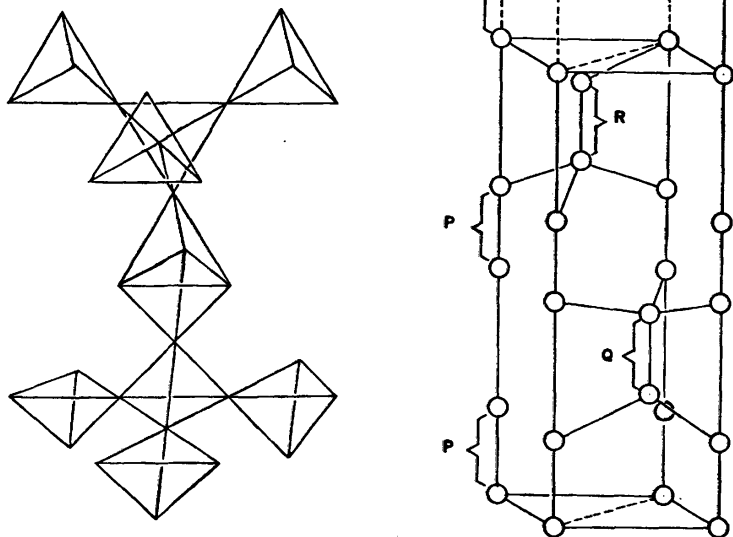


Fig. 1.5 - a) Disposição dos tetraedros na estrutura do $MgNi_2$.
b) Rede formada pelos átomos de Mg nesta estrutura.

Por causa da grande semelhança entre as estruturas, torna-se difícil dizer que fatores determinam qual arranjo será adotado por uma combinação particular de dois elementos. Embora, em geral, as fases de Laves não possam ser correlacionadas com a razão elétron/átomo dos compostos individuais, há indicações de que, em certas ligas ternárias de Mg, são considerações de valência que determinam a estrutura. Laves e Witte [5] examinaram este ponto, observando os efeitos produzidos pela substituição de Cu e Zn em $MgCu_2$ e $MgZn_2$, por elementos de diâmetros atômicos semelhantes, mas de diferentes valências. Os resultados podem ser vistos na Fig. 1.6.

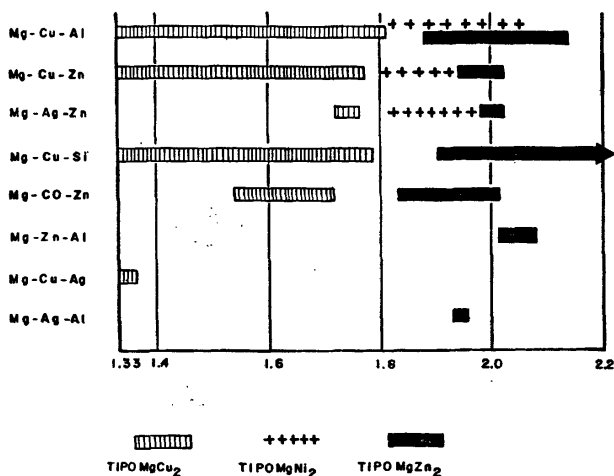


Fig. 1.6 - Faixas de homogeneidade em função da valência eletrônica /átomo para várias ligas ternárias de Mg.

1.1.1 - As Estruturas Reais

Ao observarmos a Fig. 1.3, que representa o plano (110) da estrutura do MgCu_2 , verificamos que os átomos A se tocam, o mesmo acontecendo com os átomos B. Entretanto, não há contato entre os átomos diferentes, pois a distância $AB = a\sqrt{11/8}$ é maior que $(d_{AA} + d_{BB})/2$. Assim, as redes formadas pelos átomos A e B podem ser consideradas como duas redes independentes. Como até aqui tratamos de compostos ideais, isto é, cujo $d_{AA}/d_{BB} = \sqrt{3/2}$, é oportuno analisarmos o que ocorre em compostos reais, onde se verificam desvios desta razão ideal; mesmo porque não há um composto para o qual esta razão seja observada. Hume-Rothery [6], analisando uma série de ligas binárias de Ce como átomo A e B = Ni, Co, Al e Mg e, comparando as distâncias interatômicas nos metais puros com as dos compostos, concluiu que as redes formadas por A e B, referidas acima como independentes, são na verdade interdependentes. Isto significa que, quando o átomo B é muito pequeno para a obtenção da razão ideal, a rede B tende a se expandir, enquanto a rede A se contrai. Em uma análise semelhante para a estrutura do MgZn_2 , Hume-Rothery tomou como base ligas onde B = Mg e A = Ba, Sr, Ca, La

e Ce. Qualitativamente, obtêm-se os mesmos resultados, com o acréscimo do fato de que, para certos módulos de desvio da razão ideal, a estrutura do $MgCu_2$ é obtida. Quantitativamente, relatou que:

- a) Quando $1,17 > d_{AA}/d_{BB} > 1,37$, obtêm-se a estrutura do $MgCu_2$;
- b) Quando $1,17 < d_{AA}/d_{BB} < 1,37$, obtêm-se a estrutura do $MgZn_2$.

Ou seja, na vizinhança da razão ideal, a tendência é a formação do $MgZn_2$, enquanto para módulos de desvio maior, teremos o $MgCu_2$.

Assim, o fator preponderante na formação da fase $MgCu_2$ seria o módulo do desvio, sendo irrelevante o seu sinal. Tais aspectos, em conjunto com a relação elétron/átomo, parecem ser os fatores predominantes que influem na estrutura adotada por uma particular fase de Laves.

Voltaremos a abordar estes aspectos na discussão do sistema Zr-Ti-Fe.

1.2.- As Fases $TiFe_2$ e $ZrFe_2$

1.2.1 - $TiFe_2$

O composto intermetálico $TiFe_2$ é uma fase de Laves, que se cristaliza na estrutura $MgZn_2$, hexagonal (razão c/a = 1,630 [7]). A Fig. 1.7 mostra a célula unitária desta estrutura.

As primeiras publicações sobre medidas Mossbauer realizadas com este composto, entre 1961 e 1964 [8-11], mostravam algumas discrepâncias entre si.

Wallace e Epstein [8], obtendo espectros a diversas temperaturas, concluíram que, à temperatura ambiente e acima desta, o $TiFe_2$ mostra-se paramagnético, enquanto a 78K, o espectro apresentava um duplete superposto a um sexteto, embora, relataram, "as propriedades magnéticas indicassem paramagnetismo de Pauli até 2K". Baseados em medidas magnéticas

(não descritas no artigo) deduziram que o acoplamento era antiferromagnético.

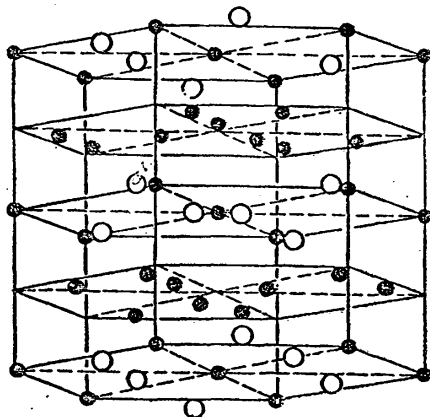


Fig. 1.7 - Célula unitária do $TiFe_2$: \circ - Ti \bullet - Fe

Kocher e Brown [9], (utilizando também difração de neutrons) concluíram que, à temperatura ambiente, "os espectros Mossbauer mostravam duas linhas de absorção não simétricas", "e que esta aparente falta de simetria poderia ser explicada pela presença de um pequeno desdobramento Zeeman dos níveis nucleares do Fe^{57} ". Concluíram que o composto era ferromagnético e estimaram o valor do campo hiperfino em 5 ± 3 KOe.

Posteriormente, Piegger e Craig [10], realizando também medidas magnéticas estáticas, afirmaram que o composto era fortemente paramagnético.

Wallace [11], em um trabalho onde analisa uma série de compostos de Laves, relatou que "os resultados indicam dois tipos de posições para o átomo de Fe na estrutura do $TiFe_2$, mostrando que, a 78K, existe o alinhamento dos momentos para um dos tipos. Entretanto, para o outro, tal

comportamento não é claro. Existem duas possibilidades: ou os momentos não estão alinhados e o dubleto (ou singleto alargado) é devido à interação quadrupolar, ou os momentos estão alinhados, mas o campo magnético interno é muito pequeno, menor que 10 K0e". Concluiu, entretanto, que a primeira hipótese era mais provável.

Diante deste quadro, Wallace solicitou a Köcher e Craig que lhe enviassem as amostras utilizadas por eles para exame. E relatou: "parece agora virtualmente certo que as amostras de $TiFe_2$ usadas por Piegger e Craig [10] estavam contaminadas por oxigênio, de maneira que as propriedades magnéticas no volume foram ligeiramente afetadas, enquanto as de Köcher e Brown [9] foram seriamente contaminadas, resultando em uma completa alteração da estrutura magnética".

Entretanto, alguns anos depois, Nakamichi [12], referindo-se a esta discrepância e utilizando apenas medidas termo-magnéticas, mostrou que a existência de resultados diferentes era devida a variações na estequiometria das amostras utilizadas pelos autores citados acima. Para chegar a tal resultado, preparou 13 amostras de $Ti(1-x)Fe(2+x)$, com composições entre 25 e 40% at. Ti.

Concluiu que:

1) a região monofásica da fase de Lavès no sistema $Ti-Fe$ situa-se entre 30,5 e 35,2 at.%Ti;

2) o acoplamento muda abruptamente de ferromagnético para antiferromagnético próximo à composição estequiométrica, sendo antiferromagnética a região rica em Ti.

Com o objetivo de explicar os aspectos microscópicos desta transição ferro-anti-ferromagnética, Wertheim, Wernick e Sherwood [13] obtiveram espectros Mössbauer de amostras de $TiFe_2$, tanto na região rica em Ti como em Fe, e confirmaram os resultados de Nakamichi. Além disso, propuseram um modelo para explicar a coexistência de um sítio não magnético (2a) com um sítio magnético (6h).

Tal modelo admite que os átomos das camadas formadas pelas bases dos tetraedros (arranjados em planos de Kagomé, Fig. 1.8) tem seus momentos alinhados. Tais planos se acoplarão anti-ferromagneticamente ,

fazendo com que os átomos nas posições 2a (Fig.1.9), situados a meia distância entre eles, não sintam um campo magnético resultante.

A razão das populações dos sítios 6h e 2a, que é de 3:1, deve se reproduzir no espectro Mossbauer através da medida das áreas sob as curvas, o que realmente se verifica nos espectros abaixo da temperatura de Néel.

Posteriormente, Wertheim, Buchanan e Wernick [14] obtiveram espectros Mossbauer das amostras utilizadas em [13], sob campo magnético externo, a temperatura de 4,2 K. Sob tais condições, o sítio paramagnético (2a) se apresenta no espectro com desdobramento magnético, cujo módulo, entretanto, verificou-se ser igual ao campo magnético aplicado. Através desta observação, e do fato da linha Mossbauer não apresentar alargamento, concluíram que os átomos de Fe situados em tal sítio, realmente não possuem momento magnético.

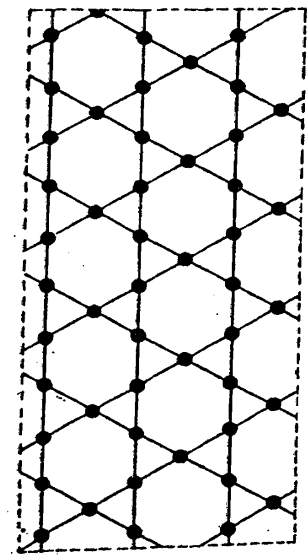


Fig. 1.8 - O plano de Kagomé

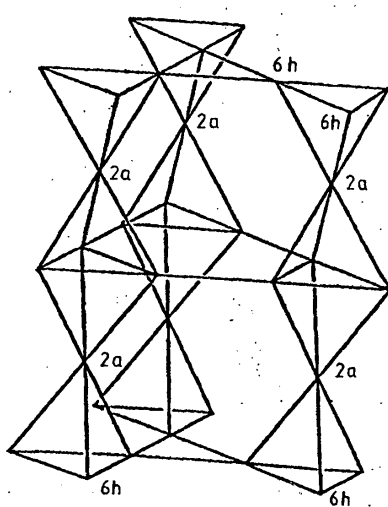


Fig. 1.9 - Disposição dos átomos de Fe na estrutura do $TiFe_2$, mostrando os sítios 6h e 2a.

1.2.2 - $ZrFe_2$

A fase de Laves $ZrFe_2$ se cristaliza na estrutura do $MgCu_2$, cúbica ($a = 7,070$ [15]), Fig. 1.10.

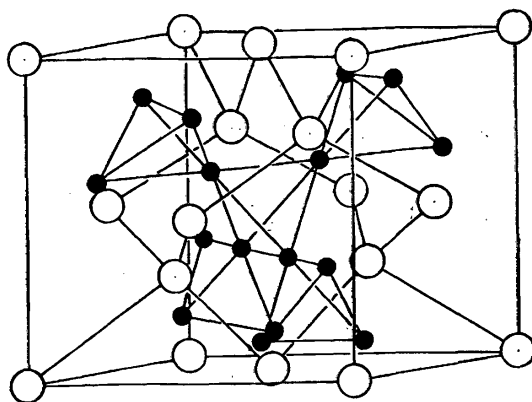


Fig. 1.10 - Célula unitária do $ZrFe_2$

○ - Zr ● - Fe

As primeiras análises deste composto, utilizando efeito Mössbauer, datam do início da década de 60 [8-11]. Em todos estes trabalhos, o espectro foi ajustado com 1 sexteto, devido à interação magnética hiperfina, com valores de campo próximos a 200 kOe. Dois destes trabalhos [9,16] atribuíram valor nulo à interação quadrupolar.

Posteriormente, Wertheim, Jaccarino e Wernick [17] propuseram um modelo para a interação magnética hiperfina deste composto, que, por ser aceito em todas as publicações posteriores [11,18,19], será descrito aqui, resumidamente.

Este modelo é baseado na anisotropia da interação hiperfina. Observando-se a Fig. 1.10, verifica-se que os átomos de Fe situam-se

nos v̄rtices de tetraedros. A simetria de ponto para os átomos de Fe nestes sitios  3m, e o eixo 3 coincide com a direao [111]. Quando o cristal não tem seus momentos magnéticos alinhados, todos os sitios de Fe são cristalograficamente equivalentes. Entretanto, a presença de um campo magnético torna-os distinguíveis, porque o ângulo θ entre o eixo principal do gradiente de campo elétrico (axialmente simetrico) e o campo magnético não  o mesmo para todos os átomos de Fe. Tal situaao  mostrada na Fig. 1.11.

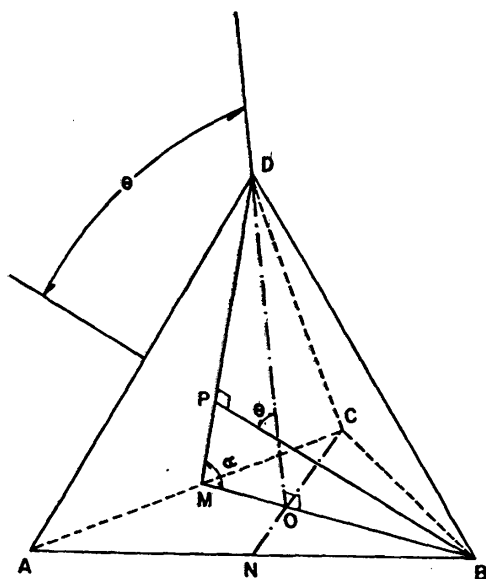


Fig. 1.11 - Detalhe de um tetraedro da estrutura do $ZrFe_2$. θ  o ângulo entre a direao de fácil magnetizaao [111] e um dos eixos de simetria do tetraedro (BP).

De fato, $\alpha = \arccos[(h/3)/h] = \arccos 1/3$, isto , $\alpha = 70^\circ 32'$.

Da geometria do tetraedro, verifica-se que $\theta = \alpha$. Assim, os átomos situados nos vértices A, B e C, para os quais o eixo 3 forma um ângulo $\theta = 70^\circ 32'$ com a direção $[111]$ serão equivalentes. Para o átomo em D, $\theta = 0^\circ$. Assim, os dois "tipos" de átomos estarão presentes na razão 3:1, e podem ser distinguidos pelo Efeito Mossbauer, uma vez que a combinação das interações dipolar magnética e quadrupolar elétrica depende do ângulo θ , como mostra a eq. 1.2.1.:

$$E_m = -g_n \beta_n m_{IH} + (-1)^{|m_I|} + 1/2 \frac{e^2 q Q}{8} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (1.2.1)$$

Baseados neste modelo, estes autores ajustaram um espectro de $ZrFe_2$ obtido à temperatura de 20K obtendo os parâmetros mostrados na Tab. III.

$\theta = 70^\circ 32'$			$\theta = 0^\circ$		
δ (mm/s)	$e^2 q Q$ (mm/s)	H (K \bar{O}_e)	δ (mm/s)	$e^2 q Q$ (mm/s)	H (K \bar{O}_e)
-0,031	0,11	223	-0,031	0,10	206

Tab. III. Parâmetros Mossbauer para o $ZrFe_2$ a 20 K [17]

O termo dependente de θ na eq. 1.2.1 prevê que o valor do desdobramento quadrupolar para $\theta = 70^\circ 32'$ deve ser $-1/3$ do valor para $\theta = 0^\circ$. Os valores medidos para o desvio isomérico devem ser iguais, uma vez que os átomos diferem entre si apenas em relação à direção de magnetização, que não influencia este parâmetro. Como se observa na Tab. III, o desvio isomérico é o mesmo para ambos os sítios.

REFERÊNCIAS

01. HUME-ROTHERY, W. & RAYNOR, G.V. "The structured metals and alloys". 3.ed. Institute of Metals Monograph and Report Series NI, 1965
02. CAHN, R.W. ed. "Physical metallurgy". 2.ed. Univ. Of Sussex, 1974
03. DWIGHT, A.E. Trans. ASM, 53: 479, 1961
04. Ref. 1, p. 231
05. LAVES, F. & WITTE. Metallwirt., 15: 840, 1963
06. Ref. 1, p. 236
07. SPEICH, G.R. Trans. AIME, 224: 850, 1962
08. WALLACE, W.E. & EPSTEIN, L.M. J. Chem. Phys., 35: 2238, 1961
09. KOCHER, C.W. & BROWN, P.J. J. Appl. Phys. Suppl., 33: 1189, 1968
10. PIEGGER, E. & CRAIG, R.S. J. Chem. Phys., 39: 137, 1963
11. WALLACE, W.E. J. Chem. Phys., 41: 3857, 1964
12. NAKAMICHI, T. J. Phys. Soc. Japan, 25: 1189, 1968
13. WERTHEIM, G.K.; WERNICK, J.H.; SHERWOOD, R.C. Sol. Stat. Comm., 7: 1399, 1969
14. WERTHEIM, G.K.; BUCHANAN, D.N.E.; WERNICK, J.H. Sol. Stat. Comm., 8: 2172, 1970
15. RHINES, F.N. & GOULD, R.W. Adv. in X-Ray Analysis, 6: 62, 1963
16. KOMURA, S. & SHIKAZONO, N. J. Phys. Soc. Japan, 18: 323, 1962
17. WERTHEIM, G.K.; JACCARINO, V.; WERNICK, J.H. Phys. Rev., 135: A151, 1964

18. TANAKA, M.; IIO, N.; TOKORO, T. J. Phys. Soc. Japan, 25: 1540, 1968
19. WIESINGER, G.; OPPERT, A.; BUSCHOW, K.H.J. J. Magn. Magn. Mat., 22: 227, 1981

2.1 - Revisão: Teorias do Magnetismo

2.1.1 - Introdução

O objetivo desta secção é fazer uma breve revisão das teorias clássicas e quânticas do magnetismo, tendo em vista que faremos referência a elas na discussão dos resultados experimentais.

Suponhamos que, em um sistema de átomos, cada um deles contenha N spins, todos paralelos entre si.

Nestas condições, o momento magnético atômico será dado por

$$M = N\mu_B \quad (2.1.1)$$

onde $\mu_B = \hbar e/2mc$ é o magneton de Bohr.

Consideremos ainda a situação na qual não haja interação entre os momentos magnéticos, o que os torna livres para possuir qualquer direção. Se aplicarmos um campo magnético H a este sistema de momentos livres, atuará sobre cada um deles um torque $\tau = MH \sin\theta$, onde θ é o ângulo entre os vetores \vec{M} e \vec{H} . Esta tendência é oposta pela agitação térmica.

Nas condições descritas acima, cada momento M terá uma energia potencial

$$U = - MH \cos\theta, \quad (2.1.2)$$

Para obter uma comparação entre as energias envolvidas, tomemos $n=1$, $\cos\theta = 1$, $H = 10 \text{ A/m}$ ($= 12.6 \text{ kOe}$). Teremos:

$$U \sim 1,17 \times 10^{-23} \text{ J}, \quad (2.1.3)$$

enquanto a energia do movimento térmico, sendo da ordem de grandeza de KT , valerá, à temperatura ambiente,

$$KT = 1.38 \times 10^{-23} \times 300 \text{ J} = 4,1 \times 10^{-21} \text{ J}. \quad (2.1.4)$$

Comparando os valores de (2.1.3) e (2.1.4), vemos que a energia térmica é maior que a energia potencial do campo magnético por um fator da ordem de $10^2 \sim 10^3$. Isto significa que a agitação térmica é suficiente para tornar quase aleatória a distribuição angular dos momentos magnéticos. Como resultado haverá apenas uma pequena magnetização paralela ao campo magnético externo aplicado.

Um sistema (ou material) com tal comportamento é denominado paramagnético.

2.1.2 - Teoria de Langevin do Paramagnetismo

A - Teoria Clássica

Em um sistema contendo N momentos atômicos por volume unitário, consideremos $n(\theta)d\theta$ o número deles, os quais fazem um ângulo entre θ e $\theta + d\theta$ com um campo magnético externo aplicado. Tal número deve ser proporcional ao ângulo sólido $2\pi \sin\theta d\theta$ e também ao fator de Boltzmann $\exp(MH \cos\theta/KT)$, que descreve a probabilidade relativa de um momento atômico fazer um ângulo θ com a direção de H . Teremos então

$$n(\theta)d\theta = 2\pi n_0 \exp(MH \cos\theta/kT) \sin\theta d\theta, \quad (2.1.5)$$

onde n é o fator de proporcionalidade determinado pelo fato de que a densidade total de momentos atômicos é N , ou seja

$$\int_0^\pi n(\theta)d\theta = 2\pi n_0 \int_0^\pi [\exp(MH \cos\theta/kT)] \sin\theta d\theta = N. \quad (2.1.6)$$

A intensidade da magnetização é dada por

$$I = \int_0^\pi M \cos\theta n(\theta)d\theta. \quad (2.1.7)$$

Tomando o valor de $n(\theta)d\theta$ dado por (2.1.5), teremos:

$$I = M \int_0^\pi \cos\theta 2\pi n_0 [\exp(MH \cos\theta/kT)] \sin\theta d\theta$$

e eliminando n através da eq. (2.1.6),

$$I = \frac{MN \int_0^\pi \exp[(MH \cos\theta)/kT] \sin\theta \cos\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp[(MH \cos\theta)/kT] \sin\theta d\theta} \quad (2.1.7a)$$

Fazendo $\alpha = \frac{MH}{kT}$ e $\cos\theta = x$, teremos

$$I = NM \frac{\int_{-1}^{+1} e^{\alpha x} x dx}{\int_{-1}^{+1} e^{\alpha x} dx} = NM \left(\frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha} \right) = NM \left(\coth\alpha - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (2.2.8)$$

A função $\coth\alpha - \frac{1}{\alpha} = L(\alpha)$ é denominada função de Langevin, e seu comportamento está descrito na Fig. 2.1.1.

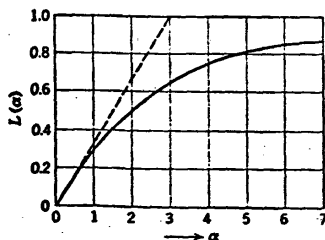


Fig. 2.1 - A função de Langevin.

Observando a Fig. 2.1. notamos que $L(\alpha) \rightarrow 1$ (saturação) quando $\alpha \rightarrow \infty$. Saturação aqui significa ter todos os momentos alinhados, isto é, $I = NM$. Para termos $\alpha \rightarrow \infty$, torna-se necessário $H \rightarrow \infty$, ou $T \rightarrow 0$. Na prática, entretanto, deveríamos usar campos extremamente grandes ou temperaturas muito baixas para satisfazer tal condição.

É interessante analisarmos o valor numérico de α em condições normais de laboratório. Tomando os valores usados na comparação descrita na introdução, teremos:

$$\alpha = \frac{MH}{KT} = 2,8 \times 10^{-3} ! \quad (2.1.9)$$

Isto significa que as magnetizações normalmente obtidas são restritas a valores próximos da origem do gráfico da Fig. 2.1. Podemos, portanto, expandir $L(\alpha)$ em série de Taylor:

$$L(\alpha) = \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} + \dots \quad (2.1.10)$$

e, desprezando os termos de ordem superior a 1^a , escreveremos, de (2.1.8):

$$I = \frac{NM^2H}{3kT} \quad (2.1.11)$$

Assim, a susceptibilidade magnética $\chi = I/H$ será dada por:

$$\chi = \frac{NM}{3kT} \quad (2.1.12)$$

Obtivemos, assim, a lei de Curie, que descreve a dependência da susceptibilidade de substâncias paramagnéticas com o inverso da temperatura.

B) Teoria Quântica

No tratamento clássico feito até aqui, supõe-se que os momentos atômicos podem ter qualquer direção. Devido à quantização espacial do momento angular, entretanto, o spin pode tomar apenas orientações discretas. Se um átomo possuir gJ spins, onde J é o momento angular total e g o fator de Landé, os possíveis valores do momento angular ao longo do eixo z serão $(2J + 1)$ valores:

$$-J, -(J-1), \dots, (J-1), J.$$

Sendo J esta componente, teremos que o momento magnético do átomo será $g\mu_B J$, cujo valor máximo será:

$$M = g\mu_B J. \quad (2.1.13)$$

Podemos então escrever que o momento magnético do átomo é, em geral, $\frac{J_z}{J} M$ e sua energia potencial no campo magnético será $-\frac{J_z}{J} MH$.

Assim, a magnetização total da substância torna-se

$$I = NM \frac{\sum_{J_z} \frac{J_z}{J} e^{J_z MH/JkT}}{\sum_{J_z} e^{J_z MH/JkT}} = NM \left(\frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} \alpha - \frac{1}{2J} \coth \frac{\alpha}{2J} \right). \quad (2.1.14)$$

A função entre parênteses é a função de Brillouin, $B_J(\alpha)$, que se reduz à função de Langevin no limite de J grande. Podemos então escrever

$$\frac{I}{N\mu_B} = g J B_J(\alpha) \quad (2.1.15)$$

Para $\alpha \ll 1$, $B_J(\alpha)$ pode ser expandido em série de Taylor:

$$B_J(\alpha) = \frac{J+1}{3J} \alpha - \frac{[(J+1)^2 + J^2]}{90J^3} (J+1) \alpha^3 + \dots$$

A lei de Curie é dada por (2.1.12) com M substituído por

$$M_{ef} = g \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (2.1.16)$$

que é chamado momento magnético efetivo, enquanto (2.1.13) é o momento de saturação. Se $J \rightarrow \infty$, (2.1.16) reduz-se a (2.1.13), como esperado.

2.1.3 - Teoria de Weiss do Ferromagnetismo

A) Teoria Clássica

Para se obter saturação na magnetização de uma substância paramagnética, à temperatura ambiente, são necessários campos magnéticos externos muito grandes. Por exemplo, se considerarmos na Fig. 2.1 que a saturação é alcançada quando $\alpha = 7$, teremos:

$$H = \frac{7 K T}{M} = 2,5 \times 10^9 \text{ A/m} (= 3,1 \times 10^7 \text{ Oe}). \quad (2.1.17)$$

Por outro lado, o campo necessário para saturar um ferromagneto é da ordem de 10^{-2} Oe para "Supermalloy" e de 10^3 para o Alnico. A explicação para o fato de que os ferromagnetos saturam-se com tais campos é baseada na hipótese de que os momentos magnéticos atômicos em uma substância ferromagnética interagem fortemente entre si e tendem a alinhar-se paralelamente. Tal interação corresponderia a um forte campo magnético da ordem de grandeza dada por (2.1.17). Esta hipótese foi formulada por P. Weiss, que o chamou de campo molecular e desenvolveu uma teoria sobre a dependência da magnetização de saturação com a temperatura, que descreveremos a seguir.

Analogamente ao caso anterior, podemos escrever para o momento magnético atômico:

$$M = N\mu_B \quad (2.1.18)$$

Considera-se aqui que cada momento atômico está sob a ação do campo molecular, o qual é proporcional à magnetização do sistema.

Podemos escrever então:

$$H_m = wI, \quad (2.1.19)$$

onde w é uma constante de proporcionalidade.

Se aplicarmos um campo magnético externo H , paralelo à magnetização do sistema, cada momento magnético individual terá a energia potencial

$$U_H = -M(H + wI) \cos\theta.$$

Lembrando que a probabilidade de que um momento atômico tenha esta energia é proporcional ao fator de Boltzmann ($\exp -U/kT$), a magnetização média será dada por

$$I = NM \frac{\int_0^\pi e^{[M(H+wI)\cos\theta]/kT} \cos\theta \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi e^{[M(H+wI)\cos\theta]/kT} \sin\theta d\theta} = NML \left(M \frac{H + wI}{kT} \right) \quad (2.1.20)$$

Como a solução analítica desta equação para I em função de T e H é muito difícil, examinaremos sua solução gráfica.

Fazendo novamente o argumento da função de Langevin igual a α teremos, de 2.1.20,

$$I = N M L(\alpha) \quad (2.1.21)$$

e da definição de α ,

$$I = \frac{\alpha kT}{Mw} - \frac{H}{w} \quad (2.1.22)$$

Na Fig. 2.2, mostramos a representação gráfica da eq. 2.1.21 (curva 1), e 2.1.22 (curva 2).

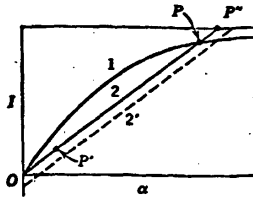


Fig. 2.2. -- Representação gráfica das eqs. 2.1.21 e 2.1.22

A magnetização I é dada pela solução simultânea das eqs. 2.1.21 e 2.1.22, que é representada pela intersecção das duas curvas, sendo que o ponto P representa uma solução estável, enquanto o ponto O representa uma solução instável. A temperatura de Curie T , para a qual I é zero, pode ser obtida da condição de que a inclinação da curva 2, eq. 2.1.12

$$\frac{\partial I}{\partial \alpha} = \frac{kT_c}{Mw} \quad (2.1.23)$$

seja igual à inclinação inicial da curva 1, eq. 2.1.21

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=0} = NM \left(\frac{\partial L}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=0} = \frac{NM}{3} \quad (2.1.24)$$

Teremos então

$$T_c = \frac{NM^2 w}{3k} \quad (2.1.25)$$

Esta expressão mostra que a temperatura de Curie é um indicador do módulo do fator de proporcionalidade w do campo molecular.

Podemos calcular a susceptibilidade acima da temperatura de Curie, lembrando que, como a magnetização é pequena comparada com a da saturação ($I_0 = NM$), podemos utilizar apenas o 1º termo da expansão de $L(\alpha)$ (eq. 2.1.10).

Então,

$$I = \frac{NM^2}{3kT} (H + wI) \quad (2.1.26)$$

e, resolvendo para I , teremos:

$$I = \frac{NM^2 H}{3k(T - T_c)} \quad (2.1.27)$$

e, para a susceptibilidade:

$$\chi = \frac{I}{H} = \frac{NM^2}{3k(T - T_c)} \quad (2.1.28)$$

Esta expressão, que mostra que a susceptibilidade acima da temperatura de Curie é inversamente proporcional a $T - T_c$, é denominada lei de Curie-Weiss.

B) Teoria Quântica

Analogamente ao procedimento anterior, substituiremos na eq. 2.1.21, $L(\alpha)$ por $B_J(\alpha)$. Teremos

$$I = N M B_J(\alpha) ; \quad (2.1.29)$$

para a temperatura de Curie

$$T_C = \frac{J(J+1) n g^2 \mu_B^2 w}{3k} \quad (2.1.30)$$

e a lei de Curie-Weiss torna-se:

$$\chi = \frac{J(J+1) N g^2 \mu_B^2}{3k(T - T_C)} \quad (2.1.31)$$

2.1.4 - Teoria do Antiferromagnetismo

Por antiferromagnetismo entende-se um arranjo antiparalelo de spins, como na Fig. 2.3, que mostra a estrutura do MnO , classicamente usada para explicar esta teoria.

Neste composto, os ions magnéticos estão separados por ions de oxigênio, o que leva a supor que uma interação de troca direta entre eles seja muito fraca. Apesar disto, certos indícios levam a crer que exista uma forte interação entre os ions magnéticos. Tal situação foi explicada pela primeira vez por Kramers [1] e posteriormente por Anderson [2] em termos de uma interação de super troca.

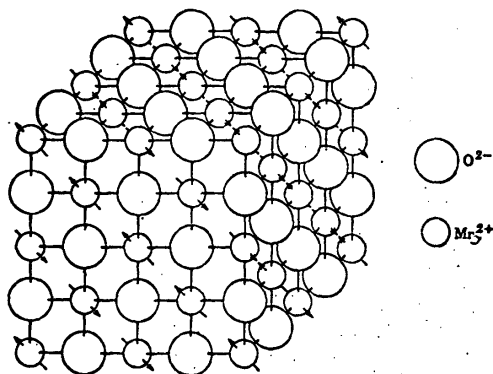


Fig. 2.3 - Estrutura do MnO

Consideremos o sistema de spins composto de dois íons metálicos M_1 e M_2 , separados por um íon de oxigênio. O estado fundamental do íon de O deve ser O^{2-} , que, como o neônio, tem a configuração eletrônica $2s^2 2p^6$. Neste estado, não haveria acoplamento de spins com o íon metálico. Há, entretanto, a possibilidade de se ter um ou dois elétrons do O excitado e transferidos para, digamos, M_1 . De acordo com as regras de Hund, se o íon M_1 , já com o elétron transferido, tiver menos que 5 elétrons em 3d, todos os elétrons tendem a se alinhar, enquanto que se M_1 tiver mais que 5 elétrons, aquele transferido se alinhará antiparalelamente ao momento-magnético do íon. Simultaneamente, o elétron desemparelhado deixado no íon de oxigênio vai interagir de maneira análoga com o íon M_2 . Como, de acordo com o princípio de Pauli, os dois elétrons que estavam na órbita p do íon de O devem ter spins opostos, os íons metálicos devem ter momentos magnéticos antiparalelos, afim de satisfazer as regras de Hund.

Esta interação de super troca deve ser mais forte quando $M_1 - O - M_2$ estão na mesma linha reta, porque a órbita p do íon de oxigênio é alongada como mostra a Fig. 2.4, enquanto que para um ângulo de 90° ela deve ser fraca.

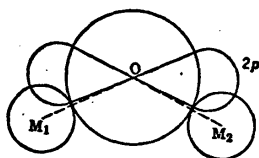


Fig. 2.4. - Orbital p do íon de oxigênio.

Um tratamento teórico do antiferromagnetismo foi realizado primeiramente por Van Vleck [3] e posteriormente por Neel [4] e Anderson [5].

Sejam designados por A as posições da rede ocupadas por spins "+", e por B aquelas com spins "-". Analogamente ao caso do ferromagnetismo, a interação de troca pode ser expressa por um campo molecular. Teremos:

$$H_{mA} = w_{AA} I_A + w_{AB} I_B \quad (2.1.32a)$$

$$H_{mB} = w_{BA} I_A + w_{BB} I_B \quad (2.1.32b)$$

onde I_A e I_B são as intensidades de magnetização nos sítios A e B, e o coeficiente w_{BA} é sempre negativo. Como os sítios A e B são simétricos no caso do antiferromagnetismo, teremos:

$$w_{AA} = w_{BB} = w_1 \quad ; \quad w_{AB} = w_{BA} = w_2 \quad (2.1.33)$$

Na ausência de campo magnético externo, os módulos I_A e I_B devem ser iguais, isto é,

$$I_A = - I_B \quad (2.1.34)$$

Tendo em vista o exposto, podemos escrever:

$$H_{mA} = (w_1 - w_2) I_A \quad (2.1.35a)$$

$$H_{mB} = (w_1 - w_2) I_B \quad (2.1.35b)$$

que, em analogia com o procedimento que levou à eq. 2.1.20, resultará:

$$I_A = \frac{NM}{2} L \left[\frac{M(w_1 - w_2) I_A}{kT} \right] \quad (2.1.36a)$$

$$I_B = \frac{NM}{2} L \left[\frac{M(w_1 - w_2) I_B}{kT} \right] \quad (2.1.36b)$$

onde N é o número de átomos magnéticos por unidade de volume e L é a função de Langevin.

A temperatura de transição, chamada temperatura de Néel, será dada por

$$T_N = \frac{N M^2 (w_1 - w_2)}{6K} \quad (2.1.37)$$

que se obtém tomando $L = \alpha/3$, onde $\alpha = \frac{M(w_1 - w_2) I}{kT}$.

Quando a substância encontra-se em um campo magnético externo, a simetria entre I_A e I_B será destruída. Supondo que o campo aplicado tenha a direção dos spins positivos, teremos:

$$I_A = \frac{NM}{2} L \left[\frac{M(H + w_1 I_A + w_2 I_B)}{kT} \right] \quad (2.1.38a)$$

$$I_B = \frac{NM}{2} L \left[\frac{M(H + w_2 I_A + w_1 I_B)}{kT} \right] \quad (2.1.38b)$$

Derivando ambas as expressões em relação a H, e lembrando que

$$\chi = \frac{\partial I}{\partial H} = \frac{\partial I_A}{\partial H} + \frac{\partial I_B}{\partial H}, \quad \text{teremos:}$$

$$\chi = \frac{(NM^2/kT) L'(\alpha)}{1 - (NM^2/2kT) L'(\alpha) (w_1 + w_2)} \quad (2.1.39)$$

Fazendo $\theta_a = \frac{NM^2(w_1 + w_2)}{6k}$ e $C = \frac{NM^2}{3k}$, obtem-se:

$$\chi = \frac{3C L'(\alpha)}{T - 3L'(\alpha)\theta_a} \quad (2.1.40)$$

Acima da temperatura de Néel, onde o arranjo de spins é completamente aleatório, podemos fazer $L'(\alpha) = 1/3$, e obtemos

$$\chi = C/(T - \theta) \quad (2.1.41)$$

expressão que é similar à lei de Curie-Weiss.

2.2 - Interações Hiperfina observadas através do efeito Mossbauer

2.2.1 - Interação Elétrica

Consideremos um núcleo atômico como uma distribuição estática de cargas de densidade $\rho_n(\vec{r})$, que se encontra numa região onde existe um campo elétrico, que será descrito através do potencial $V(\vec{r})$. A origem do sistema de coordenadas aqui utilizado coincide com o centro de simetria da distribuição de cargas.

A relação clássica para a energia de interação (E) entre a carga nuclear e o potencial é descrita por

$$E = \int \rho_n(\vec{r}) V(\vec{r}) d\tau \quad (2.2.1)$$

onde $d\tau$ é o elemento de volume, e a integração se faz por todo o espaço ocupado pela distribuição de cargas. Quando o campo elétrico associado ao potencial $V(\vec{r})$ varia pouco na região ocupada pela distribuição de cargas, podemos expandir $V(\vec{r})$ em uma série de Taylor em torno do ponto 0:

$$V(r) = V(0) + \sum_{\alpha} X_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial X_{\alpha}} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X_{\alpha} \partial X_{\beta}} \right)_0 X_{\alpha} X_{\beta} + \dots \quad (2.2.2)$$

onde X_{α} ($\alpha = 1, 2, 3$) são as coordenadas cartesianas x, y, z . Fazendo

$$V_{\alpha} = \left(\frac{\partial V}{\partial X_{\alpha}} \right)_0 \quad \text{e} \quad V_{\alpha, \beta} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X_{\alpha} \partial X_{\beta}} \right)_0, \quad (2.2.3)$$

podemos escrever:

$$E = V(0) \int \rho_n(\vec{r}) d\tau + \sum_{\alpha} V_{\alpha} \int \chi_{\alpha} \rho_n(\vec{r}) d\tau + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha, \beta} \int \chi_{\alpha} \chi_{\beta} \rho_n(\vec{r}) d\tau + \dots \quad (2.2.4)$$

Os termos da eq. 2.2.4 tem o seguinte significado:

- o 1º termo representa a interação eletrostática do núcleo (considerado como um ponto) com outras cargas elétricas do material. Ele contribui para a energia potencial do material como um todo, e por isto, não tem interesse no cálculo presente.

- o 2º termo representa o momento de dipolo elétrico do núcleo. Seu valor médio (a integral dos produtos $\chi_{\alpha} \rho$ através de toda a distribuição) é nulo, uma vez que a função $\rho(\vec{r})$ é par.

- o 3º termo é o momento de quadrupolo elétrico, e será tratado com detalhes a seguir.

Observemos ainda que os demais termos de ordem ímpar se anulam pelo mesmo motivo referido acima para o 2º termo, enquanto os pares representam contribuições pequenas demais para serem medidas por Efeito Mössbauer.

Consideremos agora o 3º termo da eq. 2.2.4: os termos $V_{\alpha\beta}$ formam um tensor (3x3). Podemos então escolher um sistema de coordenadas tal que todos os elementos fora da diagonal sejam nulos. Além disto, para melhor compreendermos o significado físico deste termo, podemos introduzir nesta equação a definição de momento de quadrupolo nuclear, cujo tensor, no sistema de eixos escolhidos acima, terá como elementos diagonais termos do tipo

$$Q_{\alpha\alpha} = \int \rho_n(\vec{r}) (3\chi_{\alpha}^2 - r^2) d\tau. \quad (2.2.5)$$

Para tanto, basta somarmos e subtrairmos ao 3º termo de 2.2.4 a expressão $1/3 \delta_{\alpha\beta} r^2 \rho_n(\vec{r})$. Assim, obtém-se:

$$E_2 = \frac{1}{6} \sum_{\alpha=1}^3 V_{\alpha\alpha} \int (3X_{\alpha}^2 - r^2) \rho_n(\vec{r}) d\tau + V_{\alpha\alpha} \int r^2 \rho_n(\vec{r}) d\tau. \quad (2.2.6)$$

Lembrando-se que o potencial elétrico sentido pelo núcleo é causado pelos elétrons, alguns dos quais penetram o núcleo, podemos escrever a eq. de Poisson

$$\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = -4\pi\rho_e = -4\pi e |\psi(0)|^2 \quad (2.2.6)$$

onde $e|\psi(0)|^2 = \rho_e$ é a densidade de carga eletrônica existente no núcleo em $r=0$.

Assim, podemos reescrever a eq. (2.2.6) como

$$E = \frac{2}{3} \pi e |\psi(0)|^2 \int r^2 \rho_n(\vec{r}) d\tau + \frac{1}{6} \sum_{\alpha=1}^3 V_{\alpha\alpha} \int (3X_{\alpha}^2 - r^2) \rho_n(\vec{r}) d\tau. \quad (2.2.8)$$

O 1º termo da eq. 2.2.8 é a Interação de Monopolo Elétrica, isto é, a interação coulombiana eletrostática entre o núcleo, que ocupa um certo volume no espaço, e os elétrons dentro da região nuclear. Ele causa uma alteração dos níveis de energia nucleares e dá origem ao Desvio Isomérico.

O 2º termo representa a Interação Quadrupolar Elétrica e provoca um desdobramento de níveis de energia degenerados e leva ao Desdobramento Quadrupolar Elétrico ΔE_Q .

2.2.2 - Desvio Isomérico

O desvio nos níveis nucleares referido acima será diferente, não só para dois núcleos que tenham a mesma carga, porém com distribui

ção diferente (no que se refere à penetração na região nuclear, descrita por $|\psi(0)|^2$), mas também para núcleos com cargas iguais e massas diferentes (isótopos), ou com cargas e massas iguais, porém com diferentes esta dos nucleares (isômeros).

Na Fig. 2.5 mostramos a situação típica de uma experiência Mössbauer, da qual participam um núcleo emissor (S) e um absorvedor (A).

Em geral, $E_S \neq E_A$; e o desvio isomérico é definido como

$$\delta = E_S - E_A \quad (2.2.9)$$

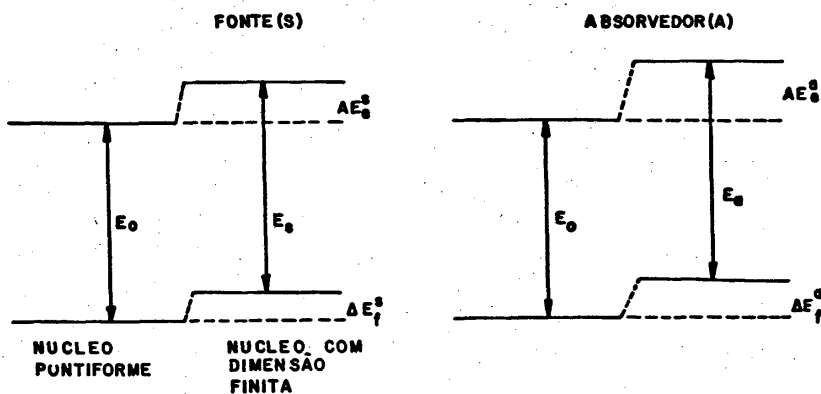


Fig. 2.5 - Deslocamento dos níveis nucleares devido ao desvio isomérico.

Retomando o 1º termo da eq. 2.2.8, observamos que

$$\int r^2 \rho_n(\vec{r}) d\tau \equiv \langle r^2 \rangle Ze, \quad (2.2.10)$$

onde $\langle r^2 \rangle$ é o valor médio esperado para o quadrado do raio e Ze a carga nuclear. Podemos escrever então para o desvio de um nível nuclear

$$\Delta E = \frac{2}{3} \pi Ze \langle r^2 \rangle |\psi(0)|^2. \quad (2.2.11)$$

Como o volume do núcleo (e portanto $\langle r^2 \rangle$) é diferente para cada estado de excitação nuclear, o valor de ΔE será diferente para cada estado, como mostrado na fig. 2.5. Assim, podemos escrever para o núcleo emissor a expressão

$$E_S = \Delta E_e - \Delta E_f = \frac{2}{3} \pi Ze^2 |\psi_S(0)|^2 |\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f| \quad (2.2.12)$$

e para o absorvedor, teremos:

$$E_A = \Delta E_e - \Delta E_f = \frac{2}{3} \pi Ze^2 |\psi_A(0)|^2 |\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f|. \quad (2.2.13)$$

Levando estas expressões em (2.2.9), teremos:

$$\delta = \frac{2}{3} \pi Ze^2 \left[|\psi_S(0)|^2 - |\psi_A(0)|^2 \right] |\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f|. \quad (2.2.14)$$

Observemos que, como o efeito Mössbauer ocorre entre isótopos (portanto, entre núcleos de mesmo Z e r) ele é uma medida direta da densidade de elétrons que têm probabilidade de passar uma parte do tempo dentro do núcleo. A menos que se considerem efeitos relativísticos, somente os elétrons s , cujo momento angular é nulo, possuem esta propriedade.

Se considerarmos o núcleo como uma esfera de raio R e densidade de carga constante ($\rho_n = \frac{3}{4} \frac{Ze}{\pi R^3}$), teremos, da eq. 2.2.10

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Ze} \int r^2 \rho_n(\vec{r}) d\tau = \frac{3}{4\pi R^3} \int r^2 d\tau. \quad (2.2.15)$$

Substituindo $d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ em coordenadas esféricas, virá:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{4\pi R^3} \int_0^R r^4 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{3}{5} R^2 \quad (2.2.16)$$

Levando este resultado na eq. 2.2.14, obtemos:

$$\delta = \frac{2}{5} \pi Ze^2 \left[|\psi_S(0)|^2 - |\psi_A(0)|^2 \right] \left[R_e^2 - R_f^2 \right]. \quad (2.2.17)$$

Tomando agora $R_e - R_f = \Delta R$ e $R_e + R_f = 2R$ (devido à pequena diferença entre eles), teremos finalmente:

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Ze^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) R^2 \left[|\psi_S(0)|^2 - |\psi_A(0)|^2 \right]. \quad (2.2.18)$$

A velocidade Doppler correspondente, que é necessária para restaurar a ressonância entre a fonte e o absorvedor é dada por

$$V_D = \left(\frac{4\pi C}{5E_\gamma} \right) Ze^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \left[|\psi_S(0)|^2 - |\psi_A(0)|^2 \right]. \quad (2.2.19)$$

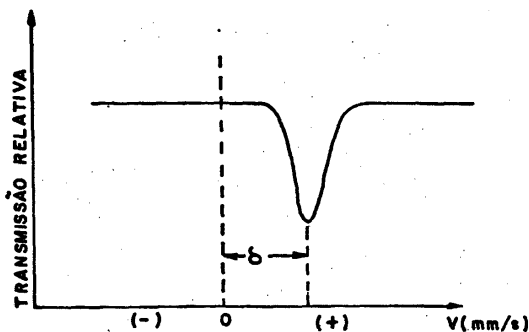


Fig. 2.6 - Efeito do desvio isomérico em uma linha Mössbauer.

Na Fig. 2.6. é mostrado como se observa o desvio isomérico em uma linha de absorção Mössbauer.

2.2.3 - Interação Quadrupolar Elétrica - Desdobramento Quadrupolar

Ao tratarmos a interação de monopolo elétrico e o desvio isomérico, consideramos a distribuição de carga nuclear como esfericamente simétrica. Neste caso, o momento de quadrupolo nuclear é nulo e o 2º termo da eq. (2.2.8) desaparece. Ele será nulo também se as cargas fora do núcleo (elétrons do próprio átomo e cargas na rede) são arranjadas em simetria cúbica. Portanto, a interação quadrupolar só ocorre quando existe um momento de quadrupolo nuclear e, simultaneamente um gradiente de campo elétrico atuando sobre o núcleo.

Consideremos então o 2º termo da eq. (2.2.8) que chamaremos E_Q :

$$E_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha=1}^3 V_{\alpha\alpha} \left\{ (3X_{\alpha} X_{\beta} - \delta_{\alpha\beta} r^2) \rho_n(\vec{r}) \right\} d\tau \quad (2.2.19)$$

onde I : spin nuclear;

$m = I, I-1, \dots, -I$ é o spin nuclear magnético;

$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ é chamado parâmetro de assimetria do gradiente de campo elétrico e

Q : momento de quadrupolo nuclear.

A interação entre o momento de quadrupolo elétrico e o gradiente de campo elétrico, eV_{zz} , provoca o desdobramento de um nível com $I > 1/2$ em $(2I + 1)$ níveis de energia degenerados. Em (6), mostra-se que, para $I = 0, 1/2$, o momento de quadrupolo nuclear é nulo. Os sub-níveis são caracterizados pelos $|m_I|$, mas são indistinguíveis pelo sinal de m devido à segunda potência de m em (2.2.23). Tal degenerescência pode ser removida por perturbação magnética (p. ex., aplicando-se um campo magnético externo).

Como um exemplo de desdobramento quadrupolar, consideremos um núcleo de ^{57}Fe cujo estado excitado possui $I = 3/2$ e o fundamental, $I = 1/2$. Este último não se desdobra, devido ao valor $I = 1/2$. O nível com $I = 3/2$ desdobra-se em dois sub-níveis duplamente degenerados: $|3/2, +3/2\rangle$ e $|3/2, +1/2\rangle$. Considerando um caso onde $\eta = 0$ (tensor de gradiente de campo elétrico axialmente simétrico) podemos, utilizando a eq. (2.2.23), calcular o desvio de cada nível:

$$E(+3/2) = 3eQV_{zz}/12 \quad \text{para} \quad I = 3/2, \quad m = +3/2 \quad (2.2.24)$$

$$E(+1/2) = -3eQV_{zz}/12 \quad \text{para} \quad I = 3/2, \quad m = +1/2.$$

Observemos que os módulos das perturbações calculadas são iguais para ambos os sub-níveis. Isto deixa o baricentro do nível excitado inalterado.

Se considerarmos aqui o potencial produzido por cargas que se encontram fora da distribuição $\rho_n(\vec{r})$, podemos usar a equação de Laplace:

$$\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 0 \quad (2.2.20)$$

Para obtermos a expressão quântica para a interação quadrupolar, substituímos a densidade clássica $\rho_n(\vec{r})$ pelo operador quântico correspondente:

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow \bar{\rho}(\vec{r}) = \sum_p e_p \delta(\vec{r} - \vec{r}_p) \quad , \quad (2.2.21)$$

onde a soma prevalece sobre todos os prótons e neutrons e

$$e_p = \begin{cases} e & \text{para prótons} \\ 0 & \text{para neutrons} \end{cases}$$

Obtemos

$$\bar{H}_Q = \frac{e}{6} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} \sum_p (3X_{\alpha} X_{\beta} - \delta_{\alpha\beta} r_p^2) \quad (2.2.22)$$

Através de um tratamento adequado (6) pode ser mostrado que os auto valores deste operador são dados por

$$E_Q = \frac{eQ V_{ZZ}}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.2.23)$$

A diferença ΔE_Q entre os dois sub-níveis será:

$$\Delta E_Q = E_Q(+3/2) - E_Q(+1/2) = eQV_{ZZ}/2 \quad (2.2.25)$$

Na Fig. 2.7, mostramos os níveis perturbados e o correspondente espectro Mossbauer obtido.

A distância ΔE_Q , chamada desdobramento quadrupolar, é um parâmetro importante no Efeito Mossbauer, que permite estudar propriedades de ligação e problemas de estrutura eletrônica e molecular de materiais.

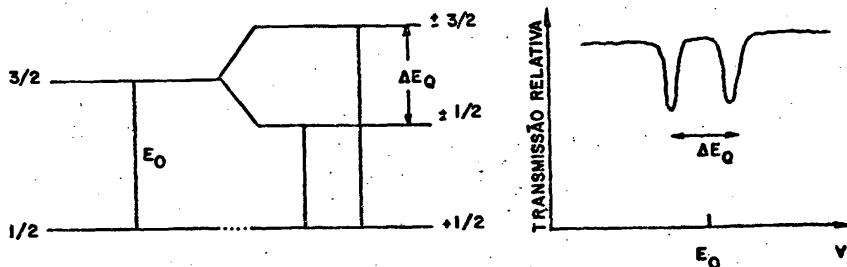


Fig. 2.7 - Desdobramento quadrupolar do nível excitado do ^{57}Fe e o correspondente espectro Mossbauer.

2.2.4 - Interação Magnética Hiperfina

Um núcleo atômico em um estado de energia E e spin $I > 0$ possui um momento de dipolo magnético que pode interagir com um campo magnético H atuando no núcleo. Esta interação é chamada Interação de Dipolo Magnético ou Efeito Zeeman Nuclear, e é descrita pela hamiltoniana:

grama da direita (Fig. 2.8) mostra o último caso, para $H \neq 0$, $V_{ZZ} > 0$. Observe-se que, quando $V_{ZZ} < 0$, as alterações causadas pelo desdobramento quadrupolar (E_Q) nos sub-níveis do estado excitado têm sentido oposto. Tal fato permite determinar o sinal da constante de acoplamento quadrupolar e daí, o sinal de V_{ZZ} , importante no estudo da estrutura molecular e eletrônica.

Em geral o eixo de V_{ZZ} forma um ângulo β com o eixo do campo magnético. Considerando $E_Q \ll E_M$ e o tensor de gradiente de campo elétrico axialmente simétrico, usando teoria de perturbação em 1ª ordem, para os auto-valores da energia: [6]

$$E_{MQ}(I, m_I) = -g_N \beta_N H m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \frac{eQV_{ZZ}}{8} (3 \cos^2 \beta - 1). \quad (2.2.28)$$

O caso mais geral, onde $E_M \approx E_Q$ pode ser tratado usando-se programas especiais de computador. [6].

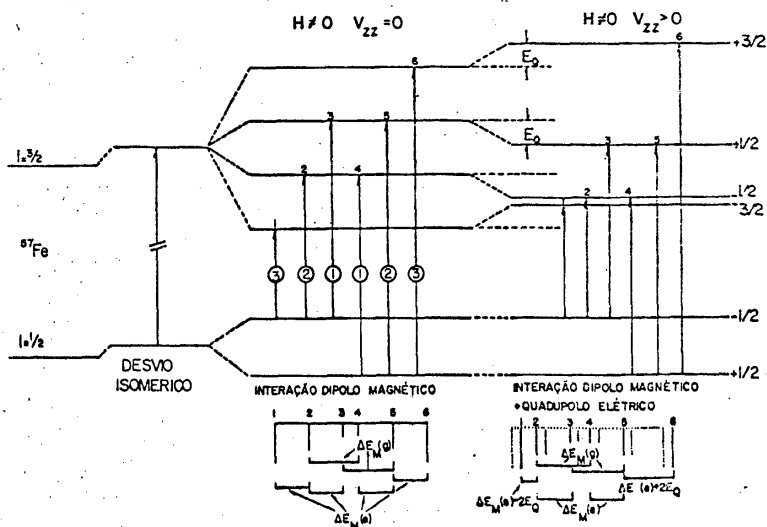


Fig. 2.8 - Níveis de energia para interação de dipolo magnético e quadrupolo elétrico combinadas.

REFERÊNCIAS

01. KRAMERS, H.A. Physica, 1: 182, 1934
02. ANDERSON, P.W. Phys. Rev., 79: 350, 1950
03. VAN VLECK, J.H. J. Chem. Phys., 9: 85, 1941
04. NÉEL, L. Ann. Physique, 123: 137, 1948
05. ANDERSON, P.W. Phys. Rev., 79, 705, 1950
06. GÜTLICH, P.; LINK, R.; TRAUTWEIN, A. "Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry". Berlin, Springer-Verlag, 1978

CAPÍTULO III

MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 - Preparação de Amostras

Foram preparadas 15 amostras de ligas do sistema $(Zr_x Ti_{1-x}) Fe_2$, com os seguintes valores de x: 0,00 - 0,05 - 0,10 - 0,20 - 0,30 - 0,40 - 0,50 - 0,55 - 0,60 - 0,70 - 0,80 - 0,85 - 0,90 - 1,00. Os materiais utilizados foram:

Ti (99,9) e Zr(99,5), adquiridos da firma Koch-Light Laboratories Ltd;

Fe (99,998) adquirido da firma Werner Zinsser.

A fusão dos materiais foi feita em um forno a arco previamente evacuado, com eletrodo permanente de tungstênio, em atmosfera de argônio. Após cada fusão as amostras eram viradas e novamente fundidas. Este processo foi repetido duas vezes. O controle da massa após a fusão mostrou que em nenhum caso a perda foi superior a 0,5%. Nenhum sinal visível de oxidação foi observado nas amostras, que foram também submetidas à limpeza química em uma solução de $HCl + HNO_3 + H_2O$ na proporção volumétrica de 1:5:5, afim de remover possíveis contaminações na superfície.

Nenhum tratamento térmico foi realizado nas amostras.

Como os compostos de Laves são normalmente quebradiços, é impossível preparar lâminas para espectroscopia Mössbauer com a espessura conveniente, que, para o alto percentual de Fe contido, deveria ser da ordem de $100\mu m$. Assim elas foram quebradas e moídas em um gral de ágata, com o controle da granulometria feito com uma peneira de 250 Mesh.

Prepararam-se então os absorvedores ⁵⁷Mössbauer tomando-se u ma quantidade de material correspondente a 10 mg/cm^2 de Fe natural. O ma terial foi misturado com adesivo especial para baixas temperaturas, adqui rido da firma Oxford Instruments, de modo a formar uma pastilha homogênea.

Lâminas para difratometria de Raios-X foram preparadas es palhando-se o p° , homogeneamente, sobre lâminas de vidro próprias.

3.2 - Técnicas Utilizadas

Neste trabalho, usaram-se essencialmente as técnicas de es pectroscopia ⁵⁷Mössbauer e de difratometria de Raios-X.

A espectroscopia ⁵⁷Mössbauer foi feita utilizando-se equipa mento convencional. Para as medidas a baixa temperatura, realizados no la boratório do Departamento de Física Aplicada da Universidade de Duisburg, RFA, foi utilizado um criostato da Oxford Instruments.

Para a difratometria de Raios-X, utilizou-se um equipamento convencional fabricado pela firma japonesa Rigaku Denki Ltd.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1. Difractometria de Raios-X

Com o objetivo de verificar a presença das fases TiFe_2 e ZrFe_2 no sistema $(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{Fe}_2$, e de calcular os parâmetros de rede do sistema pseudo-binário, foram obtidos difratogramas das 15 amostras preparadas.

Para a análise dos difratogramas, tomamos como referência os trabalhos de Rhines e Gould [1] para o ZrFe_2 e de Speich [2] para o TiFe_2 , os quais indicam os seguintes parâmetros de rede:

ZrFe_2 (cúbico) $a = 7,070 \text{ \AA}$

TiFe_2 (hexagonal) $a = 4,785 \text{ \AA}$, $c = 7,799 \text{ \AA}$

$$c/a = 1,630$$

Nossos resultados, mostrados na Fig. 4.1, mostram boa concordância com estes parâmetros.

Da análise dos difratogramas, pode-se concluir que existem três regiões distintas no sistema pseudo-binário:

para $0,00 < x < 0,45$ temos a presença da fase $\text{Ti}(\text{Zr})\text{Fe}_2$, com a estrutura do TiFe_2 ;

para $0,45 \leq x < 0,85$ temos a presença das fases $\text{Ti}(\text{Zr})\text{Fe}_2$ com a estrutura TiFe_2 e $\text{Zr}(\text{Ti})\text{Fe}_2$ com a estrutura do ZrFe_2 ;

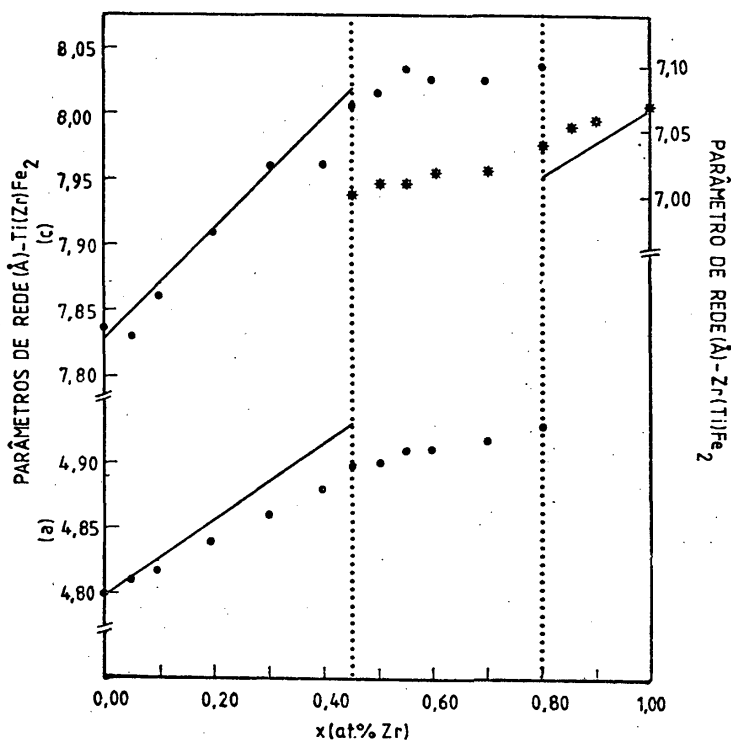


Fig. 4.1 - Parâmetros de rede para as fases $\text{Ti}(\text{Zr})\text{Fe}_2$ e $\text{Zr}(\text{Ti})\text{Fe}_2$ em função da concentração de Zr. As linhas contínuas correspondem ao que seria esperado pela lei de Vegard.

para $0,85 \leq x < 1,00$ temos a fase $Zr(Ti)Fe_2$ com a estrutura do $ZrFe_2$.

Como esperado, a substituição de Ti por Zr, cujo raio atômico é maior (respectivamente 3,228 e 3,542 Å), provoca um acentuado aumento dos parâmetros c e a da estrutura hexagonal do $TiFe_2$, na região $0,00 < x < 0,45$. Entretanto, estes parâmetros mantêm-se praticamente constantes na região $0,45 \leq x < 0,85$, sugerindo que nesta região, a rede cristalina do $TiFe_2$ está saturada com Zr. Assim, parece-nos razoável concluir que a solubilidade máxima do Zr na fase $TiFe_2$ pode atingir cerca de 41 a 44% dos átomos de Ti. A partir deste percentual de substituição do Ti por Zr, o Zr em excesso passa a formar a fase $ZrFe_2$.

Através de um raciocínio análogo, devemos esperar que, ao substituirmos Zr por Ti na fase $ZrFe_2$, ocorra uma diminuição no parâmetro de rede desta fase, o que realmente é confirmado pela análise dos resultados obtidos. Observa-se também que o parâmetro de rede diminui mais rapidamente na região da fase $Zr(Ti)Fe_2$, tendendo para um valor constante na região de duas fases. Este efeito pode ser explicado admitindo-se que a solubilidade máxima do Ti no $ZrFe_2$ deva estar em torno de 20%, o que leva a crer que a fase formada na região $0,45 \leq x < 0,85$ esteja saturada com Ti. Assim, podemos concluir que, nesta região, tem-se as duas fases saturadas com o elemento substitucional e, nesta condição, são mais estáveis que as fases puras.

Com o objetivo de verificar se a expansão ou contração da rede cristalina resulta apenas das diferenças de raios atômicos do Zr e do Ti, mostramos na Fig. 4.1, por meio de uma linha contínua, o que seria esperado pela lei de Vegard, admitindo-se uma dependência linear do parâmetro de rede com a concentração x . Nota-se que há uma razoável concordância com a variação dos parâmetros c e a para a fase $Ti(Zr)Fe_2$, mostrando que a expansão da célula unitária só é devida à diferença de raios atômicos. Além disso, observa-se o fato notável da célula unitária se expandir de maneira uniforme, mantendo constante a razão c/a e muito próxima do seu valor ideal, igual a $\sqrt{8/3}$.

Para a fase cúbica do $Zr(Ti)Fe_2$ contudo, observa-se que o parâmetro de rede diminui mais lentamente do que seria esperado. Este fato talvez esteja ligado à menor solubilidade do Ti na fase $ZrFe_2$.

4.2. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para amostras do sistema $Zr_xTi_{1-x}Fe_2$ são mostrados nas Figs. 4.2 e 4.3; na Fig. 4.4, mostramos os espectros a 77 K e na Fig. 4.5 a 4,2 K.

Da observação dos espectros a 77 K (Fig. 4.4) podemos ver claramente a existência de 3 regiões distintas: uma, representada pelos seis espectros superiores, que sugerem a superposição de um dubleto e um sexteto e podem ser atribuídos à fase $Ti(Zr)Fe_2$; a segunda, formada pelos cinco espectros seguintes, onde, além das linhas já referidas, aparecem também linhas de um ou mais campos hiperfinos maiores, que atribuiremos à fase $Zr(Ti)Fe_2$; e a terceira, formada pelos dois últimos espectros onde não se observam mais vestígios das linhas existentes na primeira região.

Os espectros à temperatura ambiente (Figs. 4.2 e 4.3, apresentadas separadamente devido a diferentes velocidades usadas na obtenção destes espectros), para valores de $x > 0,45$, mostram-se semelhantes àqueles obtidos a 77 K. Entretanto, os espectros para $x = 0,20$ e $x = 0,40$ sugerem a superposição de um dubleto central a um conjunto de linhas que, a primeira vista, poderia ser atribuído a um ou mais dubletos. Mas uma observação mais atenta dos espectros destas amostras a 77 K mostra que o sexteto, que a esta temperatura já está resolvido, tem as linhas mais externas 1 e 2 mais próximas que as linhas 5 e 6. Esta maior superposição das linhas 1 e 2 poderia então justificar o fato de que, à temperatura ambiente, a contribuição da linha esquerda do dubleto central seja maior. Poderíamos então supor que este conjunto de linhas poderia ser atribuído a um campo hiperfino, porém próximo a uma transição para a fase paramagnética.

Outra hipótese possível, uma vez que estamos introduzindo átomos estranhos na estrutura, seria a de que estes átomos, ao se distribuírem aleatoriamente na rede hospedeira, formem aglomerados nas vizinhanças dos átomos de Fe, perturbando-os de maneira a dar origem a campos hiperfinos ligeiramente diferentes. Tais situações, na espectroscopia Mössbauer, sempre dão origem a linhas experimentais alargadas em virtude da superposição de várias linhas de ressonância pouco resolvidas e

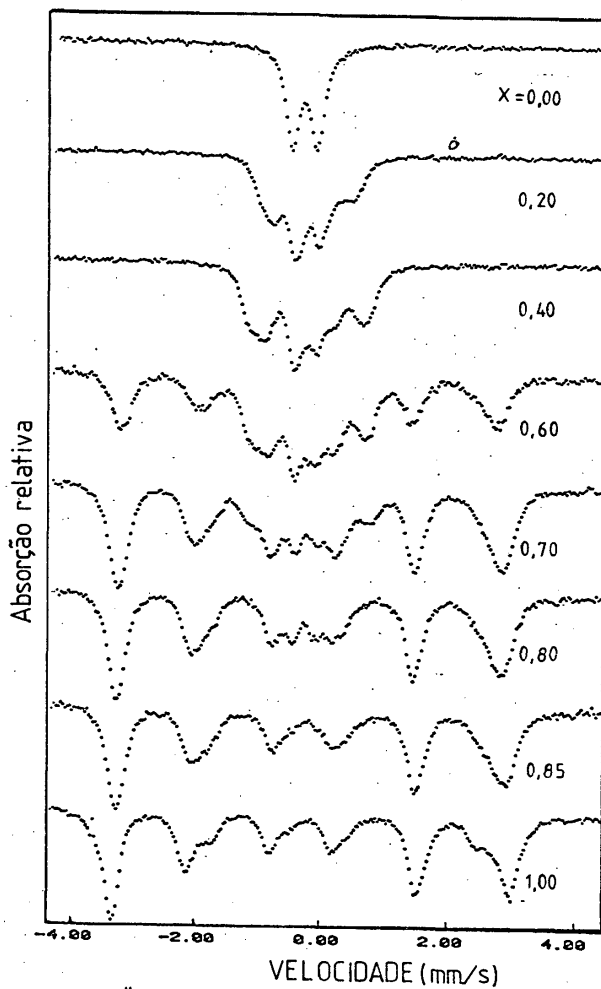


Fig. 4.2 - Espectros Mössbauer para amostras do sistema $Zr_xTi_{1-x}Fe_2$ a temperatura ambiente.

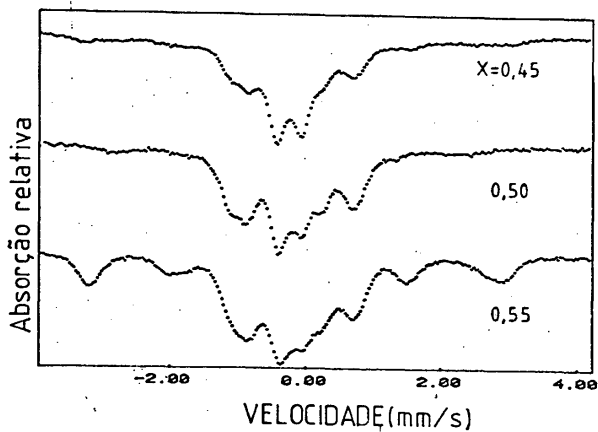


Fig. 4.3 - Espectros Mössbauer de amostras do sistema $Zr_xTi_{1-x}Fe_2$ a temperatura ambiente.

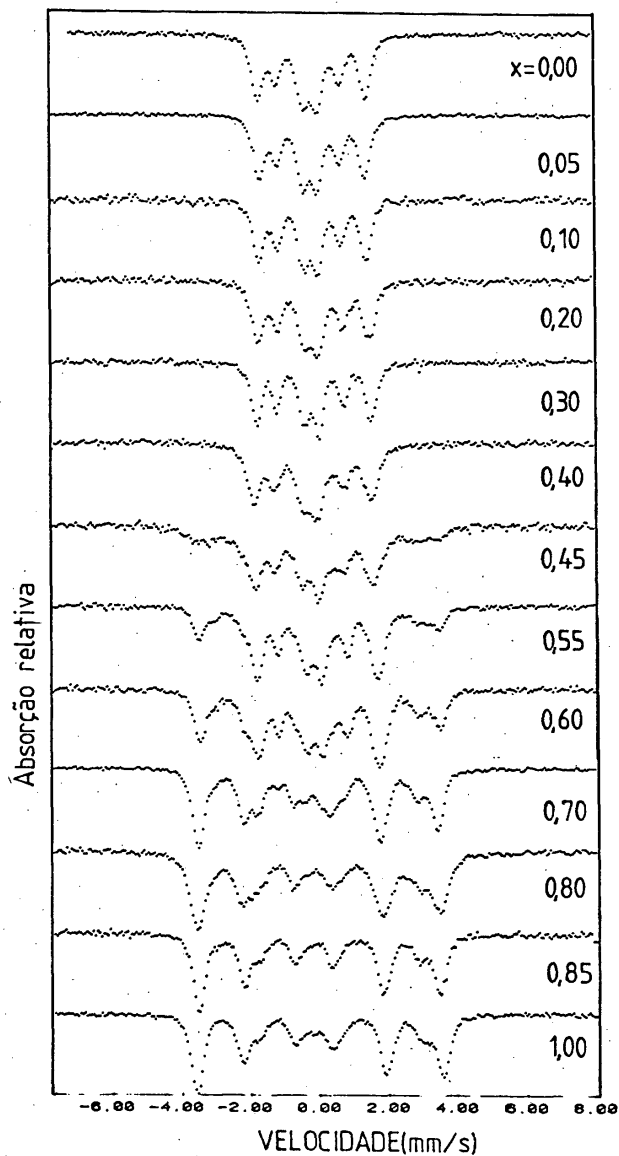


Fig. 4.4 - Espectros Mossbauer para amostras do sistema $Zr_xTi_{1-x}Fe_2$ a 77K.

com um aspecto diferente de uma linha normal, como aquelas vistas no espectro do TiFe_2 (Fig. 4.2, $x = 0$). Estas hipóteses serão consideradas nos capítulos seguintes, os quais serão dedicados a cada uma das regiões descritas no presente capítulo.

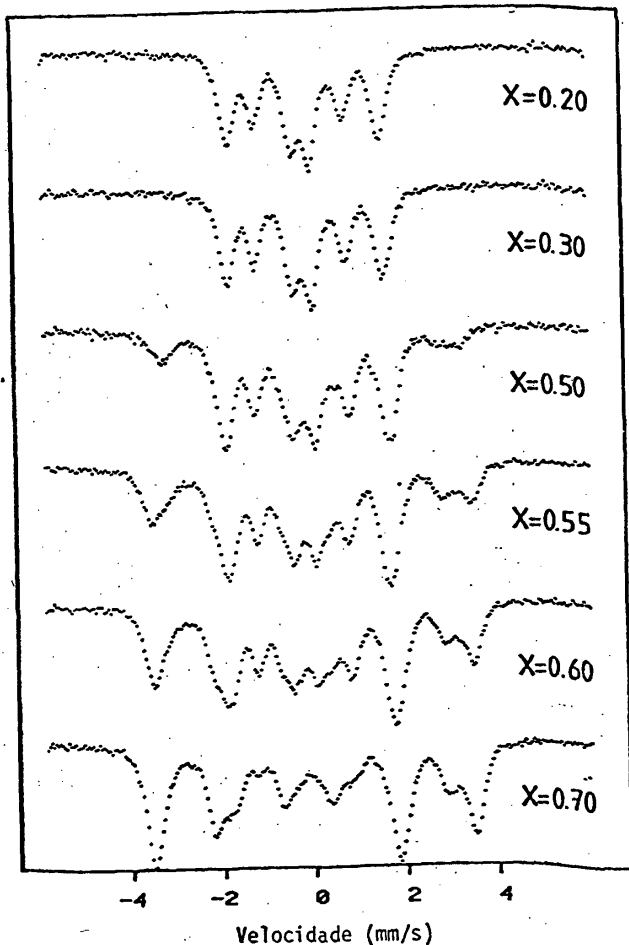


Fig. 4.5 - Espectros Mossbauer de amostras do sistema $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_2$ a 4,2K.

REFERÊNCIAS

01. RHINES, F.N. & GHOULD, R.W. Adv. X-Ray Analysis, 6:62, 1963
02. SEICH, G.R. Trans. AIME, 224:850, 1962

A FASE $Ti(Zr)Fe_2$ 5.1. $TiFe_2$

O espectro Mössbauer para o $TiFe_2$ a temperatura ambiente (Fig. 5.1) apresenta um dublete, típico de um estado paramagnético.

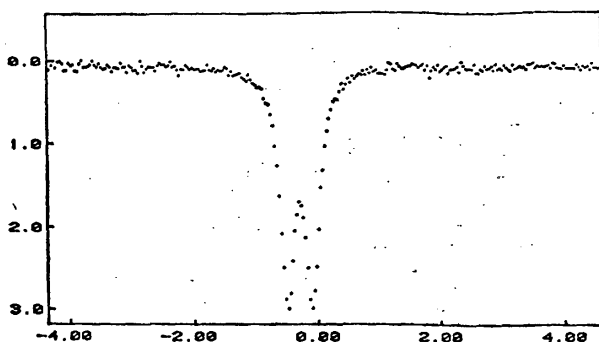


Fig. 5.1 - Espectro Mössbauer do $TiFe_2$ a temperatura ambiente

Conforme já descrevemos anteriormente (Sec. 1.2.1) o modelo proposto por Wertheim et alii [1] supõe que os átomos de Fe na estrutura deste composto ocupam vértices de tetraedros, sendo possível distinguir dois sítios, denominados 2a e 6h. Como mostrado por Galvão da Silva et alii [2] e comentado no capítulo 8, os átomos de Fe que ocupam os sítios 6h acoplam-se ferromagneticamente, com a direção de magnetização ao longo do eixo c, sendo antiferromagnética a interação entre subredes 6h. Por outro lado, o eixo principal do gradiente de campo elétrico para ca-

da sítio 6h ou 2a, está ao longo do eixo que passa pelo centro do tetraedro formado por estes sítios, fazendo um ângulo de 0° com o eixo magnético no caso do sítio 2a e um ângulo de 70° no caso dos sítios 6h. Além disso, o Fe no sítio 2a não possui momento magnético [1], estando os átomos nestes sítios no estado paramagnético, mesmo a baixas temperaturas. Sendo a temperatura de Néel do TiFe_2 , $T_N = 275 \text{ K}$ [1], o espectro obtido a temperatura ambiente corresponde ao esperado. Observando a estrutura do TiFe_2 (Fig. 1.7), podemos verificar que para cada sítio 2a existem três sítios 6h. Ainda como decorrência da estrutura cristalina, na fase paramagnética ambos os sítios possuem o mesmo valor para o desvio isomérico e desdobramento quadrupolar, o que torna impossível distingui-los. Esta distinção, entretanto, pode ser feita nos espectros obtidos abaixo da temperatura de Néel. Portanto, o espectro da Fig. 5.1 foi ajustado com apenas um duplete. Na Tab. 5.1 mostramos os parâmetros obtidos deste ajuste, comparados com outros existentes na literatura.

Desvio isomérico mm/s	Desdobramento Quadrupolar mm/s	Largura mm/s	Referência
$-0.286 \pm 0,005$	$0,404 \pm 0,005$	0,290	1
$-0.280 \pm 0,005$	$0,394 \pm 0,006$	$0,259 \pm 0,005$	3
$-0.29 \pm 0,00$	$0,40 \pm 0,00$	$0,27 \pm 0,00$	este trabalho

Tab. 5.1 - Parâmetros Mossbauer para o TiFe_2 a temperatura ambiente.

5.2. A Fase $\text{Ti}(\text{Zr})\text{Fe}_2$

Esta fase está presente em todas as amostras com concentração $0,00 < x \leq 0,80$. Baseados na análise feita para o TiFe_2 segundo o modelo proposto por Wertheim et alii [1,4], atribuímos o duplete cen-

tral aos átomos de Fe no sítio 2a. Para os átomos que ocupam os sítios 6h, foram analisadas três hipóteses:

a) a substituição de átomos de Ti por átomos de Zr provocaria o aparecimento de uma distribuição discreta de campos hiperfinos devida à ocupação aleatória dos sítios antes ocupados pelos átomos de Ti. Isto daria origem a uma distribuição do tipo binomial para as intensidades das linhas correspondentes aos diversos campos, como proposto por Fujita [5];

b) esta mesma substituição provocaria a elevação da temperatura de Néel para valores pouco acima de 275 K, que é a temperatura de transição para a fase TiFe_2 . Assim, nos espectros a temperatura ambiente, a parte correspondente ao sítio 6h seria um sexteto próximo ao colapso provocado pela transição para a fase paramagnética;

c) ambas as hipóteses anteriores seriam verdadeiras.

Para verificar a primeira hipótese foram obtidos ajustes de todos os espectros desta região com o modelo de distribuição binomial (Apêndice A), tanto para os espectros a temperatura ambiente quanto para alguns medidos a 4,2 K. Como um exemplo dos resultados obtidos, as Figs. 5.2 e 5.3 mostram estes ajustes para a amostra com $x = 0,20$ at.% Zr, comparados com os ajustes obtidos utilizando-se um modelo com apenas um sexteto para o ferro no sítio 6h. Deve ser lembrado que o programa utilizado para o ajuste dos espectros é apropriado para casos onde a energia de interação quadrupolar é suficientemente pequena em relação à de dipolo magnético. Nos nossos espectros a temperatura ambiente, parece estarmos um pouco além do limite desta relação [6]. Esta consideração pode explicar o ajuste pouco satisfatório mostrado na Fig. 5.2a, onde se utilizou apenas um sexteto para o sítio 6h. Uma vizível melhora é obtida no ajuste com 4 sextetos para este sítio (Fig. 5.2b). Entretanto, idêntico método aplicado ao espectro da mesma amostra a 4,2 K não apresenta diferenças marcantes entre os dois ajustes, a não ser quanto à largura das linhas. Tal fato se repetiu sistematicamente em todas as análises de espectros das amostras desta região e não permitiu uma conclusão definitiva sobre a validade desta hipótese, uma vez que existem diversos outros fatores, além da distribuição de campos, que poderiam ter causado o alar

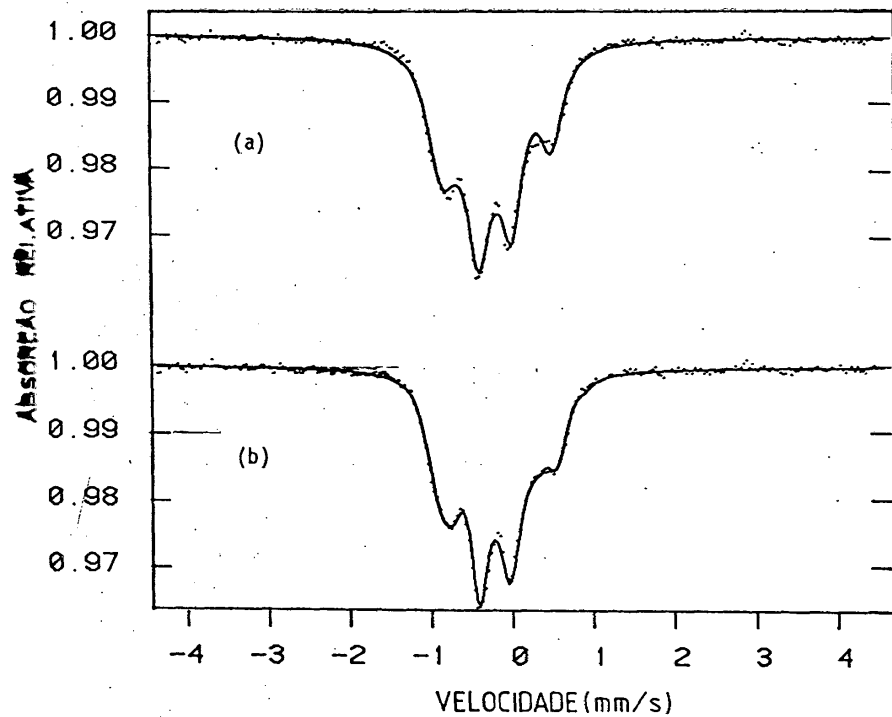


Fig. 5.2 - Espectros Mossbauer da amostra $(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{Fe}_2$ à temperatura ambiente, ajustados (a) com um dubleto mais um sexteto e (b) com distribuição binomial.

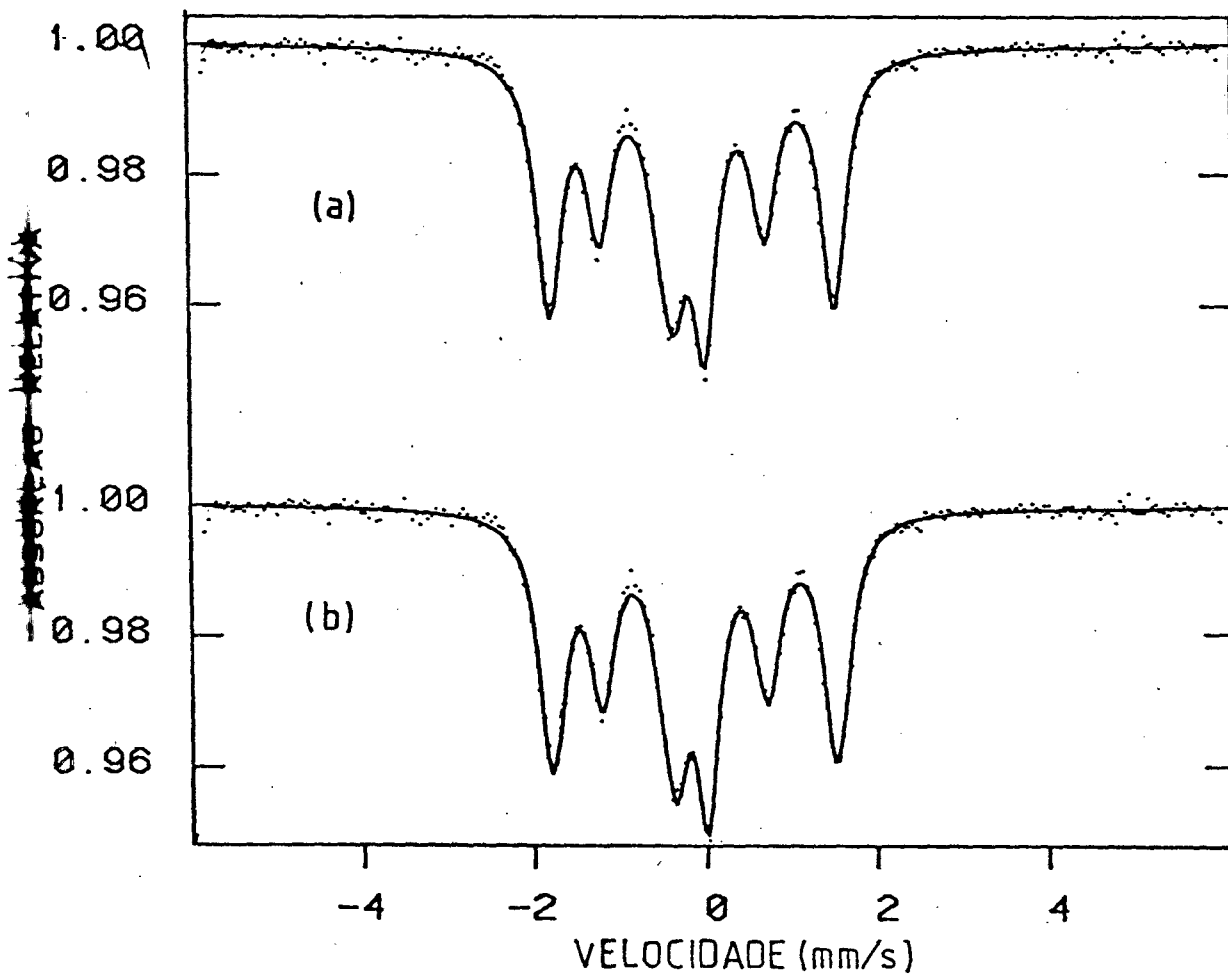


Fig. 5.3 - Espectros Mössbauer da amostra $(\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80})\text{Fe}_2$ a 4,2K ajustados (a) com um dubleto mais um sexteto e (b) com distribuição binomial.

gamento das linhas. Voltaremos a abordar este ponto mais adiante.

Para verificar a segunda hipótese, foram obtidos espectros das amostras com $0,05 < x < 0,80$ a diferentes temperaturas acima da temperatura de transição para o TiFe_2 ($= 275 \text{ K}$), com intervalos de 2K .

Os espectros obtidos foram todos ajustados com um dubleto, mesmo quando estes ainda mostravam claramente a presença do sexteto correspondente aos átomos do sítio 6h. Este procedimento teve como objetivo evidenciar o fato de que o espectro experimental ainda não correspondia a um simples dubleto. Mesmo nos casos em que, visualmente, o espectro parecia ser apenas um dubleto, o valor demasiadamente grande da largura (em comparação com o espectro de calibração e com espectros da própria amostra a temperaturas maiores), obtido no ajuste mostrava que a transição ainda não ocorrera. Assim, o critério adotado para a determinação da temperatura de transição foi a obtenção de dois espectros com largura e absorção iguais (dentro da faixa de tolerância dos erros experimentais), tomando-se como temperatura de transição a média das temperaturas destes dois espectros.

Como um exemplo dos resultados obtidos, mostramos nas Figs. 5.4 e 5.5 os espectros obtidos para $x = 0,20$ e $x = 0,60$.

Obtivemos desta maneira a dependência da temperatura de transição do $\text{Ti}(\text{Zr})\text{Fe}_2$ com a concentração de Zr. Estes resultados são mostrados na Fig. 5.6 e Tab. 5.2. Eles indicam claramente que a temperatura de transição aumenta com a concentração de Zr até $x = 0,40$; a partir desta concentração ela se mantém praticamente constante.

Admitindo a segunda hipótese como correta, tomamos como modelo para o ajuste do $\text{Ti}(\text{Zr})\text{Fe}_2$ o modelo de Wertheim et alii [1], isto é, um dubleto para o sítio 2a e um sexteto para o sítio 6h.

Analisaremos a seguir, separadamente, os parâmetros Mössbauer para cada sítio do $\text{Ti}(\text{Zr})\text{Fe}_2$.

Sítio 2a

Desvio Isomérico - Conforme já discutimos no Cap. 2, a expressão para o desvio isomérico pode ser escrita, de acordo com a eq. (2.2.18) como:

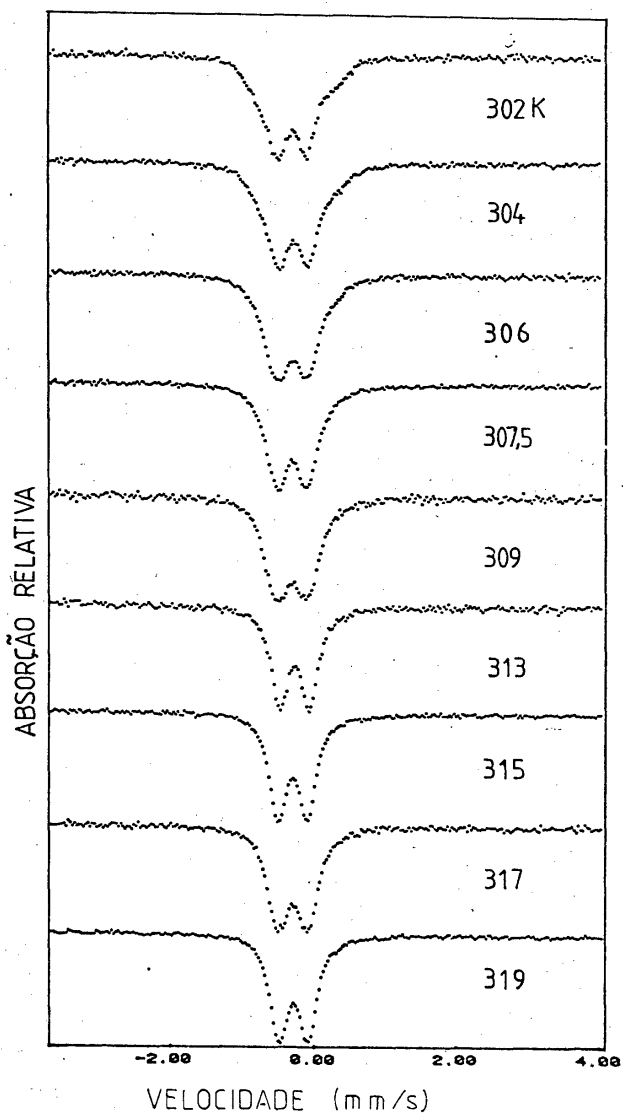


Fig. 5.4 - Espectros Mössbauer da amostra $Zr_{0,20}Ti_{0,80}Fe_2$ em diversas temperaturas.

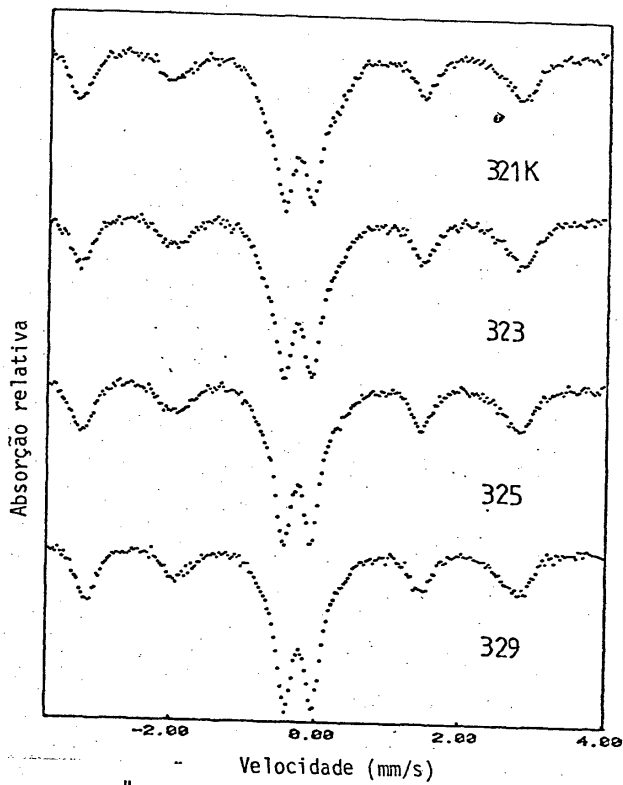


Fig. 5.5 - Espectros Mössbauer da amostra $Zr_{0,60}Ti_{0,40}Fe_2$ em diversas temperaturas.

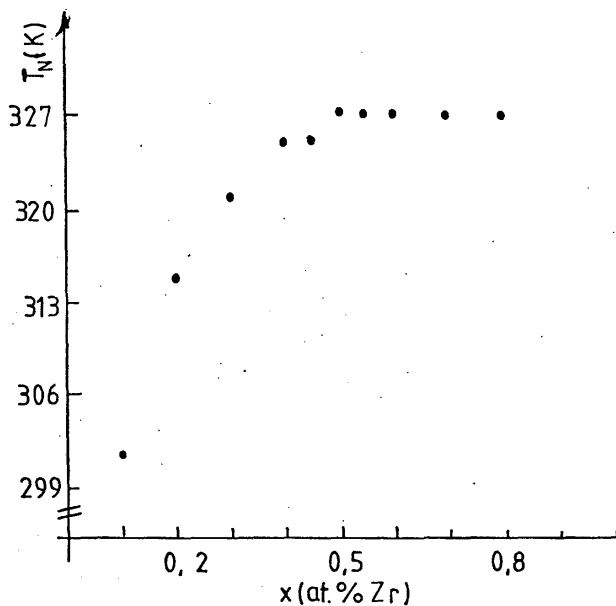


Fig. 5.6 - Temperatura de N el da fase $Ti(Zr)Fe_2$ no sistema $Zr_xTi_{1-x}Fe_2$ em fun o da concentra o de Zr.

X	T _N (K)
0,10	302
0,20	315
0,30	321
0,40	325
0,45	325
0,50	327
0,55	327
0,60	327
0,70	327

Tab. 5.2 - Temperatura de N el da fase $Ti(Zr)Fe_2$ no sistema $Zr_xTi_{1-x}Fe_2$ em fun o da concentra o de Zr.

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 \left[|\Psi(o)|_A^2 - |\Psi(o)|_S^2 \right]$$

O termo que nos interessa nesta expressão é a densidade de elétrons (s) na posição do núcleo absorvedor, isto é, $|\Psi(o)|_A^2$, uma vez que os outros termos desta equação permanecem constantes em uma experiência Mössbauer. Assim, o desvio isomérico é uma função linear da densidade de carga devida aos elétrons s no núcleo absorvedor.

O termo $\Delta R/R$ pode ser positivo ou negativo. Para $\Delta R/R$ positivo, um desvio isomérico positivo indica um aumento na densidade eletrônica no núcleo quando se vai da fonte ao absorvedor, enquanto para $\Delta R/R$ negativo, um desvio isomérico positivo implica em um decréscimo da densidade de carga eletrônica no núcleo absorvedor.

Para o isótopo ^{57}Fe , sabemos que $\Delta R/R$ é negativo. Assim, um desvio isomérico negativo para o Tife_2 indica que o núcleo de Fe neste composto tem uma densidade eletrônica maior que no núcleo da fonte.

Quando substituímos Ti por Zr nesta fase, devemos esperar um aumento do valor relativo do desvio isomérico (ou, por ser ele negativo, uma diminuição do seu valor absoluto). Isto deve resultar do fato de que, sendo o Zr isoeletrônico com o Ti, mas de número atômico maior, tem os seus níveis de energia eletrônica mais altos que os do Ti, resultando daí uma menor transferência de carga eletrônica para o Fe e portanto uma menor densidade de elétrons s no núcleo deste átomo. Um resultado, tal como este, foi observado claramente para a variação do desvio isomérico para ligas na fase cúbica $\beta\text{-Ti(Fe)-Zr}$ [7].

Outra possibilidade de alteração do valor do desvio isomérico seria através da blindagem dos elétrons s pelos elétrons p, d e f, que se verifica quando um aumento na densidade destes elétrons na banda de valência causa uma expansão da nuvem de elétrons s, diminuindo portanto $|\Psi(o)|^2$.

Os valores do desvio isomérico para a fase Ti(Zr)Fe_2 a temperatura ambiente e 77 K (Fig. 5.7) indicam claramente um aumento do desvio isomérico; as flutuações nos valores, principalmente a temperatura ambiente, devem-se às dificuldades de ajuste relatadas no início deste capítulo. Para os espectros a 4,2 K (Fig. 5.7), o desvio isomérico mostra-se constante, o que é surpreendente. Entretanto, sendo o desvio iso-

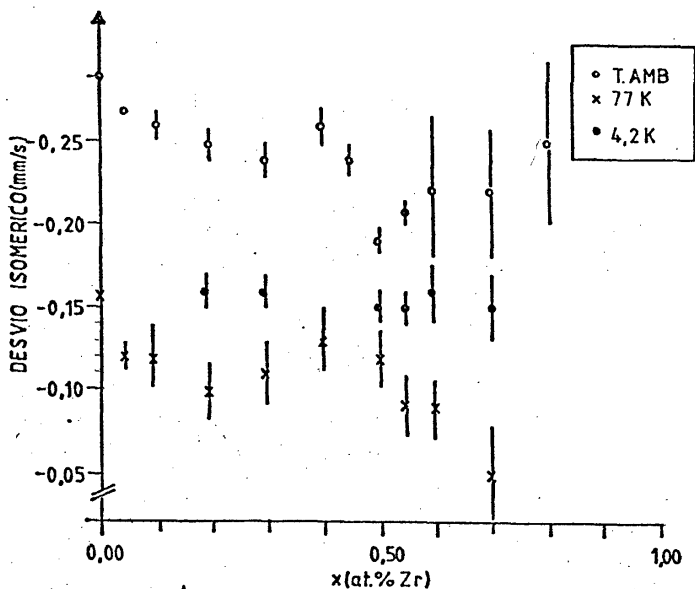


Fig. 5.7 - Desvio isomérico para o sítio 2a da fase $Ti(Zr)Fe_2$ do sistema $Zr_xTi_{1-x}Fe_2$ em função da concentração de Zr.

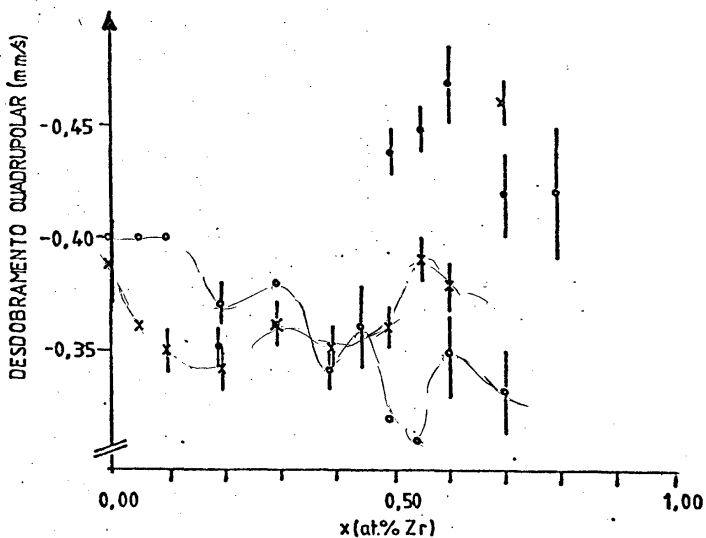


Fig. 5.8 - Desdobramento quadrupolar para o sítio 2a da fase $Ti(Zr)Fe_2$ do sistema $Zr_xTi_{1-x}Fe_2$ em função da concentração de Zr.

mérico um parâmetro muito sensível no ajuste, o alargamento de linha observado nestes espectros, passando de 0,34 mm/s para 0,42 mm/s (sugestiva da presença de campos hiperfinos superpostos), principalmente a partir da concentração $x = 0,50$ (portanto já na região de duas fases) poderia ser responsável por este comportamento inesperado. Voltaremos a abordar este ponto mais adiante.

Desdobramento Quadrupolar - A temperatura ambiente (Fig. 5.8) parece, a primeira vista, ser razoável admitir-se que o desdobramento quadrupolar deste sítio diminui com o aumento da concentração de Zr. Entretanto, quando se observa os valores a 77 K, é visível o fato de que este valor não se altera. Assim, pensamos ser oportuno lembrar que os espectros a temperatura ambiente, bastante próximo da temperatura de Néel, devem ser sempre analisados com especial cuidado, uma vez que a posição das duas linhas do dubleto são fortemente influenciadas pelas quatro linhas internas do sexteto devido ao campo hiperfino do sítio 6h. Além disto, a diminuição da presença desta fase a partir de $x = 0,45$ e o consequente aumento da presença da fase $Zr(Ti)Fe_2$, torna crítico o ajuste deste dubleto, a medida que a concentração x aumenta. Os valores do desdobramento quadrupolar a 4,2 K (Fig. 5.8) para concentrações acima de $x = 0,50$ parecem bastante aumentados. A causa parece ser a mesma exposta acima para o desvio isomérico, isto é, o alargamento das linhas. Diante desta situação, parece-nos oportuno examinar os parâmetros da fase $Ti(Zr)Fe_2$ obtidos acima da temperatura de Néel, mostrados na Tab. 5.2. É claro que, nestas condições, haverá a superposição das linhas devidas aos sítios 2a e 6h, as quais, como já observamos anteriormente, têm os mesmos parâmetros.

Os valores do desdobramento quadrupolar acima da temperatura de transição não deixam dúvidas de que ele não varia nem com a presença nem com a concentração de Zr, sendo o seu valor, dentro do erro experimental, idêntico ao da fase $TiFe_2$. Nesta tabela podemos ver também que o desvio isomérico realmente apresenta um aumento com a concentração x . Por outro lado, a partir do valor $x = 0,45$, o desvio isomérico permanece constante. Isto era esperado, uma vez que a partir desta concentração, já acima do limite de solubilidade do Zr no $TiFe_2$, a composição química da fase $Ti(Zr)Fe_2$ não se altera.

Sítio 6h

Desvio Isomérico - O sítio 6h do TiFe_2 difere do sítio 2a, essencialmente pelo fato de que os átomos de Fe neste sítio tem um momento e, por sua vez, se interagem ferromagneticamente na sub-rede 6h e anti ferromagneticamente entre sub-redes |2|. Aspectos importantes na determinação do desvio isomérico, tais como o número de átomos vizinhos e suas camadas de elétrons s, bem como a distância entre eles, são equivalentes para ambos os sítios. Assim, devemos esperar os mesmos valores para este parâmetro nos dois sítios da fase $\text{Ti}(\text{Zr})\text{Fe}_2$.

O desvio isomérico para este sítio é mostrado na Fig. 5.9. Uma comparação destes valores com os correspondentes para o sítio 2a mostra que, realmente, os valores são os mesmos dentro dos erros experimentais. Observa-se aqui, novamente, um aumento dos mesmos, devido, como já mostramos para o sítio 2a, à menor transferência de carga eletrônica do Zr para o Fe, comparado com o Ti. Por outro lado, isto mostra a equivalência destes sítios do ponto de vista das interações elétricas.

Desdobramento Quadrupolar - Para o sítio 6h, ocorre uma combinação da interação quadrupolar elétrica com a dipolar magnética. Por esta razão, este parâmetro deve ser tratado de uma maneira diferente. Já nos referimos a esta situação na sec. 2.2.5. A expressão dos auto valores da energia para o caso em que $E_Q \ll E_M$ e o tensor de gradiente de campo elétrico é axialmente simétrico é dada por |8|

$$E_{m_I} = g_n \mu_n H m_I + (-1)^{|m_I|} + \frac{1}{2} \frac{e Q V_{zz}}{4} \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2}$$

onde θ é o ângulo entre o eixo principal do tensor gradiente do campo elétrico e o eixo do campo magnético.

Para os espectros a temperatura ambiente, e portanto próxima à temperatura de Néel, a condição $E_Q \ll E_M$ não se aplica. Mas a 77 e a 4.2K, ela é satisfeita. Os resultados obtidos para o desdobramento quadrupolar presente

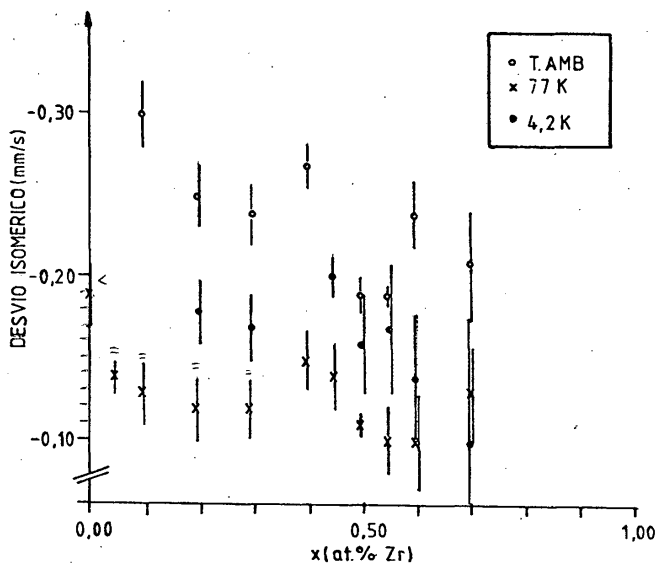


Fig. 5.9 - Desvio isomérico para o sítio 6h da fase $\text{Ti}(\text{Zr})\text{Fe}_2$ do sistema $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_2$ em função da concentração de Zr.

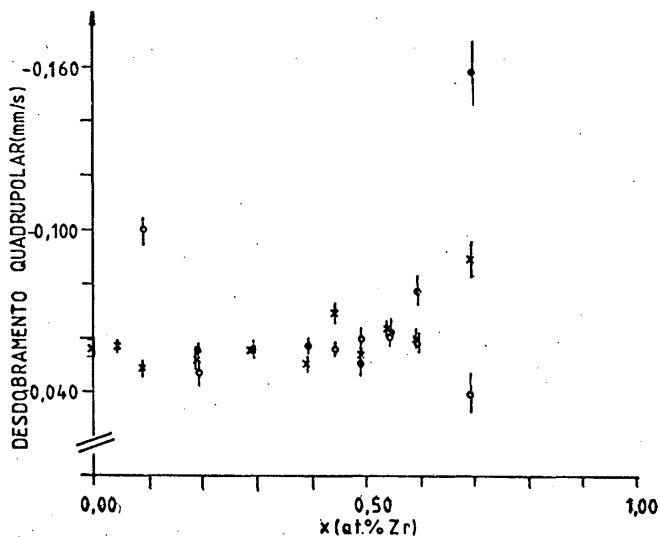


Fig. 5.10 - Desdobramento quadrupolar para o sítio 6h da fase $\text{Ti}(\text{Zr})\text{Fe}_2$ do sistema $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_2$ em função da concentração de Zr.

nos espectros magnéticos de todas as amostras e nas várias temperaturas são mostrados na Fig. 5.10. Nota-se aqui que há uma razoável dispersão nos pontos experimentais obtidos a temperatura ambiente e 77 K, devida certamente a baixa resolução dos espectros. Além disso, o seu valor parece aumentar com a concentração de Zr, em especial na região de duas fases, cujos espectros são muito mais difíceis de serem resolvidos. Aceitando esta dificuldade como responsável pelos valores obtidos acima de $x = 0,60$, vemos que o desdobramento quadrupolar tem seu valor médio a 4,2 K próximo de 0,056 mm/s, em muito boa concordância com o valor obtido para o TiFe_2 puro. Embora fosse esperado um aumento no seu valor devido à distorção da simetria na distribuição dos elétrons d em torno dos átomos de Fe provocada pelo maior diâmetro atômico do Zr, observa-se também um aumento na distância entre os átomos de Fe devido à expansão da célula unitária, passando a distância Fe-Fe de 2,40 Å para 2,45 Å para $x = 0,45$, o que provocaria um efeito contrário, reduzindo o gradiente de campo elétrico. A concordância com o valor do TiFe_2 revela um outro resultado importante, isto é, a direção do eixo principal do tensor gradiente de campo elétrico deve se manter a mesma e fazendo um ângulo próximo a 70° com o eixo magnético, que está ao longo da direção c do cristal [2].

Campo Magnético - As diferentes contribuições que dão origem ao campo magnético hiperfino, tornam a sua análise bastante complexa no caso de soluções sólidas metálicas. Por este motivo, pretendemos aqui apenas relatar possíveis indicativos da variação do campo hiperfino com a concentração de Zr.

A Fig. 5.11 mostra o comportamento do campo hiperfino no sítio 6h em função da concentração de Zr para 77 K e 4,2 K. Deste gráfico, podemos escrever a relação

$$H(x) = H(0) + c x, \quad (5.2.1)$$

onde c é uma constante, válida para o intervalo $0 \leq x < 0,45$.

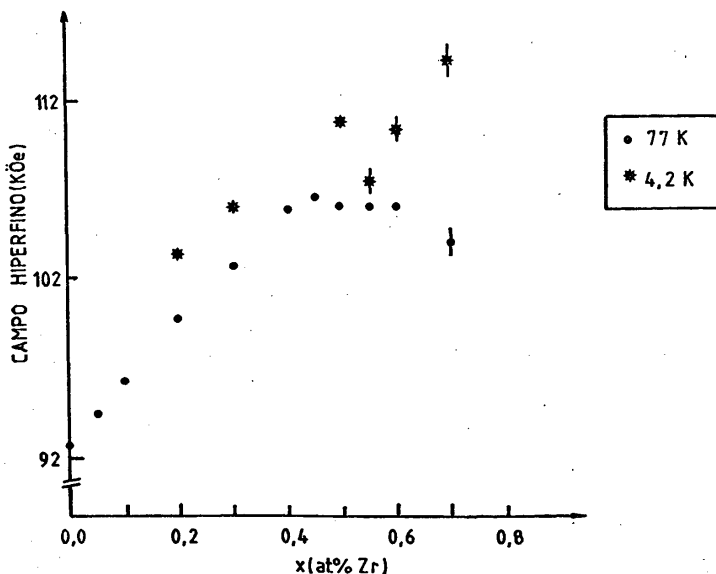


Fig. 5.11 - Campo hiperfino no sítio 6h do $\text{Ti}(\text{Zr})\text{Fe}_2$ no sistema $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_2$ em função da concentração de Zr.

A partir de $x = 0,45$ até o limite de existência da fase $\text{Ti}(\text{Zr})\text{Fe}_2$, o campo hiperfino mantém-se constante, o que é explicado pelo fato de que, neste intervalo, esta fase encontra-se saturada. Além disto, já vimos que a temperatura de Néel também cresce com a concentração de Zr até $x = 0,45$, para então se mostrar constante. Como a temperatura de Néel cresce como aumento do spin atômico S , parece razoável examinarmos a hipótese de que o aumento do campo nesta fase está relacionado, entre outras causas possíveis, ao aumento de S . Tanto cálculos teóricos [9] quanto resultados experimentais para ligas Ti-Fe [10] mostram que o átomo de Ti ($3d^2 3s^2$) transfere elétrons s e d para o átomo de Fe, provocando diminuição do desvio isomérico e do spin do Fe, como resultado de um maior preenchimento da banda d . Assim, a medida em que substituímos Ti por Zr ($4d^2 5s^2$), estaremos reduzindo esta

transferência de elétrons e, em consequência, o número de elétrons na banda d, uma vez que os elétrons d, e consequentemente s, do Zr, estão agora em níveis de energia mais altos. Como resultado, há um aumento do valor de S. Como, em geral, o campo hiperfino sentido pelo núcleo aumenta com o valor do spin efetivo, da mesma forma que a magnetização, devemos esperar que o efeito do Zr, ou de forma equivalente, a diminuição do Ti no TiFe_2 , resulte em um aumento do spin efetivo no Fe. Em concordância com isto, no ZrFe_2 o Fe tem um momento magnético muito maior e mostra campos hiperfinos duas vezes maiores que no TiFe_2 .

Outro parâmetro interessante de ser considerado é a relação de população entre os sítios 2a e 6h.

Como já mencionado na estrutura do TiFe_2 , existem três sítios 6h para cada sítio 2a, isto é, a relação entre eles é de 3:1. Quando não há saturação das linhas Mössbauer, a comparação das áreas sob as curvas fornece uma relação de população de sítios, desde que a fração de absorção sem recuo (chamada também de fator Debye-Waller [8]) seja a mesma em ambos os sítios. Esta fração é dada por

$$f = e^{-K \langle x^2 \rangle}$$

onde K é o módulo do vetor de onda do raio γ e $\langle x^2 \rangle$ é a amplitude quadrática média de vibração do núcleo Mössbauer na direção x.

Como já argumentado, a única diferença entre estes dois sítios deve-se ao estado magnético em que se encontram. Assim, não há razão para crermos que possam ter valores diferentes para a fração sem recuo. É razoável também supor, que os átomos de Zr que substituem os átomos de Ti, venham a ocupar na rede os lugares antes ocupados por estes, uma vez que a concentração de Fe no sistema $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_2$ permanece constante. Assim, parece razoável esperar que a razão de população na fase $\text{Ti}(\text{Zr})\text{Fe}_2$ seja a mesma encontrada no TiFe_2 , isto é, 3:1.

Como já foi mostrado anteriormente, a introdução do Zr, substituindo o Ti na rede do TiFe_2 , provoca um aumento da temperatura de Néel. Além disso, para concentrações de Zr da ordem de 0,10 ou 0,20, apenas uma fração dos sítios 6h tem Zr como segundo vizinho e, portanto, tem uma maior temperatura de transição. Em decorrência disso, nas medidas a temperatura ambiente e para pequenos valores de x, apenas uma fração dos átomos de Fe no sítio 6h se ordena magneticamente, sendo que os outros se mantêm no estado paramagnético, contribuindo assim para o dupletto central do espectro, juntamente com os átomos nos sítios 2a. A fig. 5.12 mostra a fração destes átomos ordenados magneticamente a temperatura ambiente em função da concentração x. Nota-se que este número cresce continuamente, aproximando-se de 3 para $x = 0,45$. Isto indica que, para esta concentração, todos os átomos de Fe nos sítios 6h já estão ordenados magneticamente, resultando na razão esperada de 3:1. Além disso, isto ocorre para a solubilidade máxima de Zr na fase TiFe_2 . Deve-se lembrar ainda que a adição de Zr provoca não só a variação da temperatura de Néel e do campo hiperfino, mas também o aparecimento de diferentes temperaturas de transição para os átomos de Fe nos sítios 6h como função da concentração de Zr.

Para os espectros obtidos a 77 K e 4,2 K, portanto bem abaixo da temperatura de Néel, os valores calculados para a fração magnética e mostrados na Fig. 5.12 parecem confirmar a razão esperada de 3:1. A dispersão nestes valores deve-se a diversos fatores que discutiremos a seguir. Um deles é a dificuldade na escolha do procedimento para o ajuste das larguras tanto do dupletto quanto do sexteto correspondente à fração magnética. De fato, ao ajustar um espectro Mössbauer, podemos adotar três procedimentos para a relação entre parâmetros: o primeiro é deixá-los inteiramente livres; o segundo, deixá-los livres, porém submetê-los a alguma condição de contorno e o terceiro, fazê-los parcialmente fixos. No nosso caso particular, como se trata de compararmos a área de um dupletto com a área de um sexteto, surge uma dificuldade adicional, que decorre do fato bem conhecido em espectroscopia Mössbauer de que as linhas mais afastadas do centro do espectro têm larguras maiores. Isto decorre da variação da distância da fonte ao absorvedor, dando origem a uma distribuição angular espacial da radiação. Como decorrência, quando se ajusta um sexteto com a mesma largura para todas as linhas, introduz-se naturalmente um erro. A importância deste erro na determinação da largura pode ser melhor entendida através da expressão da área sob uma lorentziana

$$A = \frac{1}{2} \pi \alpha \Gamma$$

onde α é a absorção relativa da linha e Γ sua largura a meia altura. Outra dificuldade é de que a largura de um espectro Mössbauer é um parâmetro muito sensível experimentalmente, dependendo, entre vários outros fatores, de possíveis pequenas vibrações transmitidas ao equipamento e da influência causada na eletrônica por variações de temperatura. Consideradas as fontes de erros citadas, pode-se concluir que a razão experimental de população dos sítios 6h e 2a deve, de fato, estar próxima de 3:1.

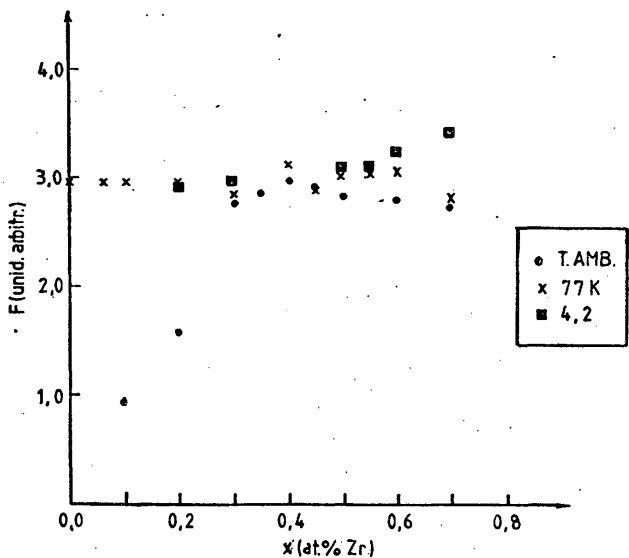


Fig. 5.12 - Fração de átomos ordenados magneticamente no sítio 6h em função da concentração x para a fase $\text{Ti}(\text{Zr})\text{Fe}_2$ no sistema $(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{Fe}_2$ à temperatura ambiente, 77K e 4.2K. Para todos os átomos de Fe nos sítios 6h ordenados magneticamente, $F = 3$.

REFERÊNCIAS

01. WERTHEIM, G.K.; WERNICK, J.H.; SHERWOOD, R.C. Sol. State Comm., 7: 1399, 1969
02. GALVÃO DA SILVA, E.; MANSUR, R.A.; SÃ BARRETO, F.C. (a ser publicado)
03. GALVÃO DA SILVA, E. "Investigation of physical properties of the Ti-Fe alloy system using Mössbauer spectroscopy". Saarbrücken, Universität des Saarlandes, 1978 (Tese de Doutorado)
04. WERTHEIM, G.K.; BUCHANAN, D.N.E.; WERNICK, J.H. Sol. State Comm., 8: 2173, 1970
05. FUJITA, F. Mössbauer spectroscopy in physical metallurgy. In: GONSER, U. ed. "Mössbauer spectroscopy". Berlin, Springer-Verlag, 1975. (Topics in Applied Physics, 5)
06. PARKER, P.M. J. Chem. Phys., 24: 1096, 1956
07. GALVÃO DA SILVA, E.; COELHO, J.S.; MANSUR, R.A. Acta Metall., 30: 1829, 1982
08. GÜTLICH, P.; LINK, R.; TRAUTWEIN, A. "Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry". Berlin, Springer-Verlag, 1978
09. PAPACONSTANTOPOULOS, D.A. Phys. Rev. B, 11: 4081, 1975
10. GALVÃO DA SILVA, E.; PRESTON, R.S.; GONSER, U. (a ser publicado)

A FASE $Zr(Ti)Fe_2$ 6.1 - $ZrFe_2$

O trabalho de Wertheim et alli. [11] sobre o $ZrFe_2$ é fundamental para a análise dos espectros Mössbauer deste material. De fato, todos os trabalhos realizados posteriormente [2-11] basearam-se neste modelo, que supõe, baseando-se na contribuição anisotrópica do campo hiperfino, a existência de dois sítios para o Fe, que se distinguem apenas pelo valor do ângulo formado pelo eixo de fácil magnetização e o eixo principal do tensor gradiente de campo elétrico. Um dos sítios é localizado nas bases do tetraedro e, para ele, o ângulo citado vale $70^{\circ}32'$; para o outro, localizado no vértice, o ângulo vale 0° . Na discussão desta fase, sempre que nos referirmos a estes sítios, vamos identificá-los pelos correspondentes valores dos ângulos. Os dois tipos de sítios dão origem a sextetos a temperatura ambiente e, devido ao fato de existirem 3 átomos no sítio $\theta = 70^{\circ}32'$ para cada átomo no sítio $\theta = 0^{\circ}$, o sexteto correspondente ao maior campo hiperfino no espectro Mössbauer será atribuído ao primeiro. Evidentemente, a razão esperada entre as áreas destes dois sub-espectros é de 3:1.

Apesar do sucesso deste modelo, Wiesinger et alli. [12] observaram que ele é insuficiente para resolver completamente o espectro. Em seu trabalho, estes autores relataram que "espectros de diversas amostras de $ZrFe_2$ foram obtidos a diferentes temperaturas e, em todos os casos, o ajuste com dois sextetos na razão 3:1 foi insuficiente". E descartando, através de técnicas de Metalografia e Difração de Raios-X a existência de uma segunda fase, os autores propuseram um ajuste com mais dois sextetos de igual intensidade, atribuindo sua origem a átomos de Fe que ocupariam sítios

tios do Zr, aos quais chamaram átomos anti-estruturais. Aubertin [8] também relata dificuldades no ajuste desta fase com dois sextetos, tendo encontrado uma relação de áreas de 2,5:1. Utilizando o modelo proposto por Wiesinger et alii. [12], esta razão passou a 2,7:1, com cada um dos sítios anti-estruturais apresentando um valor de 0,1. Entretanto, nenhuma diferença foi obtida nos parâmetros Mössbauer deste composto e o autor optou pelo modelo de Wertheim et alii [1]. Nos nossos ajustes com dois sextetos, o melhor resultado obtido foi de $(2,8 \pm 0,2) : 1$. Em virtude das tentativas relatadas e de nossas próprias, optamos então por este modelo.

Na Fig. 6.1 mostramos o ajuste obtido para o $ZrFe_2$ e na Tab. 6.1 os parâmetros Mössbauer correspondentes, comparados com outros existentes na literatura.

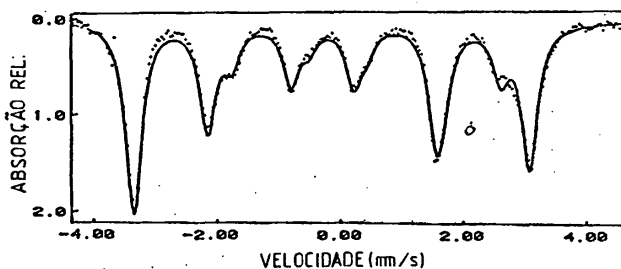


Fig. 6.1 - Espectro Mössbauer do $ZrFe_2$, a temperatura ambiente, ajustado segundo o modelo de Wertheim et alii. [1].

T _k	Sitio $\theta = 0^\circ$			sitio $\theta = 70^\circ 32'$			
	desvio iso- mérico mm/s	eQV _{zz} mm/s	Campo hiperfi no K $\bar{O}e$	Desvio isoméri- co mm/s	eQV _{zz} mm/s	Campo hiperfi no	Refe- rência
300	-0,19	-0,53	188	-0,19	-0,95	199	8
300	-0,20	-0,85 \pm 0,05	186 \pm 1	-0,20	-0,94 \pm 0,04	199,8 \pm 0,6	este trab.
4.2	-0,07	1,0 \pm 0,1	206	-0,07	1,1 \pm 0,1	223	1
77	-0,08	0,92 \pm 0,04	206 \pm 1	-0,07	1,2 \pm 0,0	221,1 \pm 0,4	este trab.

Tab. 6.1 - Parâmetros Mossbauer para o ZrFe₂.

6.2 - A Fase Zr(Ti)Fe₂

Esta fase está presente em todas as amostras com concentrações $0,45 \leq x < 1,00$. Os espectros obtidos para todas as amostras em diferentes temperaturas estão mostrados nas Figs. 4.2 a 4.5. Discutiremos a seguir cada um dos parâmetros Mossbauer desta fase.

Desvio Isomérico

Segundo o modelo adotado, a única diferença entre os dois sítios é devida à contribuição anisotrópica do campo hiperfino. Do ponto de vista cristalográfico, suas posições na rede são equivalentes. Assim, deve-se esperar o mesmo valor do desvio isomérico para ambos.

A comparação dos valores deste parâmetro para os dois sítios pode ser vista nas Figs. 6.2 e 6.3, as quais sugerem que, realmente, há igualdade em toda a faixa de concentrações, com algumas exceções, as quais serão discutidas a seguir. No ajuste destes espectros, dois fatos importantes devem ser lembrados: primeiro, sendo a razão de população supostamen-

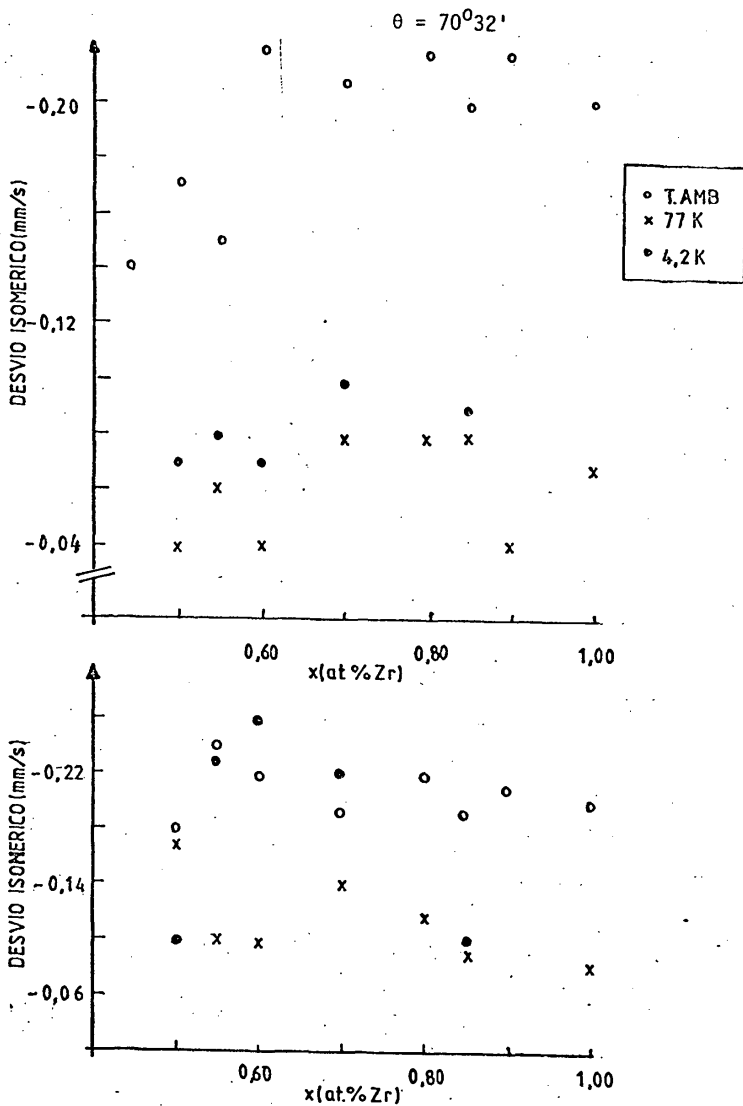


Fig. 62 e 6.3 - Desvio isomérico dos sítios $\theta = 70^{\circ}32'$ e $\theta = 0^{\circ}$ da fase $Zr(Ti)Fe_2$ do sistema $Zr_xTi_{1-x}Fe_2$.

te 3:1, e os dois sextetos quase que superpostos, é esperado um grau maior de incerteza no ajuste, principalmente no sexteto de menor intensidade ($\theta = 0$); isto é confirmado em nossos resultados. Além disso, para baixas concentrações de Zr (em especial $x = 0,45$ e $x = 0,50$) a presença das linhas da fase $Zr(Ti)Fe_2$ é pouco significativa em comparação com a presença das linhas da fase $Ti(Zr)Fe_2$. Isto torna difícil o ajuste, principalmente a temperatura ambiente. Para temperaturas mais baixas, devido ao aumento do fator f , o ajuste torna-se mais confiável, embora os valores do desvio isomérico do sítio $\theta = 0^0$ para concentrações $x = 0,55, 0,60$ e $0,70$ a $4,2K$ sejam inexplicavelmente pequenos. Um fato surpreendente observado nesta análise é que, dentro dos erros experimentais, não se nota uma variação do desvio isomérico com a concentração de Ti. Esta variação era esperada, uma vez que os átomos de Ti têm maior probabilidade de transferir elétrons para o átomo de Fe do que o átomo de Zr. Como o erro relativo em nossos resultados é bastante grande, ele poderia ser suficiente para encobrir esta variação, caso ela fosse muito pequena.

Assim, tendo em vista as dificuldades relatadas na análise deste parâmetro, poderíamos concluir que, se há uma variação do desvio isomérico da fase $Zr(Ti)Fe_2$ com a concentração de Ti, ela é pequena demais para ser observada.

Desdobramento Quadrupolar

Analogamente ao desdobramento quadrupolar para o sítio 6h do $Ti(Zr)Fe_2$, temos aqui uma combinação da interação quadrupolar elétrica e dipolar magnética. Assim, aplica-se novamente a eq. 2.2.28 e, neste caso, como o ângulo entre o eixo principal do gradiente de campo elétrico e a direção de fácil magnetização é conhecido, podemos calcular o termo eQV_{zz} , onde eQ é o momento de quadrupolo elétrico do núcleo.

Consideremos o termo que descreve a interação quadrupolar na eq. 2.2.8:

$$E_Q = (-1)^{|m_I| + 1/2} eQV_{ZZ} \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \quad (6.2.1)$$

No caso particular do estado excitado do Fe, $I = 3/2$ e E_Q tem o mesmo valor para $m_I = \pm 3/2$. Introduzindo estes valores na eq. 6.1.1, tem-se:

$$E_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{4} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \quad (6.2.2)$$

Sendo conhecido o ângulo θ , podemos então calcular os valores de eQV_{ZZ} . Os resultados destes cálculos são mostrados nas Figs. 6.4 e 6.5.

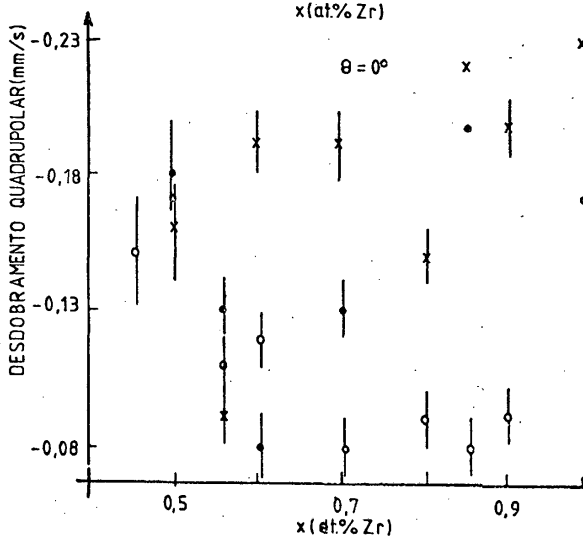
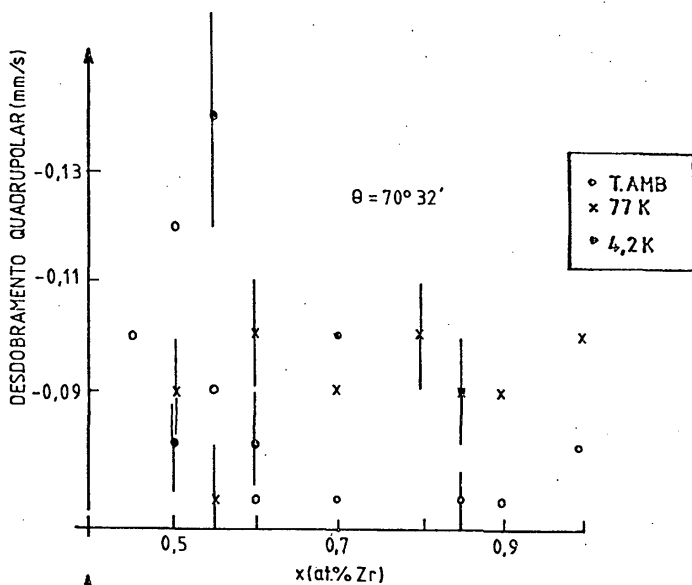
Wertheim et alli. [1] indicam valores de eQV_{ZZ} para o sítio $\theta = 70^\circ 32'$ de $(0,11 \pm 0,01)$ mm/s e para o sítio $\theta = 0^\circ$ de $(0,10 \pm 0,01)$ mm/s, para medidas a 4,2 K no $ZrFe_2$. Dentro dos erros experimentais, estes valores podem ser considerados iguais em ambos os sítios. Entretanto, Aubertin [8], medindo a temperatura ambiente, encontrou valores que diferem entre si (veja Tab. 6.1).

Nossos resultados, tanto a temperatura ambiente quanto a 77K, mostram uma melhor concordância como os valores de Wertheim et alli. [1], não são em termos absolutos, como os acompanham no fato de que o valor para o sítio $\theta = 0^\circ$ é um pouco menor.

A grande dispersão encontrada nos valores de eQV_{ZZ} desencoraja qualquer tentativa de análise mais profunda: a única conclusão que, a nosso ver, é plausível de se extrair destes resultados é que a introdução de Ti na rede do $ZrFe_2$ tende a diminuir o valor de eQV_{ZZ} .

Campo Magnético

Para estruturas cúbicas, o campo hiperfino magnético pode ser escrito [13]:



Figs. 6.4 e 6.5 - Desdobramento quadrupolar dos sítios $\theta = 70^\circ 32'$ e $\theta = 0^\circ$ da fase $Zr_xTi_{1-x}Fe_2$ do sistema $Zr_xTi_{1-x}Fe_2$.

$$H_n = (a_c + a_{3d-4s} + a_{4s})S. \quad (6.1.3)$$

Nesta equação, $a_c S$ é o campo causado pela polarização do caroço, $a_{3d-4s} S$ é o campo devido à mistura de orbitais 3d - 4s e a_{4s} é o termo de contato de Fermi devido à polarização dos elétrons 4s pelos elétrons 3d desemparelhados. S é o spin do átomo, devido aos elétrons 3d desemparelhados. Como a magnetização espontânea nos materiais ferromagnéticos ou a magnetização da sub-rede de materiais antiferromagnéticos é proporcional a S [13], podemos escrever:

$$H_n = A M_s \quad (6.2.3)$$

onde A é uma constante. A eq. (6.2.3) é chamada equação de Marshall.

Consideremos o caso no $Zr(Ti)Fe_2$: a medida em que introduzimos Ti na rede, em substituição ao Zr, a banda d do Fe deverá receber elétrons do Ti, provocando uma redução do spin efetivo e, portanto, da magnetização e do campo interno.

Nossos resultados experimentais são mostrados nas Figs. 6.6 e 6.7 para os sítios $\theta = 70^\circ 32'$ e $\theta = 0^\circ$ respectivamente. Devido às dificuldades no ajuste, já mencionadas anteriormente, o valor do campo hiperfino apresenta uma dispersão maior para as amostras com menores concentrações de Zr. A diminuição do valor do campo hiperfino, prevista acima, verifica-se realmente entre $0,80 < x \leq 1,00$; a partir de $x = 0,80$, quando a fase $Zr(Ti)Fe_2$ está saturada, o campo deve permanecer constante, o que parece mais aceitável para o sítio $\theta = 70^\circ 32'$. Os resultados acima estão de acordo com o encontrado para o $TiFe_2$.

Associada à redução do campo hiperfino, é esperado um decréscimo na temperatura de Curie na fase $Zr(Ti)Fe_2$ em relação à Fase $ZrFe_2$ ($T_c = 586 \text{ K}$ [1]). A fig. 6.8 mostra espectros Mossbauer obtidos para a amostra $Zr_{0,70}Ti_{0,30}Fe_2$, obtidos a diversas temperaturas, que indicam que a transição ocorreu entre 587 K e 580,5 K, e portanto, a uma temperatura

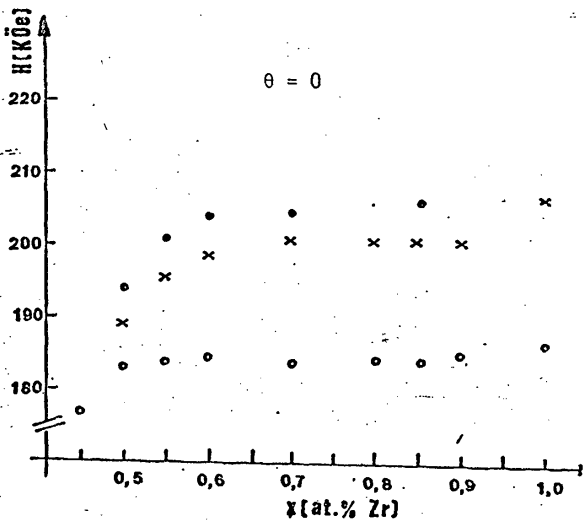
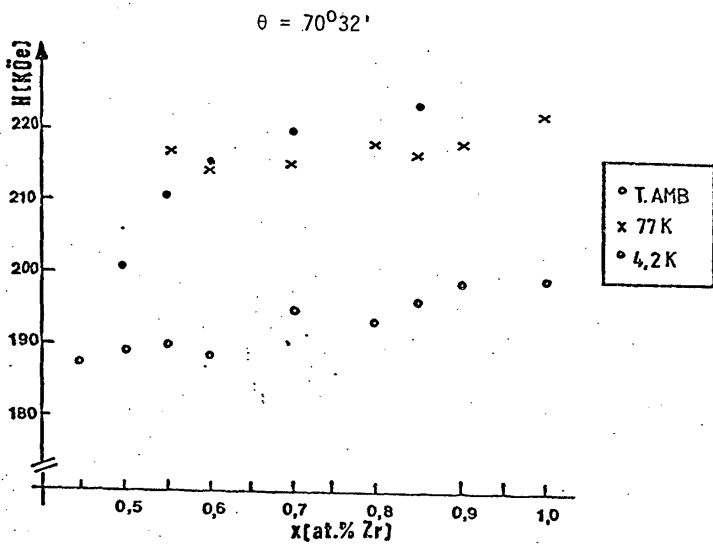


Fig. 6.6 e 6.7 - Campo hiperfino dos sítios $\theta = 70^{\circ}32'$ e $\theta = 0^{\circ}$ da fase $Zr(Ti)Fe_2$ no sistema $Zr_xTi_{1-x}Fe_2$.

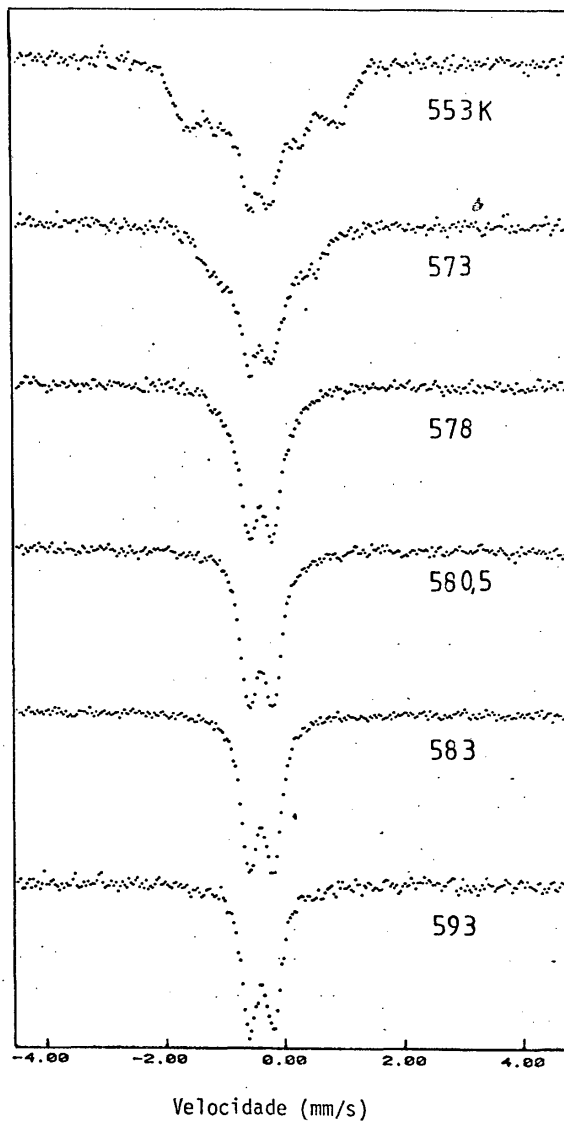


Fig. 6.8 - Espectros Mössbauer da amostra $Zr_{0,70}Ti_{0,30}Fe_2$ em diversas temperaturas.

abaixo de T_c do $ZrFe_2$.

Analisaremos agora os resultados para a relação entre as áreas dos sextetos correspondentes aos dois sítios de Fe no $Zr(Ti)Fe_2$. Todas as considerações feitas no capítulo 5, quando analisamos a relação entre as áreas dos sítios 6h e 2a, são válidas aqui. Os resultados destes cálculos são mostrados na Tab. 6.2 - a, b e c, para temperaturas ambiente, 77 K e 4,2 K, respectivamente.

X	R
0,45	$0,9 \pm 0,2$
0,50	$1,0 \pm 0,0$
0,55	$1,8 \pm 0,4$
0,60	$2,0 \pm 0,3$
0,70	$2,1 \pm 0,2$
0,80	$2,2 \pm 0,2$
0,85	$1,9 \pm 0,2$
0,90	$2,2 \pm 0,1$
1,00	$2,8 \pm 0,2$

(a)

X	R
0,45	$1,0 \pm 0,2$
0,50	$1,7 \pm 0,2$
0,55	$2,1 \pm 0,2$
0,60	$1,9 \pm 0,2$
0,70	$2,3 \pm 0,1$
0,80	$2,1 \pm 0,2$
0,85	$2,6 \pm 0,2$
0,90	$2,6 \pm 0,2$
1,00	$2,9 \pm 0,6$

(b)

X	R
0,50	$1,5 \pm 0,3$
0,55	$1,1 \pm 0,1$
0,60	$1,9 \pm 0,2$
0,70	$2,2 \pm 0,1$
0,85	$2,5 \pm 0,2$

(c)

Tabs. 6.2 - a, b e c - Razão de áreas dos sítios $\theta = 70^\circ 32'$ e $\theta = 0^\circ$ no $Zr(Ti)Fe_2$: (a) Temperatura ambiente (b) 77K e (c) 4.2 K.

Segundo o modelo aqui adotado, a relação de áreas esperada é de 3:1. Os valores obtidos para o $ZrFe_2$ para a temperatura ambiente e 77 K estão bastante próximos desta relação. Entretanto, à medida em que a concentração de Zr diminui, a relação entre as áreas também diminui, e o resultado para as diferentes concentrações concordam bem entre si a diferentes temperaturas. Deve ainda ser observado que, nos ajustes, nenhuma condição de contorno foi imposta às absorções dos sextetos; apenas para os valores das larguras foi imposta a condição de serem iguais.

Assim, parece-nos razoável aceitar o fato de que a substituição de átomos de Zr por átomos de Ti, provoca alguma alteração ou no valor do gradiente de campo elétrico ou na sua orientação relativa à direção de fácil magnetização.

REFERÊNCIAS

01. WERTHEIM, G.K.; JACCARINO, V.; WERNICK, J.H. Phys. Rev., 135: A151, 1964
02. BOWDEN, G.J.; BUNBURY, D.St.P.; GUIMARÃES, A.P.; SNYDER, R.E. J. Phys. C, 1: 1376, 1968 (Proc. Phys. Soc., 2)
03. TANAKO, M.; IIO, N.; TOKORO, T. J. Phys. Soc. Japan, 25: 1541, 1968
04. MURAOKA, Y.; SHIGA, M.; NAKAMURA, Y. Phys. Stat. Sol., 42: 369, 1977
05. MURAOKA, Y.; SHIGA, M.; NAKAMURA, Y. J. Phys. F, 9: 1889, 1979
06. SECHVSKY, V.; WIESINGER, G.; TOUL, J. Physica, 102B:212, 1980
07. AMARAL, L.; LIVI, F.P.; GOMES, A.A. J. Phys. F, 12: 2091, 1982
08. AUBERTIN, F. "Untersuchungen am ternären System Zr-Fe-H". Saarbrücken, Universität der Saarlandes, 1983 (Diplomarbeit)
09. NAKAMURA, Y. & SHIGA, M. J. Magn. Magn. Mater., 15-18: 629, 1980
10. HILSCHER, G.; WIESINGER, G.; HEMPELMANN, R. J. Phys. F, 11: 2161, 1981
11. HILSCHER, G.; WIESINGER, G.; HEMPELMANN, R. J. Phys. F, 11: 216, 1981
12. WIESINGER, G.; OPPEIT, A.; BUSCHOW, K.H.J. J. Magn. Magn. Mater., 22: 227, 1981

CAPÍTULO VII

A REGIÃO DE DUAS FASES

Conforme já vimos anteriormente, na faixa de concentrações $0,45 \leq x \leq 0,80$, as fases $Ti(Zr)Fe_2$ e $Zr(Ti)Fe_2$ do sistema $Zr_xTi_{(1-x)}Fe_2$ coexistem. Alguns aspectos peculiares a esta região serão aqui discutidos.

A fração relativa de cada uma das fases existentes no sistema pode ser calculada através da área sob as curvas correspondentes, dividida pela área total do espectro Mossbauer. Os resultados obtidos são mostrados na Fig. 7.1 - a, b e c para temperatura ambiente, 77K e 4,2K, respectivamente.

O fato das frações variarem linearmente com a concentração indica que, nesta região, ambas as fases estão saturadas, e têm, portanto, uma composição química constante. Observando os limites de existência de cada fase, através dos gráficos, concluímos que a fase $Zr(Ti)Fe_2$ começa a aparecer entre 41 e 44 at.% Zr. Tomaremos então como limite o valor médio; isto é, 41,5 + 1,5 at. % de Zr. Para a fase $Ti(Zr)Fe_2$, o limite está entre 79 e 82 at.% de Zr. Assim, tomaremos o valor deste limite como 80,5 + 1,5 at. % de Zr. Com estes valores limites teríamos, então, as seguintes composições químicas para as fases saturadas:

para a fase $Ti(Zr)Fe_2 - (Zr_{0,425}Ti_{0,575})Fe_2$ e

para a fase $Zr(Ti)Fe_2 - (Zr_{0,805}Ti_{0,195})Fe_2$.

Baseados nestas concentrações de saturação, podemos prever para que valor da concentração x de Zr teremos frações iguais de cada fa

se no espectro Mossbauer. Para tanto, basta fazermos:

$$\frac{1}{2} (\text{Zr}_{0,425} \text{Ti}_{0,575})\text{Fe}_2 + \frac{1}{2} (\text{Zr}_{0,805} \text{Ti}_{0,195}) = (\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{Fe}_2.$$

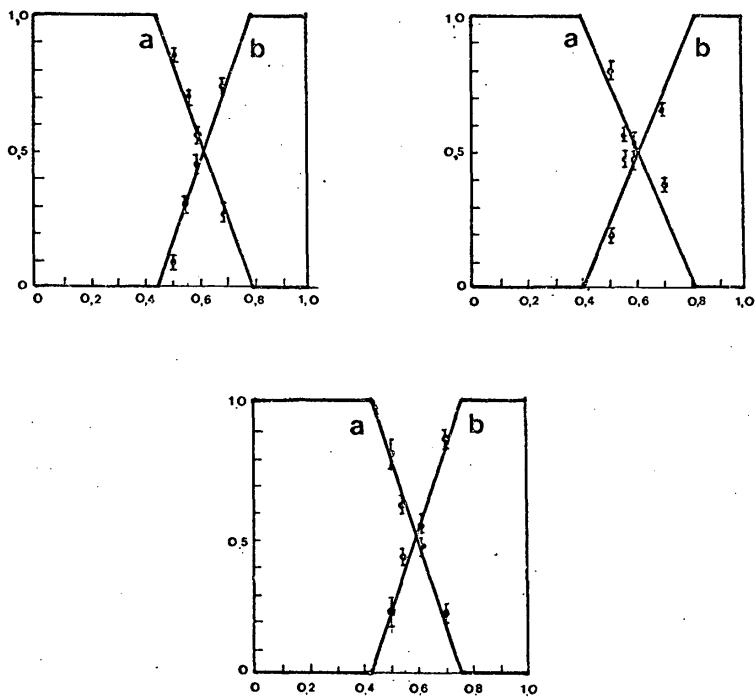


Fig. 7.1 - Fração relativa de cada fase, a = $\text{Ti}(\text{Zr})\text{Fe}_2$, b = $\text{Zr}(\text{Ti})\text{Fe}_2$ obtida a partir dos espectros Mossbauer em função da concentração x .

Resolvendo para o Zr, teremos:

$$x = \frac{1}{2} (0,425 + 0,805) = 0,615$$

e, considerando os erros estimados nos coeficientes, teremos finalmente o valor de $x = (61,5 + 0,3)$ at. % de Zr. Este valor deve corresponder, nos nossos gráficos, ao ponto onde as duas retas se cruzam, o que pode ser realmente verificado.

Dos resultados anteriores concluímos, portanto, que a solubilidade máxima do Zr no TiFe_2 é 42,5 at.% Zr, enquanto do Ti no ZrFe_2 atinge apenas 19,5 at.% de Ti. Embora a solubilidade do Ti no ZrFe_2 aqui obtida não seja muito diferente da obtida por Wallace e Craig [1], o mesmo não ocorre para o caso do Zr no TiFe_2 , sendo o valor obtido por eles bem maior e igual a 58 %. Além disso, o valor por nós obtido corresponde à máxima densidade de estados por átomo na estrutura do TiFe_2 [1]. A maior solubilidade do Zr no TiFe_2 deve resultar apenas de tamanhos atômicos, uma vez que os parâmetros de rede c e a aumentam proporcionalmente à contração de Zr, mantendo constante a razão c/a e próxima do valor ideal $\sqrt{8/3}$. Para o ZrFe_2 , observa-se que a introdução de Ti na rede não provoca a contração esperada pelos diferentes tamanhos atômicos. A menor contração observada deve ser uma indicação de que outros fatores devem influenciar na estabilidade da fase ZrFe_2 . É importante notar também que, nesta fase, são os átomos de Zr que determinam a forma da célula unitária, estando localizados nos vértices do cubo. No caso da estrutura hexagonal do TiFe_2 , são os átomos de Fe, em particular nos sítios 2a, que determinam a forma da célula unitária. Assim, a substituição dos átomos de Ti, os quais ocupam os buracos deixados pelos átomos de Fe, por átomos de Zr maiores parece provocar uma expansão uniforme da célula unitária. Além disso, a transferência de elétrons do Ti para o Fe pode dar uma maior estabilidade à estrutura do TiFe_2 .

REFERÊNCIAS

- [1] - Wallace, W.E.; Craig, R.S. "Phase Stability of Metals and Alloys"
pg 255-272.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES

- 1) Do ponto de vista da estrutura cristalina, o sistema $Zr_xTi_{1-x}Fe_2$ pode ser dividido em tres regiões distintas:
 - 1a.) $0,00 < x \leq 0,40$: fase $Ti(Zr)Fe_2$, com estrutura do tipo $MgZn_2$;
 - 2a.) $0,85 \leq x < 1,00$ - fase $Zr(Ti)Fe_2$, com estrutura do tipo $MgCu_2$;
 - 3a.) $0,45 \leq x \leq 0,80$ - coexistência de ambas as fases

- 2) A solubilidade máxima do Zr na fase $TiFe_2$ é de $(41,5 \pm 1,5)$ at.%, enquanto a solubilidade máxima do Ti na fase $ZrFe_2$ é de $(19,5 \pm 1,5)$ at.%.

- 3) A substituição de átomos de Ti por átomos de Zr na fase $TiFe_2$:
 - a) Provoca um aumento do desvio isomérico do Fe nos sítios 2a e 6h;
 - b) Não altera o valor do desdobramento quadrupolar do Fe nos sítios 2a e 6h;
 - c) Provoca um aumento no valor do campo magnético hiperfino e na temperatura de Néel;
 - d) Provoca um aumento dos parâmetros \underline{a} e \underline{c} , em concordância com a Lei de Vegard;
 - e) Não altera a razão de população entre os sítios 6h e 2a.

- 4) A substituição de átomos de Zr por átomos de Ti na fase $ZrFe_2$:
 - a) Aparentemente não altera o desvio isomérico dos átomos de Fe em ambos os sítios;
 - b) Tende a diminuir o valor de eQV_{zz} ;

- c) Provoca uma diminuição do campo magnético hiperfino e da temperatura de Curie;
- d) Provoca uma diminuição do parâmetro de rede que, entretanto, não obedece a Lei de Vegard;
- e) Diminui a razão de população entre os sítios $\theta = 70^{\circ}32'$ e $\theta = 0^{\circ}$, surgindo uma alteração no valor do gradiente de campo elétrico ou na orientação do eixo principal do tensor GCE em relação ao eixo de fácil magnetização.

APÊNDICE A

O método de distribuição binomial para o caso de uma solução sólida substitucional, supõe que o número de primeiros vizinhos es tranhos para um sítio qualquer da rede é dada pela expressão

$$P(N;n) = C_n^N x^n (1-x)^{N-n} \quad (A.1)$$

onde N : número de sítios possíveis (no caso do $TiFe_2$, $N = 6$);

n : número de átomos estranhos que realmente ocupam os sítios possíveis ($0 < n < N$);

x : fração de átomos estranhos disponíveis para ocupar os sítios vizinhos.

Tomando como exemplo a composição $Zr_{0,20}Ti_{0,80}Fe_2$ e a expressão (A-1), podemos construir a Tab. A-I.

No. de vizinhos estranhos	Probabilidade	Probabilidade renormalizada
0	0,262	0,27
1	0,393	0,40
2	0,246	0,25
3	0,082	0,08
4	0,015	-
5	0,002	-
6	0,000	-

Tab. A-I : Probabilidades de que um átomo de Fe na estrutura do $Ti(Zr)Fe_2$ tenha n átomos estranhos como primeiros vizinhos.

Para ajustarmos o espectro Mossbauer, tomamos como condição de contorno para as absorções dos 4 sextetos integrantes da distribuição, os quocientes das probabilidades renormalizados, tomando-se qualquer deles como denominador. Observemos que as probabilidades para $n=4,5$ e 6 foram desprezadas em comparação com as demais.

APENDICE B

ARTIGOS

Neste Apendice queremos apenas relacionar um artigo já publicado sobre o e feito de Ti na estabilização da fase cúbica β -Zr(Fe), o qual se encontra em anexo. Além deste, pode ser encontrado em anexo, o manuscrito de um ou tro artigo que descreve as propriedades magnéticas da fase TiFe_2 . Em vir tude de que ambos poderão ser consultados, julgamos dispensável fazer aqui qualquer comentário.

THE EFFECT OF TITANIUM ON THE STABILIZATION OF THE β -Zr(Fe) PHASE†

E. GALVÃO DA SILVA, J. S. COELHO and R. A. MANSUR

Universidade Federal de Minas Gerais-Departamento de Física, 30.000—Belo Horizonte, Brazil

(Received 28 September 1981; in revised form 16 April 1982)

Abstract—By means of X-ray diffraction, Mössbauer effect and scanning electron microscopy we have investigated the effect of Ti on the stabilization of the β -Zr(Fe) phase for alloys containing 4 at.% Fe. The β -phase is partially retained by quenching to room temperature for Ti varying from 1 up to 7 at.% and fully retained for higher concentration. The β -Zr(Fe)-Ti phase exhibits a larger quadrupole splitting than β -Ti(Fe) which increases up to 8 at.% Ti and then decreases and remains nearly constant in the range from 30 to 90 at.% Ti. A mechanism for the stabilization of the β -Zr(Fe) by the addition of Ti is proposed.

Résumé—Nous avons étudié la stabilisation de la phase Zr(Fe)- β dans des alliages qui contenaient 4 at.% Fe en utilisant la diffraction des rayons X, l'effet Mössbauer et la microscopie électronique par balayage. Nous avons remarqué la rétention partielle de la phase β après la condition de refroidissement brusque à l'ambiante d'échantillons avec des concentrations 1 jusqu'à 7 at.% Ti. Pour des concentrations plus élevées la rétention a été totale. La phase Zr(Fe)-Ti- β présente un dédoublement quadrupolaire plus grand que celui remarqué dans Ti(Fe)- β . D'abord ce dédoublement augmente, puis il tombe et finalement il reste presque constant dans la gamme de 30 à 90 at.% Ti. Nous proposons une méthode pour stabiliser Zr(Fe)- β par l'addition de Ti.

Zusammenfassung—Der Effekt einer Zulegierung von Ti auf die Stabilisierung der β -Zr(Fe)-Phase für Legierungen mit 4 At.% Fe wurde mittels Röntgenbeugung, Mössbauer effekt und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Beim Abschrecken auf Raumtemperatur wird die β -Phase für 1–7 At.% Ti teilweise, bei größeren Ti-Konzentrationen ganz, beibehalten. Die β -Zr(Fe)-Ti-Phase zeigt eine größere Quadrupolspaltung als β -Ti(Fe). Die Aufspaltung wächst bis 8 At.% Ti und fällt dann auf einen nahezu konstanten Wert im Bereich 30–90 At.% Ti ab. Für die Stabilisierung der β -Zr(Fe)-Phase durch Zulegieren von Ti wird ein Mechanismus vorgeschlagen.

INTRODUCTION

The phase diagram of zirconium-iron as was early proposed by Hayes *et al.* [1] and later improved by Rhines and Gould [2], is on the zirconium-rich side very similar to that of titanium-iron [3]. The solid solubility of iron in the α -Ti or α -Zr phase is very small and it does not exceed 0.2 at.%. For the β -phase it is observed an eutectoid concentration of 13 at.% Fe in β -Ti at 590°C and about 3.6 at.% Fe in β -Zr at 800°C. The maximum solid solubility reaches 22 at.% Fe in β -Ti and about 6.7 at.% Fe in β -Zr [3]. The β -Ti(Fe) phase is fully retained by quenching from the β -field for concentration larger or equal to 9.3 at.% Fe [4], but the same does not happen with β -Zr(Fe), which can not be retained by quenching even with the maximum amount of iron in solid solution, 6.7 at.% [2]. In Ti-Fe alloys quenched from the β -region it was observed that supersaturated solid solutions of iron in α -Ti are formed [4]. However in Zr-Fe it was not observed the formation of supersaturated solid solution of Fe in α -Zr [2]. From the work

of Fast [5] and Duwez [6] on the titanium-zirconium system it was stated that these metals form a continuous series of solid solutions. The transformation from the high-temperature body-centered cubic β -phase to the low-temperature hexagonal close-packed α -phase was shown to take place, at least partially, at all compositions and at rates of cooling as high as 8000°C/s [6]. Retained β solid solution was observed in alloys containing 10 at.% either titanium or zirconium, and its amount increases progressively with addition of one metal to the other, so as to reach a maximum in the alloy containing approximately 50 at.% of each metal. For lower concentrations than 10 at.% of either Ti or Zr the β -phase is fully transformed on quenching.

In the present work we investigated the effect of Ti on the retention of the β -Zr(Fe) phase by quenching to room temperature by using Mössbauer effect measurements, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results are compared with those of β -Ti(Fe).

EXPERIMENTAL

† Work supported in part by CNPq and FINEP—Bra-

The samples were prepared from 99.5% pure zirconium.

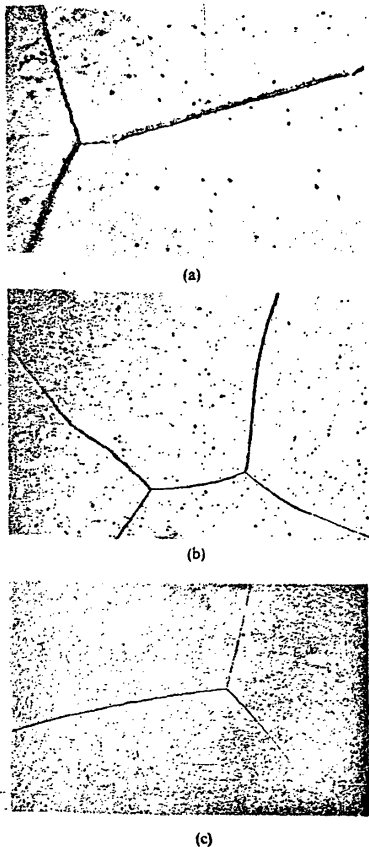


Fig. 1. Photomicrographs of water quenched Zr-Fe-Ti alloys: (a) 91 Zr 4 Fe 5 Ti, 50 \times ; (b) 86 Zr 4 Fe 10 Ti, 205 \times ; (c) 76 Zr 4 Fe 20 Ti, 100 \times .

nium, 99.99% pure iron and 99.9% pure titanium. The alloys were melted in a tungsten electrode arc-furnace under positive argon pressure on a water-cooled copper block. After melting, each alloy sample was inverted and remelted several times to ensure uniform alloying. The specimens so obtained were sealed in evacuated quartz capsules, and given a homogenization treatment for 6 days at 1000°C and then quenched in cold water. From each button we have cut, by using a diamond disc of 0.25 mm thickness, one sample for Mössbauer effect measurements, one for metallographic studies and one for X-ray diffraction measurements. After cutting, all samples were submitted to chemical cleaning. The Mössbauer absorbers were 70 μm thick.

RESULTS

Metallography

Rhines and Gould [2] have used an anodizing etch to identify metallographically the several phases of the zirconium-iron system. In the present work the samples were chemically etched by using a solution composed of 45% nitric acid, 10% hydrofluoric acid and 45% water. Figure 1 shows photomicrographs of samples with 5, 10 and 20 at.% Ti and fixed iron concentration of 4 at.%. Only one phase is seen in these microstructures which show larger grains and very well defined grain boundaries. These microstructures are very similar to those observed for β -Ti(Fe) phases [4] and as we will see later it corresponds to β -Zr(Fe)-Ti phase.

We have also used scanning electron microscopy to investigate the distribution of alloying elements on the sample. By selecting the appropriate X-ray wavelength of each element by means of a given crystal, we recorded either the X-ray counting rate in different regions on the surface of the sample or by scanning the whole surface with the electron beam and simultaneously collecting the intensity of the emitted X-ray in a photograph. The result observed in several samples was that Fe and Ti were uniformly distributed over the Zr matrix. This means that the alloys samples were well homogenized and this result is very important in the discussion about the retention of the β -Zr(Fe) phase.

X-ray diffraction

The samples used in the X-ray diffraction studies were obtained from the button by means of a diamond disc of 0.25 mm thickness. The surface exposed to the X-ray beam was cleaned chemically. From the position of the diffraction lines we have identified all phases present in the alloy and calculated the lattice parameter for each phase. In all samples from 1 up to 7 at.% Ti and 4 at.% Fe we have identified β -Zr in the form of β -Zr(Fe)-Ti and α' -Zr as α' -Zr(Fe)-Ti. For Ti concentrations varying from 8 up to 90 at.% only the β -phase is observed. The variations of the lattice parameter a for the body-centered cubic β -phase and that of a and c for the hexagonal close-packed α' -phase with the Ti concentration are shown in Figs 2 and 3. The change in lattice parameter of the β -phase may

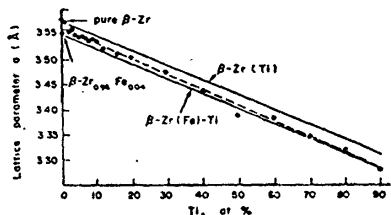


Fig. 2. Lattice parameter of the β -Zr(Fe)-Ti phase vs Ti concentration.

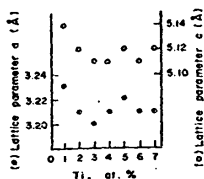


Fig. 3. Lattice parameters a and c of the α' -Zr(Fe)-Ti phase vs Ti concentration.

be understood in terms of the size-factor, which can be defined by

$$SF = \frac{d_p - d_s}{d_s} \times 100$$

where d_p and d_s are the values of closest distance of approach of atoms in the solvent and solute respectively. In the present case, the size-factors for the b.c.c. β -phase are about 13% for Ti-Fe, 8% for Zr-Ti and 20% for Zr-Fe. From these values we see that the Zr-Fe system does not follow the 15% rule of Hume-Rothery. If the change in lattice parameter of the β -phase solid solution follows the Vegard law, it can be expressed by

$$a_{\beta-Zr(Ti)}(c) = a_{\beta-Zr} - (a_{\beta-Zr} - a_{\beta-Ti}) \times c$$

for a pure β -Zr(Ti) phase, and

$$a_{\beta-Zr(Fe)-Ti}(c) = a_{\beta-Zr(Fe)} - (a_{\beta-Zr(Fe)} - a_{\beta-Ti}) \times c$$

for the ternary phase, where β -Zr(Fe) is the starting phase with 4 at.% Fe. In Fig. 2 we show the both curves above defined, as solid lines. The change in lattice parameter of β -Zr(Fe)-Ti phase corresponds nearly to a straight line and Fig. 2 shows that as zirconium is substituted by titanium, the lattice parameter decreases and approximates to the value expected for the β -Zr(Fe)-Ti phase. This means, that the effect of iron on the lattice parameter increases with the titanium concentration and approximates to that of pure β -Ti(Fe). This may be interpreted as a deviation from the random solid solution, in which case the lattice parameter should follow, in average, the Vegard law.

Mössbauer effect studies

The Mössbauer absorbers consisted of foils which were cutted directly from the button by means of a diamond disc and the thickness was reduced up to 70 μ m by chemical polishing. Some of the Mössbauer spectra recorded at room temperature are shown in Fig. 4, in which T refers to Ti and the number to its concentration. All spectra were fitted to Lorentzian lines with a least-squares fit computer program. It can be seen in Fig. 4 that for Ti concentrations from 2 up to 7 at.% the spectrum of each alloy sample is the superposition of a single line, (line width of 0.23 mm/s) and a doublet line, with the line width

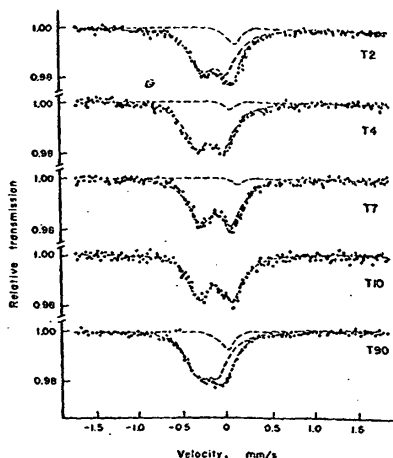


Fig. 4. Room temperature Mössbauer spectra of Zr-Fe-Ti alloys. The doublet corresponds to β -phase and the single line to α' -phase.

varying between 0.28 mm/s and 0.32 mm/s. The spectrum of the sample with 1 at.% Ti shows in addition a doublet line with a larger, but negative isomer shift. For Ti concentrations higher than 7 at.% all spectra were fitted with a single doublet line.

DISCUSSION

From the work of Hayes *et al.* [1] about the Zr-Fe system was stated that Fe is not a stabilizer of the β -Zr phase and as a result of that the β -phase can not be retained by quenching. From the present results we have seen that the addition of 1 at.% Ti in the Zr-Fe alloys is enough to retain larger amount of β -phase. The X-ray diffraction results show that the β -phase is fully retained for Ti concentrations above 8 at.% which is in agreement with the Mössbauer results. Figure 5 shows the change of the quadrupole splitting (QS) of the β -phase with the Ti concentration. It can be seen that the QS is larger than that of pure β -Ti(Fe) phase [4], which is about 0.20 mm/s. Initially it increases with the Ti content of the alloy up to 8-9 at.% Ti reaching about 0.35 mm/s and then decreases suddenly for higher Ti concentrations. The QS

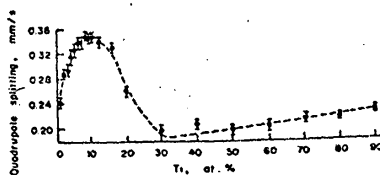


Fig. 5. Dependence of the quadrupole splitting of the β -phase on Ti concentration.

reaches a minimum for about 30 at.% Ti and again increases slowly up to the values of the pure β -Ti(Fe) phase, for which the QS is independent of the Fe concentration [7]. A larger QS for the β -Zr(Fe)-Ti phase compared with β -Ti(Fe) implies in a larger distortion of the cubic symmetry around the Fe atom. This result was expected because of the presence of three different kinds of atoms in the lattice with different atomic diameters. However this effect is smaller in the Ti-rich side.

Figure 6 shows the change of the isomer shift (IS) of the β -phase with Ti concentration. At lower Ti concentration the IS is larger than that of β -Ti(Fe), (the IS is -0.22 mm/s for a sample with 4 at.% Fe), which means that the S-electron density at the Fe nucleus in β -Zr is smaller than that in Ti. Compared with β -Ti(Fe) the charge transfer from Zr to Fe is smaller than that observed for Ti. This smaller charge transfer from Zr to Fe is partially due to the fact that the 5s and 4d band of Zr are higher in energy compared with 4s and 3d for Ti. For alloys with up to about 20 at.% Ti the IS shows a wide dispersion of the results but above that concentration it decreases linearly with Ti up to pure β -Ti(Fe). The isomer shift of the α -Zr(Fe)-Ti phase against the titanium concentration is shown in Fig. 7. It can be seen that it is positive in opposite to α -Ti(Fe) phase [4] and increases with the substitution of zirconium by titanium in the alloy.

The mechanism of stabilization of the β -Zr(Fe) phase by the addition of Ti may be understood by taking into account the difference in the attractive forces between Fe and Ti, and Fe and Zr. By using the Mössbauer second-order Doppler shift Galvão da Silva and Gonsler [8] have determined that the relative force constant between Ti and Fe is about two times the force constant between Ti atoms. This stronger attractive interaction together with the favourable atomic size factor were proposed as the main effect in the stabilization of the β -Ti(Fe) at room temperature. In the Fe-Zr system the size factor is not favourable and this makes the formation of β -Zr(Fe) solid solution more restricted. The addition of Ti to β -Zr(Fe) even in small amounts as 1 at.% is enough to stabilize this phase. It was observed by scanning electron microscopy that Ti and Fe were uniformly distributed over the Zr matrix. From these

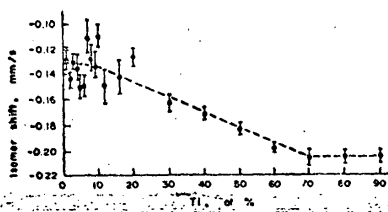


Fig. 6. Dependence of the isomer shift of the β -phase on Ti concentration.

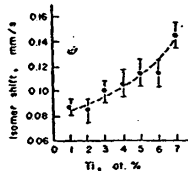


Fig. 7. Dependence of the isomer shift of the α -phase on Ti concentration.

considerations and the fact that the Ti and Zr are completely soluble in each other we may suppose that in the β -phase there is the formation of Ti-Fe pairs through the whole lattice and this locally inhibits the cubic to hexagonal transformation on quenching to room temperature. In such case Ti behaves as a stabilizer of the β -Zr(Fe) phase. Such a mechanism of stabilization may produce short-range ordering which may be present for Ti content higher than 8 at.% for which the β -phase is fully retained, at the same time that the quadrupole splitting decreases from its maximum value. The variation of the QS for titanium concentration lower than 8 at.% may be understood if we assume two kinds of iron configurations in the lattice. In the first the iron atom is surrounded only by zirconium atoms as nearest-neighbours. In the second configuration the iron atom is surrounded by 7 Zr atoms and 1 Ti atom as nearest-neighbours.

In the first case the higher symmetry around the iron atom may produce a smaller electric field gradient at the iron nucleus than in the second case for which the presence of the titanium atom forming a Ti-Fe pair, causes a larger distortion of the lattice, mainly because of the difference in atomic sizes. In this way the QS arising from the Ti-Fe pair configuration must be larger compared with the configuration with only zirconium as nearest-neighbours. This means that the Mössbauer spectrum should be the superposition of two doublet lines. The intensity of each one depends on the relative contribution of each configuration. In the case of a sample with 1 at.% Ti and 4 at.% Fe only about 25% of the iron sites contribute the formation of Ti-Fe pairs, and its contribution to the Mössbauer spectrum is three times smaller than that originating from the configuration with only Zr atoms as nearest-neighbours. As a result of that the experimental spectrum shows the smallest QS. If we substitute zirconium by titanium, by increasing the titanium concentration from 1 up to 8 at.% simultaneously, we also increase the number of Ti-Fe pairs and as a consequence the QS increases and reaches its maximum at about 8 at.% Ti at the same time that the β -phase is fully retained. For larger Ti content, between 8 at.% and 30 at.% the number of titanium atoms around each iron atom is increased, which corresponds to short-range ordering and we observe a decreasing in the QS, which reaches a minimum at about 30 at.% Ti. Therefore the Mössbauer spectrum for the intermediate concen-

tration between 1 and 30 at.% Ti should be the superposition of two doublet lines, they could not be resolved, partially due to the small difference in the isomer shift as shown for the different samples in Fig. 6. For concentrations equal or higher than 30 at.% most of the nearest-neighbours of iron may be titanium and the corresponding configuration is similar to that of Ti-rich alloy, in which the formation of Fe-Zr pairs must be very restricted. For that reason the QS has in both cases nearly the same magnitude. The presence of short-range ordering and the fact that the electric field gradient depends mainly on the nearest-neighbours of the iron atom, makes that the QS remains nearly the same for concentrations between 30 at.% Ti and pure β -Ti(Fe) phase. This result is in agreement with our assumption that titanium stabilizes the β -Zr(Fe) phase through the formation of Ti-Fe pairs, which inhibits locally the cubic to hexag-

onal transformation on quenching to room temperature.

REFERENCES

1. E. T. Hayes, A. H. Robertson and W. L. O'Brien, *Trans. Am. Soc. Metals* **43**, 263, (1951).
2. F. N. Rhines and R. W. Gould, *Adv. X-ray Analysis* **6**, 62 (1963).
3. F. A. Shunk, in *Constitution of Binary Alloys*, first suppl. McGraw-Hill, New York (1958).
4. E. Galvão da Silva and U. Gonser, *Acta metall.* **29**, 903 (1981).
5. J. D. Fast, *Rec. Trav. Chem.* **58**, 973 (1939).
6. P. Duwez, *J. Inst. Metals* **80**, 525 (1952).
7. E. Galvão da Silva, PhD Thesis, Universität des Saarlandes, F.R.G. (1978).
8. E. Galvão da Silva and U. Gonser, *Appl. Phys.* **A27**, 89 (1982).

STUDY OF THE MAGNETIC PROPERTIES OF THE LAVES PHASE TiFe_2^*

E. Galvão da Silva, R.A. Mansur and F.C. Sã Barreto
Departamento de Física - Universidade Federal de Minas Gerais
30.000 - Belo Horizonte - Brazil

ABSTRACT

In the present investigation we have applied the Mossbauer effect to study the temperature variation of the internal magnetic field at the iron nucleus in the Laves phase TiFe_2 . From the combined electric quadrupole and magnetic dipole interaction we have shown that the easy direction of magnetization lies along the c direction and the principal axis of the electric field gradient is aligned in a direction which makes an angle of $70^\circ 32'$ with the magnetic axis for the 6h-sites and zero for the 2a-sites. Also the molecular field theory was applied to analyse the temperature variation of the hyperfine field showing a good agreement with the experimental data but giving a too large atomic magnetic moment for iron.

* Work partially supported by FINEP, CAPES and CNPq (Brazilian Agencies)

INTRODUCTION

The magnetic properties of the Laves phase intermetallic compound TiFe_2 , of the hexagonal crystal structure of the MgZn_2 type, had been extensively investigated (Nakamichi 1968, Wertheim et al. 1969, 1970, Brückner et. al. 1967, 1968, 1970) already fourteen years ago. The single phase exists in a wide composition region, ranging from 65 at.% up to 74 at.% Fe. The Ti-rich material is antiferromagnetic while the Fe-rich material is ferromagnetic. Wertheim et. al. (1970), using the Mössbauer effect with external applied magnetic field, have proposed that the iron in the 2a-sites with $\bar{3}m$ symmetry, has no magnetic moment while the broadening observed for the iron in the 6h-sites with mm symmetry, is due to the large magneto-crystalline anisotropy. Although their results may explain the magnetic behaviour of the iron atoms in the 2a-sites, the problem of the origin of the antiferromagnetic ordering of the 6h-sites remains unexplained.

In the present investigation we have examined this question by studying the temperature dependence of the internal magnetic field in a range from 4.2K up to over the transition temperature of 275K.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The sample in the correct stoichiometry was prepared by inert-electrode arc melting in an argon atmosphere. A small button so obtained was encapsulated in a evacuated quartz ampoule and annealed for one week at 900°C . The powder samples used in the X-ray diffraction and Mössbauer measurements were obtained from the interior of the ingot.

The Mössbauer spectra were recorded with a constant acceleration spectrometer using a ^{57}Co in Rh-matrix source. The absorber was made from crushed powder also used in the X-ray diffraction measurement, whose results agree well with those expected for the TiFe_2 phase.

EXPERIMENTAL RESULTS

The ⁵⁷Fe Mossbauer spectrum obtained at room temperature could be well fitted by a doublet with an isomer shift of -0.282 ± 0.005 mm/s relative to metallic α -iron, quadrupole splitting of 0.39 ± 0.01 mm/s and narrow line width of 0.245 ± 0.005 mm/s, in good agreement with the results found by Wertheim et. al. (1969). Also in the present study it was not possible to resolve the two iron sites in the spectrum because of their very similar Mossbauer parameters. Below the Néel temperature of 275K the spectra can be well resolved in a doublet due to iron in the 2a-sites and a six-line spectrum corresponding to iron in the 6h-sites. Some of the spectra are shown in Fig. 1. For all temperatures the quadrupole splitting due to iron in the 2a-sites remain nearly constant and equal to 0.38 ± 0.01 mm/sec, while the shift in the position of the inner 4-lines relative to the outer lines in the magnetic spectra remains also constant and equal to -0.12 ± 0.01 mm/sec. The linewidths show some broadening at lower temperature when compared to that at room temperature. The total shifts for both sites are shown in Fig. 2. The small temperature dependence is mainly due to the second order Doppler shift.

DISCUSSIONS AND CONCLUSIONS

Total Shift - The experimental data of the total shift of the ⁵⁷Fe Mossbauer line for both sites is shown in Fig. 2. We can see that at low temperature the total shift for the Fe 2a-site is higher than that for the 6h-site and shows a larger dispersion which may reflect the sensitivity of this parameter in the fitting procedure. In both cases it decreases with increasing temperature, almost linearly, and seems to show similar temperature coefficients. Although this temperature variation of the total shift is mainly due to the second order Doppler shift, it seems

that in part it reflects different dynamical processes in both sites. However the dispersion in the experimental points does not allow us any definite conclusion.

Direction of Easy Magnetization - The crystal structure of TiFe_2 is shown in Fig. 3. The iron atoms are arranged in the corners of tetrahedra, which are joined alternately point-to-point and base-to-base in long chains (Fig. 4). The plane formed by the common corners contains the 2a-sites and shows clearly the hexagonal symmetry of the structure. The 2a-sites have a $\bar{3}m$ point symmetry and are arranged along the c direction. On the other hand the plane formed by the base of each tetrahedra contains the 6h-sites, on a Kagomé lattice, each of them with mm point symmetry. Both types of sites have six Fe nearest neighbours at a distance of about 2.40 \AA and six Ti next nearest neighbours at a larger distance of about 2.80 \AA . However there is a significant difference in the spatial arrangement of the Fe sites as can be seen in Fig. 3, which is not enough to make them distinguishable by the Mossbauer effect for temperature higher than the transition temperature. Because the spectrum shows the same isomer shift and quadrupole splitting, it seems that these parameters are defined only by the number and type of neighbours and not by their spatial arrangement. Below the transition temperature the Fe 6h-site orders magnetically while the Fe 2a-site remains paramagnetic. This makes it easier to distinguish both types of sites. We can use this fact and the combined magnetic dipole and electric quadrupole interaction to give us more information about their spatial and relative orientation.

For relatively small quadrupolar admixture and for electric field gradient (EFG) tensor axially symmetric, first-order perturbation theory yields the following general expression for the energy eigenvalues

$$E_{m_I} = \frac{\mu H m_I}{I} + (-1)^{|m_I| + \frac{1}{2}} e^2 Q V_{zz} \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \cdot \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}$$

where θ is the angle that the principal axis of the EFG makes with the axis of the magnetic field. The Mössbauer lines in the presence of the electric quadrupole interaction are shifted by an amount given by

$$\delta_Q = \frac{1}{4} e^2 QV_{zz} \frac{\cos^2\theta - 1}{2}$$

In order to find the value of θ , we have to know the values of $e^2 QV_{zz}$ and δ_Q . From our experimental data we have seen that the quadrupole splitting of the Fe 2a-site does not change below the transition temperature. Moreover the shift of the inner lines relative to the outer lines of the Fe 6h-site magnetic spectrum is constant for all temperatures. Thus it is reasonable to expect that the quadrupole splitting of the Fe 6h-site below the transition temperature has the same value as that at room temperature. In order to calculate θ we will assume that the EFG tensor is axially symmetric. Then by knowing the value of eQV_{zz} (0.78 mm/sec) from the data at room temperature and the experimental value of δ_Q (-0.05 mm/s) obtained from the fitted spectra, we find $\theta = 69^\circ$ and $\lambda = e^2 QV_{zz}/4\mu H = 0.130$. In order to interpret this value for θ , we turn back to the hexagonal crystal structure of $TiFe_2$. Let us assume that the magnetic moments are aligned in the plane labeled H1 in Fig. 3 and that the magnetic axis lies along the c direction, i.e., perpendicular to that plane. Due to the antiferromagnetic interaction the magnetization in the next plane, labeled H2 in the same figure, must point in the opposite direction. On the other hand it is reasonable to expect that the axes of the EFG tensor lie along the directions shown in Fig. 5. As we can see from that figure, for the 2a-sites the axes of the EFG and the magnetic field are parallel ($\theta = 0$) and for the 6h-sites, $\theta = 70^\circ 32'$. This value of θ agrees quite well with the one obtained directly from the experimental data. If this is the correct orientation of the EFG tensor and the magnetic field than it implies that V_{zz} is positive. This result for θ found for $TiFe_2$ is similar to that found for $ZrFe_2$ (Wertheim et. al. 1964) in which, locally, the spatial arrangement of the iron sites is approximately the same.

Temperature Variation of the Magnetic Field - By having found the direction of easy magnetization and knowing that the interaction between magnetic sublattices is antiferromagnetic, we can now discuss the temperature variation of the internal magnetic field shown in Fig. 6. A simplest way to analyse these results is to use the molecular field theory. According to this theory, the magnetization of each sublattice in the antiferromagnetic phase is given by a Brillouin function $B(x)$, with x given by

$$x = (3S/S+1) (M/M_S) (T_N/T)$$

where we have introduced explicitly the saturation magnetization M_S and the Néel temperature T_N . The exchange interaction of an atom with its neighbours decreases rapidly with the distance between them. Thus, we will consider only the interaction between nearest neighbours. Denoting by J the exchange interaction with the z atoms belonging to the other sublattice and J' the interaction with the z' atoms of the same sublattice, we can write the Néel temperature as,

$$K_B T_N = -(2/3)S(S+1) (zJ - z'J')$$

where S , as before, is the net atomic spin quantum number.

Before going into the discussion of the experimental results using the above mentioned approximation, we shall bring in mind the correlation between magnetization and internal magnetic field, which is in fact measured by the Mössbauer effect.

The Hamiltonian for the interaction of the nuclear magnetic dipole moment and the effective magnetic field acting at the nucleus is given by:

$$H_n = - \vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

The main contributions to H are: the Fermi contact field H_c , which arises from the net s-electrons spin density at the nucleus; the orbital field H_o , which arises from the angular orbital momentum L and the dipolar field H_d due to the electronic dipole moment $g\mu_e S$. Hence, the effective magnetic field may be expressed by

$$H = H_c + H_o + H_d$$

In the absence of external fields and in cubic materials, in which the orbital moment is quenched, each of the above terms is proportional to the spin S of the unpaired electrons. We also know that the spontaneous magnetization in the ferromagnetic material as well as the sublattice magnetization in the antiferromagnetic material, is proportional to S , the spin of the unpaired electrons. Therefore, we can also write

$$H = \alpha M_s$$

where α is a constant.

Fig. 6 shows the Brillouin function for two different values of the iron atomic spin S , taking $H_s = 95.7 \text{ KOe}$ and $T_N = 275\text{K}$. From that figure we can see that the best agreement with the experimental points is obtained if we assume $S = 2$. This corresponds to a d^6 electronic configuration for iron in the 6h-sites in this antiferromagnet. Although this value of effective atomic spin of Fe is in good agreement with the experimental data, it is too large and cannot justify the low effective magnetic field obtained for TiFe_2 . In fact, in the above approximation we have considered only the contribution of the nearest neighbours to the magnetic field. We have not included, for example, the Ti next nearest neighbours which have the property of transferring electrons to Fe, as it is found by band theory calculations. (Papaconstantopoulos 1975) and in experimental results for Ti-Fe (Galvão da Silva, et. al. 1985) and Ti-Fe-Zr alloys (Galvão da Silva et. al. 1982).

The effect of this donating property of Ti by filling the Fe d band and reducing the effective atomic spin was very clearly demonstrated in the

study of $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_2$, for which the addition of Zr produces a linear increase of the magnetic field as well as an increase in the Néel temperature (these results will be presented in a forthcoming publication).

Because the Fe atoms in the 2a-sites have no magnetic moment, according to Wertheim et. al (1970), it seems that the antiferromagnetic coupling between sublattices is mainly due to the intermediate titanium atoms. The substitution of these Ti atoms by iron changes the magnetic coupling to ferromagnetic and the saturation magnetic moment is proportional to the excess iron (Nakamichi 1968, Brückner et. al. 1968). On the other hand excess of titanium causes a linear decrease in the Néel temperature (Brückner et. al. 1970).

In conclusion, we have seen that the temperature dependence of the internal magnetic field in TiFe_2 may be well explained by using a simple mean field approximation for $S = 2$, but it predicts a magnetic moment too large for this compound. However, a good agreement between the experimental data and the mean field result is also obtained for $S = 1$, as can be seen in Fig. 5. This value of the effective atomic spin of Fe is more compatible with the effective magnetic field obtained for TiFe_2 .

By assuming that the EFG tensor is axially symmetric, we have shown that the antiferromagnetic coupling is between 6h-sublattices and the magnetic axis lies along the c direction. For that direction of easy magnetization, we have also found, that for the 6h-sites the angle between the principal axis of the EFG and the magnetic axis is $\theta = 70^\circ 32'$, in agreement with the experimental value. The temperature dependence of the total shift in both sites is mainly due to the second order Doppler shift and the quadrupole splitting does not show any appreciable change with the temperature.

REFERENCES

- Brückner W., Kleinstück K. and Schulze G.E.R. 1967 Phys. Stat. Solidi 23 475-480
- Brückner W., Perthel R., Kleinstück K. and Schulze G.E.R. 1968 Phys. Stat. Solidi, -29 211-216
- Brückner W., Kleinstück K. and Schulze G.E.R. 1970 Phys. Stat. Sol. (a), 1 K1-K4
- Galvão da Silva, E., Coelho J.S. and Mansur R.A. 1982 Acta Metall., 30 1829-1833
- Galvão da Silva, E., Preston R.S., Gonser U. 1985 J. Appl. Phys., accepted
- Nakamichi T. 1968 J. Phys. Soc. of Japan, 25 1189
- Papaconstantopoulos D.A. 1975 Phys. Rev. B, 11 4081-4087
- Wertheim G.K., Jaccarino V. and Wernick J.H. 1964 Phys. Rev., 135 A151-A154
- Wertheim G.K., Wernick J.H. and Sherwood R.C. 1969 Sol. Stat. Comm., 7 1399-1402
- Wertheim G.K., Buchanan D.N.E. and Wernick J.H. 1970 Sol. Stat. Comm., 8 2173-2176

FIGURE CAPTIONS

- Figure 1 - Mossbauer spectra of TiFe_2 at various temperatures.
- Figure 2 - Total shift of the Mossbauer line for both sites, 2a and 6h, versus temperature.
- Figure 3 - Crystal structure of TiFe_2 , MgZn_2 type. It is shown the magnetic sublattices, planes of 6h-sites, and planes of 2a-sites.
- Figure 4 - Spatial arrangement of the iron 2a - and 6h-sites.
- Figure 5 - In the tetrahedra we show the direction of easy magnetization (c direction) and the angle θ between the magnetic axis and the principal axis of the EFG. See text.
- Figure 6 - Magnetic hyperfine field against temperature for Fe in the 6h-sites. The Brillouin function for $S = 1$ and $S = 2$ is shown by dashed and solid lines. See text.

