

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNETICAS
E ESTRUTURAS DOS SISTEMAS DE LIGAS

Fe-Al, Fe-Mn E Fe-Mn-Al

Germán Antonio Pérez Alcazar

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNETICAS E ESTRUTURAS
DOS SISTEMAS DE LIGAS Fe-Al, Fe-Mn E Fe-Mn-Al

Germán Antonio Pérez Alcazar

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

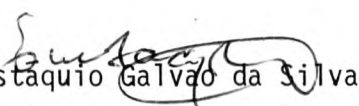
Janeiro - 1986




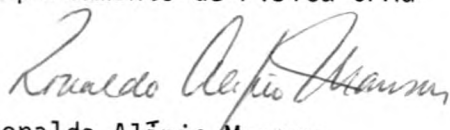
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física


A presente tese, intitulada "ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ESTRUTURAIS DOS SISTEMAS DE LIGAS Fe-Al, Fe-Mn e Fe-Mn-Al", de autoria de GÉRMAN ANTONIO PÉREZ ALCAZAR, submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de DOUTOR EM CIÊNCIAS em 31 de janeiro de 1986.


Belo Horizonte, 31 de janeiro de 1986


Eustáquio Galvão da Silva
- Orientador do candidato
- Presidente da Comissão Examinadora
Departamento de Física - UFMG


José Luiz Aarestrup Alves
Departamento de Física-UFMG


Ronaldo Alípio Mansur
Departamento de Física-UFMG


Rosa Bernstein Scorzelli
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-RJ


Affonso Augusto Guidão Gomes
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-RJ

A minha esposa
Gloria Lucia
e minhas filhas
Aura Lucia e
Diana Maria

AGRADEÇO:

- Ao Doutor Eustáquio Galvão da Silva, meu orientador e amigo, que com seu trabalho, dedicação e paciência muito contribuiu nesta caminhada.
- Ao Doutor João Antonio Plascak, grande amigo e colega, pela sua grande contribuição na parte teórica deste trabalho.
- A minha família, amigos e colegas que de uma ou outra forma contribuíram.

INDICE

| | Página |
|---|--------|
| Resumo..... | |
| Abstract..... | |
| I - Introdução..... | 1 |
| II - Revisão da Teoria do Efeito Mössbauer..... | 6 |
| - 1 - O Efeito Mössbauer..... | 6 |
| - 2 - Interações Hiperfinas..... | 8 |
| III - Propriedades Magnéticas e Termadinâmicas de Li- gas Magnéticas Diluídas: Modelo Teórico..... | 13 |
| - 1 - Modelo de Ising e Procedimento Variacional.. | 14 |
| - 2 - Aproximação com pares de spins ligados des- conexos e spins livres..... | 17 |
| IV - Técnicas Experimentais..... | 23 |
| - 1 - Preparação de Amostras..... | 23 |
| - 2 - Espectroscopia Mössbauer..... | 24 |
| - 3 - Difração de Raios-X..... | 27 |
| V - Propriedades Magnéticas de Ligas Fe-Al..... | 28 |
| - 1 - Resultados Experimentais..... | 28 |
| - 2 - Modelo Estatístico e Interpretação dos Resul- tados Experimentais..... | 32 |
| - 3 - Modelo Teórico e Comparação com os Resultados Experimentais..... | 39 |
| VI - Propriedades do Sistema Ternário Fe-Mn-Al..... | 44 |
| - 1 - Ligas da Fase CCC (Ferrita)..... | 44 |

| | |
|---|----|
| - 1 - Resultados Experimentais..... | 44 |
| - 2 - Analise e Interpretação dos Resultados... | 58 |
| - 2 - Ligas da Fase CFC (Austenita)..... | 61 |
| - 1 - Resultados Experimentais..... | 62 |
| - 2 - Analise e Discussão dos Resultados..... | 63 |
| VII - Resumo e Conclusões..... | 76 |
| Bibliografia..... | 80 |
| Apêndice A..... | 82 |
| Apêndice B..... | 83 |
| Apêndice C..... | 84 |

RESUMO

Neste trabalho estudamos as propriedades magnéticas dos sistemas de ligas: binárias Fe-Al da fase CCC, binárias Fe-Mn da fase CFC e ternárias Fe-Mn-Al das fases CCC e CFC; todas elas temperadas desde 1000°C. Este tratamento garante que as ligas são todas desordenadas.

Nas ligas Fe-Al a fase desordenada ferromagnética (α -Fe) estende-se até a concentração crítica de Al, $q_c=0.475$. A transição ferro-paramagnética obtida pelo aumento da concentração de Al ou temperatura, é feita por etapas. Estas etapas são consequência do caráter aleatório de como o Al penetra nos sítios do Fe. As propriedades magnéticas destas ligas são bem interpretadas utilizando o modelo de Ising diluído por sítio utilizando um método variacional baseado na desigualdade de Bogolyubov e uma aproximação de pares de spins desconexos e spins livres. Neste modelo utilizamos uma constante de troca J dependente da concentração, como consequência da dilatação da rede, produzida pelo Al.

Os estudos das ligas ternárias da fase CCC mostraram que o Mn entra aleatoriamente na rede e suas propriedades magnéticas mostram-se similares às das binárias Fe-Al, sugerindo que suas propriedades podem ser tratadas com o modelo de Ising diluído por sítio, mas com J constante, já que o Mn

não dilata a rede. Disso resulta que as ligas são ferromagnéticas com o Al e o Mn como diluidores desta interação.

Os estudos das ligas ternárias CFC mostraram que elas são antiferromagnéticas para baixos conteúdos de Al e paramagnéticas para maiores conteúdos de Al. O Mn é o átomo responsável pela troca antiferromagnética e os átomos de Al e Fe diluem esta interação.

ABSTRACT

In this work we studied the magnetic properties of the alloy systems: Fe-Al binary alloys in the BCC phase, Fe-Mn binary alloys in the FCC phase and Fe-Mn-Al ternary alloys in the BCC and FCC phases. All these alloys were quenched from 1000°C and this heat treatment assures that the alloys are all disordered.

In the Fe-Al alloys the ferromagnetic disordered phase (α -Fe) is extended to the critical Al concentration of $x_c=0.475$. The ferro- to paramagnetic transition obtained as observed by Mössbauer effect, due to the increase of Al concentration or the temperature, is done in steps. These steps are a consequence of the random occupation of the Fe sites by Al. The magnetic properties of the alloys are well interpreted utilizing a site diluted Ising model using the variational method based in the Bogolyubov inequality and an approximation of linked spins pairs and free spins. In this model system we utilized a exchange constant J which depends of the Al concentration, due to the expansion of the lattice.

The studies of ternary alloys in the BCC phase show that the Mn atom penetrates in the lattice in a random way and that the magnetic properties of these alloys systems are similar to that of the Fe-Al alloys. This suggests that it may be possible to apply the site diluted Ising model, but

be possible to apply the site diluted Ising model, but with a constant exchange parameter J , to investigate its magnetic properties. The alloys are ferromagnetic and disordered with the Al and Mn atoms acting as dilutors of this interaction.

The studies of ternary alloys in the FCC phase show that they are antiferromagnetic for small Al concentration and paramagnetic for higher Al concentration. The Mn atom is responsible for the antiferromagnetic exchange and the Al and Fe dilute this interaction.

I. INTRODUÇÃO

Neste trabalho apresentamos os resultados do estudo por Espectroscopia Mössbauer de transmissão e difração de raios-X dos sistemas de ligas Fe-Mn e Fe-Mn-Al na fase CFC (austenita) e Fe-Al e Fe-Mn-Al na fase CCC (ferrita).

A motivação deste trabalho se deve, principalmente, ao fato destes sistemas apresentarem propriedades magnéticas muito interessantes para as quais podemos testar diversos modelos estatísticos que auxiliem na compreensão destas propriedades. A interpretação destas propriedades permitirá, posteriormente, tentar uma possível aplicação da liga a base de Fe, Mn e Al como aço inox, sendo o Al e o Mn substitutos do Cr e Ni nos aços inox convencionais. Este aço teria a vantagem de ser mais leve (~13%) e mais barato.

Acerca das ligas ternárias Fe-Mn-Al, são vários os trabalhos que encontramos na literatura. O primeiro deles foi realizado por Chakrabarti⁽¹⁾, no qual mostra-se o diagrama de fases em equilíbrio a 1000° C, obtido por difração de raios-X. Este diagrama é mostrado na figura I-1. Nele pode-se detectar as duas fases principais: austenita (CFC) e ferrita (CCC) que são estruturas próprias para aplicações tecnológicas. Esta temperatura é escolhida porque nela a fase austenítica apresenta uma grande faixa de composição. No diagrama

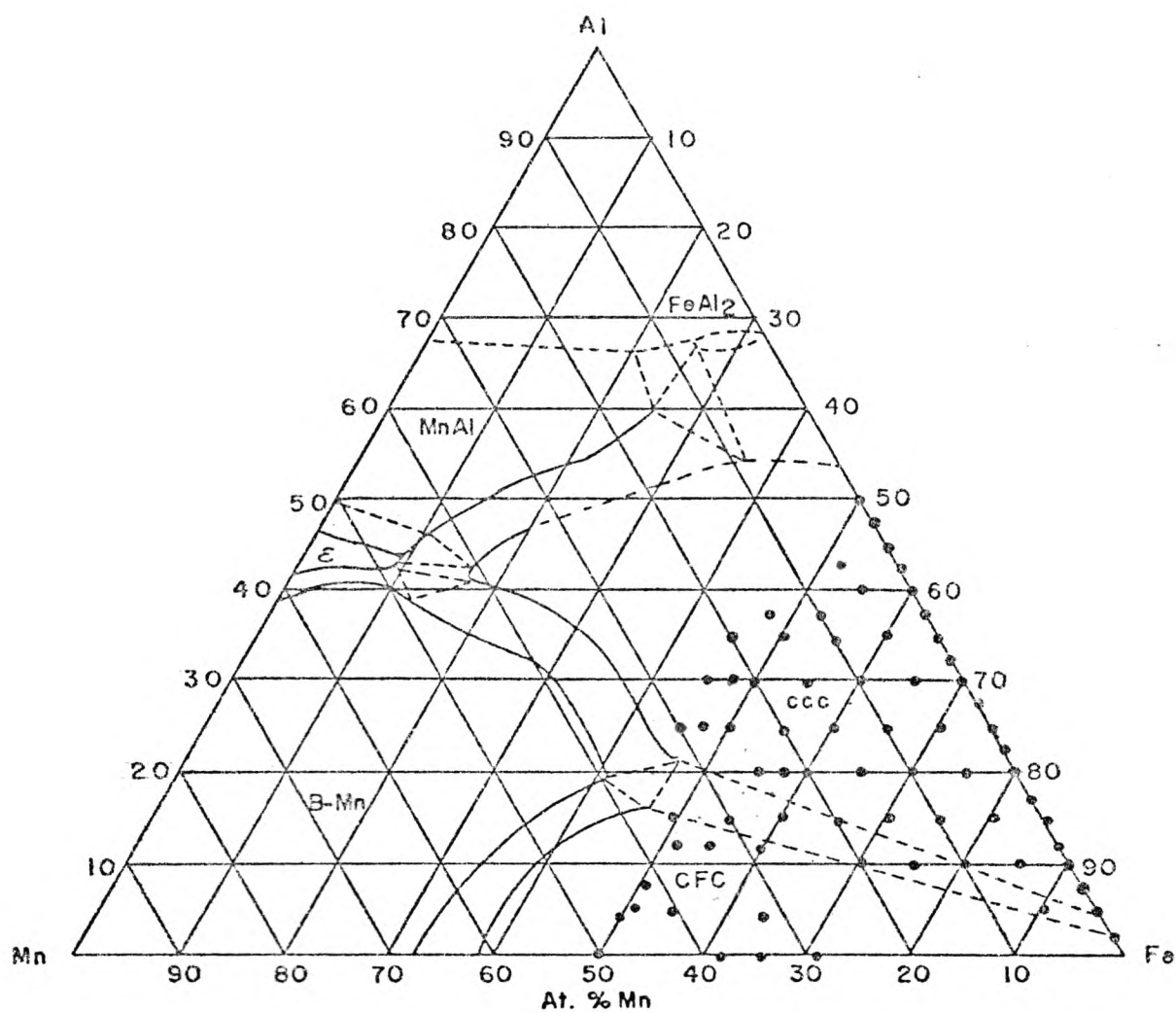


Fig. I.1 - Seção isoterma do sistema Fe-Mn-Al a 1000°C, mostrando as diferentes fases e as ligas estudadas (●) neste trabalho.

colocamos as diferentes ligas estudadas neste trabalho. Temos também o trabalho de Tavares⁽²⁾, no qual mostra-se que o domínio de fase austenítico é ligeiramente menor que o apresentado por Chakrabarti. O presente autor mostrou⁽³⁾ que na fase austenítica temos uma transição antiferro-paramagnética com o aumento da concentração de Al e uma transição ferro-paramagnética na fase ferrítica com o aumento do conteúdo de Al ou de Mn, para as quais pretendemos encontrar uma justificativa teórica. Mostrou-se também que na fase austenítica as ligas oxidam com facilidade, como uma consequência da segregação do Al, principalmente nos contornos de grão.

Com referência às ligas binárias na fase austenítica (γ -FeMn), são poucos os trabalhos publicados^(4,5,6), os quais mostram que, para baixos conteúdos de Mn (< 8 at.%) a liga é paramagnética, e para maiores concentrações, o Mn provoca uma interação antiferromagnética, com o campo hiperfino saturando-se em ~ 12 at.% Mn, com um valor de ~ 40 KOe, o qual se mantém constante até ~ 55 at.% Mn. Acima desta concentração ocorre a transição para a fase β -Mn⁽⁷⁾, mostrada na figura I-1. Sugere-se nestes trabalhos o modelo do elétron itinerante para interpretar as propriedades termodinâmicas deste sistema.

Na fase CCC da liga binária Fe-Mn (α -FeMn) os estudos mostram^(8,9) que esta fase é estável unicamente para concentrações de Mn menores que 12 at.% e que a substituição de átomos de Fe por Mn, na primeira esfera de coordenação do Fe, provoca um decréscimo linear do campo hiperfino no Fe com um valor de 7.55% de 330 KOe por átomo substituído, assim como

uma diminuição, que se supõe menor que 3% de 330 KDe por átomo de Fe substituído na segunda esfera de coordenação.

Sobre as ligas binárias Fe-Al são muitos os trabalhos publicados. Dependendo do tratamento térmico as ligas podem ser: totalmente desordenadas e ferromagnéticas^(10,11,12) na faixa $0 \leq q \leq 0,5$, sendo q a fração atômica de Al, quando temperadas desde $T \geq 800^\circ \text{C}$ ou trabalhadas a frio; desordenadas e ferromagnéticas independente do tratamento térmico na faixa $0 \leq q \leq 0,18$ e ordenadas tipo Fe_3Al ou FeAl não-estequiométrico dependendo da composição e do tratamento térmico para $T \geq 750^\circ \text{C}$ ^(11,12,13). As ligas ordenadas, perto de $q = 0,3$, apresentam⁽¹³⁾ uma queda brusca na magnetização até $q = 0,4$ para posteriormente cair lentamente para 0 em $q = 0,5$. Sato⁽¹⁵⁾ propõe que, nesta faixa de composição, ocorre uma transição ferro-antiferromagnética sendo a interação entre primeiros vizinhos Fe ferromagnética e os segundos vizinhos apresentam uma interação de supertroca antiferromagnética via átomos de Al. Mas as tentativas experimentais⁽¹⁶⁾ não confirmam esta hipótese. Por esta razão Shiga⁽¹²⁾ sugere a existência do spin glass como estado magnético perto da região anômala. Esta hipótese foi testada teoricamente por Shukla⁽¹⁷⁾ e Grest⁽¹⁸⁾ obtendo resultados que concordam com os experimentais. As ligas desordenadas⁽¹⁰⁾ não apresentam este comportamento anômalo da magnetização e suas propriedades magnéticas são interpretadas teoricamente⁽¹⁹⁾ utilizando o modelo de Ising diluído por sitio. Com ele consegue-se também uma relação entre o campo hiperfino médio e a magnetização.

Apresentamos nesta introdução o problema a ser estudado, bem como as bases físicas e tecnológicas que se têm até o momento, as quais utilizaremos na interpretação dos nossos resultados. No Capítulo II apresentaremos um resumo da teoria sobre espectroscopia Mössbauer e suas aplicações; no Capítulo III faremos uma exposição do método teórico utilizado na interpretação dos resultados experimentais; no Capítulo IV faremos um resumo das técnicas experimentais que foram utilizadas; no Capítulo V apresentaremos os resultados experimentais bem como os cálculos teóricos das ligas Fe-Al e no Capítulo VI faremos a apresentação e discussão dos resultados das ligas na fase CCC e CFC. No capítulo VII faremos o resumo do trabalho e as conclusões. Os apêndices A e B apresentam copias de dois trabalhos submetidos a publicação, os quais mostram os resultados experimentais (A) e os teóricos (B) das propriedades magnéticas do sistema de ligas desordenadas Fe-Al. Finalmente o apêndice C contém o programa em linguagem Fortran utilizado para o cálculo teórico de distribuições de campo hiperfino.

II. REVISÃO DA TEORIA DO EFEITO MOSSBAUER

Neste capítulo faremos uma curta revisão sobre a teoria do efeito Mössbauer e falaremos também das diferentes interações hiperfinas que podem ser detectadas por esta técnica.

II - 1. O EFEITO MOSSBAUER.

Quando um núcleo decai de um estado excitado E_e para o fundamental E_f , emite um raio gamma com uma energia

$$E = E_f - E_e - R \quad , \quad (1-1)$$

energia da qual foi diminuída a energia R de recuo do núcleo, resultante da conservação do momentum linear. A energia E transportada pelo fóton poderá excitar um núcleo idêntico se ela for igual à diferença de energia entre os níveis fundamental e excitado deste núcleo, acrescida da sua energia de recuo. Se as larguras das linhas de emissão e absorção satisfizerem a relação $\Gamma > 2R$, será observada ressonância fluorescente. Outro fator que favorece a ressonância é o alargamento por efeito térmico ou alargamento Doppler, mas com uma diminuição na intensidade da linha.

Se os núcleos emissor e absorvedor encontram-se em um

sólido, suas energias de ligação à rede são várias ordens de magnitude maiores que aquelas de recuo por emissão ou absorção. Isto faz com que os átomos não possam vibrar livremente, aumentando assim suas massas efetivas em uma ordem de 10^{15} , com o que as energias de recuo e a devida ao efeito Doppler diminuem consideravelmente. Mas esta energia de recuo pode ser igual a uma das energias de vibração do sólido (fonons). Quando o processo de emissão ou absorção dá-se sem excitação dos modos de oscilação do sólido, teremos um processo zero-fonon. Falamos então que ocorre efeito Mössbauer quando a emissão e absorção do raio- γ é feita mediante processos zero-fonon em cada sólido (emissor e receptor).

Mostrou-se⁽²⁰⁾ que as condições necessárias para observar o efeito Mössbauer são: energia de recuo pequena, temperatura de Debye grande e temperatura do sólido pequena.

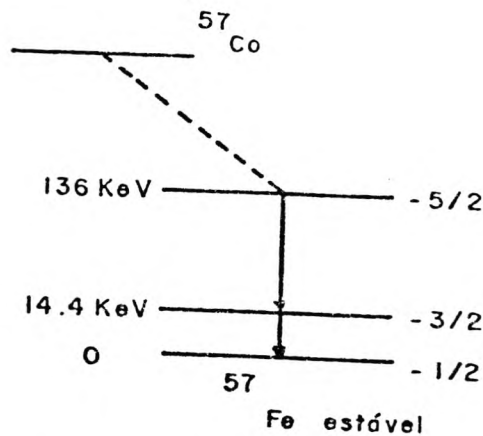


Fig. II.1 - Processo de emissão de raios γ como resultado do decaimento do núcleo de ^{57}Co .

O núcleo mais comumente utilizado em espectroscopia Mössbauer é o do ^{57}Fe . Na figura II-1 mostramos o processo de emissão dos raios- γ , o qual origina-se na captura pelo nú-

cleo de ^{57}Co de um elétron, ficando então como núcleo de ^{57}Fe em um nível de energia excitado. Dos possíveis raios- γ emitidos no decaimento, é selecionado aquele que resulta do decaimento do primeiro estado excitado ao fundamental com energia $E = 14,4 \text{ KeV}$ e largura natural $\Gamma = 5 \times 10^{-9} \text{ eV}$. Notemos que estes valores nos fornecem uma relação Γ/E da ordem de 10^{-13} , ou seja, para este núcleo a medição da energia se faz com uma aproximação de uma parte em 10^{13} . Esta grande precisão nos permite detectar as interações hiperfinas sobre o núcleo Mössbauer, as quais fornecem informações sobre o núcleo, o campo interno e as ligações químicas. Sobre estas interações falaremos a seguir.

II - 2. INTERACOES HIPERFINAS.

Quando o núcleo-sonda Mössbauer está presente em um sólido, ele experimenta interações elétricas e magnéticas com sua vizinhança, via as camadas eletrônicas ou cargas elétricas dos átomos vizinhos. As principais interações elétricas podem ser obtidas considerando-se a expressão da energia de interação entre o núcleo, com distribuição de carga $\rho(\vec{X})$ e carga total Ze , e o potencial $\phi(\vec{X})$ devido a todas as cargas elétricas em torno dele. Assim tem-se

$$W = \int_N \rho(\vec{X}) \phi(\vec{X}) d\tau, \quad (2-1)$$

onde a integração é sobre todo o volume envolvendo o núcleo.

Fazendo-se uma expansão em serie de Taylor do potencial $\phi(\vec{X})$ (3), obtem-se os seguintes termos:

a) o termo de interação entre a carga nuclear, considerada como puntual, e o potencial elétrico neste ponto (origem). Esta interação desloca igualmente os níveis nucleares, sem mudar as energias de transição nuclear.

b) o termo de interação monopolar elétrica, W_0 , o qual é a contribuição á energia eletrostática como consequência do tamanho finito do núcleo e sua interação com a densidade eletrônica no núcleo. O tamanho do núcleo varia com o estado quântico em que ele se encontra, logo a interação monopolar será também diferente para cada estado. Isto faz com que a energia com que o raio- γ é emitido do núcleo, no decaimento, seja acrescida num valor ΔW_0 , a qual é a diferença das energias monopolares entre os dois estados nucleares (deslocamento isomérico). Como os núcleos emissor e absorvedor apresentam diferentes vizinhanças, o raio- γ precisa ter um acréscimo de energia para produzir ressonância no núcleo absorvedor, dado por

$$\delta = \Delta W_{0A} - \Delta W_{0E} \quad (2-2)$$

onde os sub-índices referem-se ao absorvedor e emissor respectivamente. δ é chamado de desvio isomérico.

No laboratório esta diferença de energia é compensada ao se movimentar o emissor com uma velocidade $v_0 = c(\delta / E)$ para se obter ressonância, sendo c a velocidade da luz e E a diferença de energia entre os estados excitado e fundamental. Por outro lado o desvio isomérico dá informações sobre a

densidade de elétrons s no núcleo.

c) o termo de interação quadropolar elétrica, W_2 , é devido a interação do momento de quadropolo elétrico nuclear (o qual resulta da não esfericidade do núcleo) com o gradiente de campo elétrico na posição do núcleo. No caso do ^{57}Fe esta interação levanta parcialmente a degenerescência do primeiro nível excitado que tem spin $3/2$.

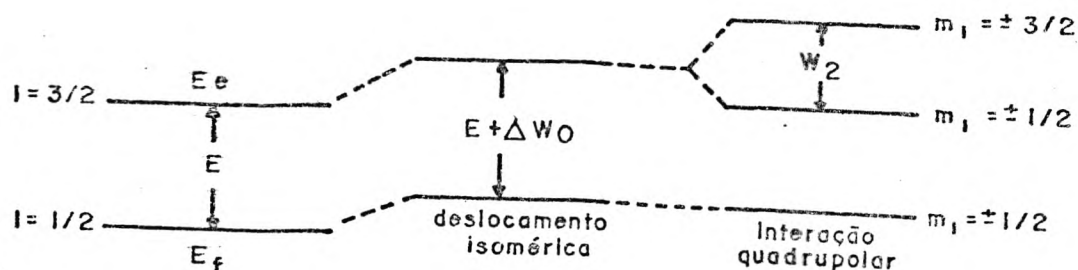


Fig. II.2 - Interações elétricas no núcleo de ^{57}Fe .

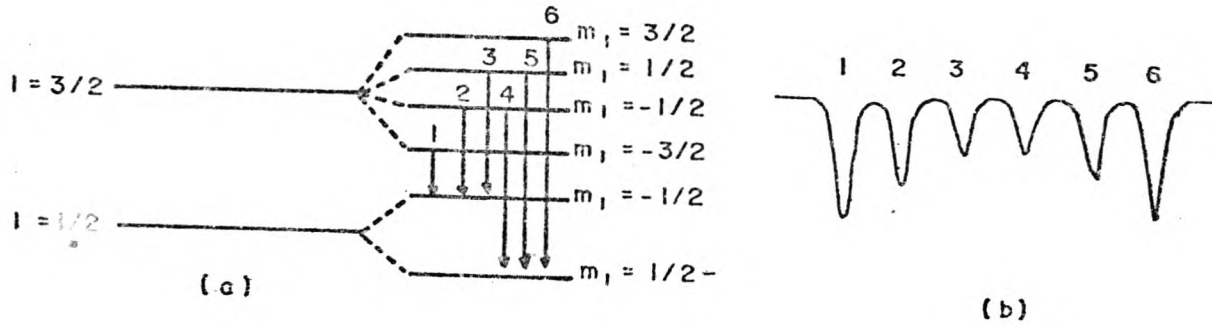
A figura II-2 mostra o efeito das interações elétricas no núcleo de ^{57}Fe . Outras interações elétricas detectadas pelo núcleo são geralmente desprezíveis (aquelas de ordem superior que aparecem na expansão de $\Phi(\vec{X})$ na equação 2-1).

Das diferentes interações magnéticas detectadas pelo núcleo, a mais importante é aquela que aparece na interação do momento de dipolo magnético nuclear $\vec{\mu}$ com o campo magnético \vec{H} atuando no núcleo. A energia associada a esta interação é dada por

$$M = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} . \quad (2-3)$$

Esta interação levanta totalmente a degenerescência dos

níveis de energia e o número de linhas do espectro é determinado pelo número de subníveis dos estados nucleares e pelas regras de seleção. Na figura II-3 mostramos a interação magnética para o ^{57}Fe .



II.3. a) Estrutura magnética hiperfina do núcleo de ^{57}Fe . b) Espectro Mossbauer correspondente.

O campo \vec{H} da expressão (2-3) é o campo magnético interno total na posição do núcleo. Ele resulta de várias contribuições⁽²⁰⁾, sendo uma delas devida ao momento magnético orbital dos elétrons e outra devida aos dipolos eletrônicos. Estas duas contribuições são fracas e contribuem muito pouco para o campo no núcleo, principalmente nos elementos de transição. A principal contribuição é devida à interação de contacto de Fermi, a qual resulta da polarização dos spins dos elétrons de camadas mais internas, pela sua interação com os elétrons de camadas mais externas incompletas. Tem-se assim, como consequência, uma densidade de spin diferente de zero no núcleo. O campo que aparece no núcleo depende então da configuração eletrônica das camadas externas incompletas, a qual por sua vez é sensível à interação química e a temper-

ratura, bem como da presença de defeitos na vizinhança. Isto faz com que apareçam flutuações, no espaço e no tempo, dos momentos magnéticos. A competição destas interações determina o comportamento magnético do material, podendo ele se apresentar como ferro, antiferro ou paramagnético.

III. PROPRIEDADES MAGNETICAS E TERMODINAMICAS DE LIGAS MAGNETICAS DILUIDAS: MODELO TEORICO

No estudo das propriedades termodinâmicas de modelos estatísticos, dois tipos de tratamentos têm sido adotados de acordo com o comportamento das variáveis termodinâmicas obtidas experimentalmente. Estes modelos são chamados de localizado (Heisenberg, Ising, Potts), no qual os spins ocupam um lugar bem definido na rede e de elétron itinerante (modelos de banda), no qual os elétrons que dão origem ao magnetismo do material não têm uma posição fixa na rede.

No estudo do ferromagnetismo dos metais de transição, estes modelos mostram acertos e desacertos. Por exemplo, o modelo do elétron itinerante explica o fato de termos um número não inteiro de magnetons de Bohr, prevê a magnetização espontânea do Fe, Co e Ni, explica também a grande energia coerciva, os grandes coeficientes dos termos não lineares em T do calor específico a baixa temperatura; fenômenos estes que não podem ser explicados pelos modelos localizados. Em contraposição, o modelo do elétron itinerante não explica o comportamento da susceptibilidade para $T > T_c$, o fato de T_c teórico ser maior que T_c experimental para Fe e Ni, etc. Estes fenômenos, contudo, são explicados pelos modelos localizados.

E por isso que atualmente tenta-se obter um modelo teórico unificado que forneça resultados razoáveis para todos os fenômenos acima mencionados.

Neste trabalho obtivemos ligas na fase CCC que, por espectroscopia Mössbauer, evidenciam seu caráter ferromagnético, além de indicar os sítios mais prováveis que aparecem na distribuição de campo hiperfino. Isto nos sugere pensar que os spins estão localizados na rede. Por esta razão foi escolhido um modelo localizado para tentar interpretar o comportamento magnético destas ligas. As ligas na fase CFC apresentam um comportamento magnético que de acordo com Ishikawa⁽²⁾, seria razoável ser estudado utilizando o modelo do elétron itinerante. Hubbard⁽³⁾ tem uma proposta para este modelo. Este é um problema que pretendemos investigar posteriormente. Neste capítulo nos dedicaremos a expor brevemente o modelo localizado que nos permite interpretar nossos resultados experimentais para as ligas CCC.

III-1. MODELO DE ISING E PROCEDIMENTO VARIACIONAL

Para obter-se as propriedades termodinâmicas utilizamos o modelo de Ising, cujo Hamiltoniano pode-se escrever na forma

$$H = - J \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i, \quad (3-1)$$

onde o primeiro somatório estende-se sobre os pares de primeiros vizinhos na rede, J é o parâmetro de troca, h é o

campo externo e $\sigma_i = \pm 1$ para todo i . A energia livre pode ser obtida, aproximadamente, utilizando uma técnica variacional baseada na desigualdade de Bogolyubov⁽²¹⁾

$$\Phi(\gamma) = F_0(\gamma) + \langle H - H_0(\gamma) \rangle_0 \geq F, \quad (3-2)$$

onde F é a energia exata associada ao Hamiltoniano definido por H , $F_0(\gamma)$ é a energia livre do Hamiltoniano tentativa $H_0(\gamma)$ com γ referindo-se aos parâmetros variacionais, $\langle \dots \rangle_0$ é a média térmica no sistema definido por H_0 . Obtêm-se diferentes aproximações dependendo do Hamiltoniano tentativa H_0 que seja escolhido.

Como uma ilustração do método, escolhamos o modelo de Ising puro na aproximação de campo médio, ou seja, o Hamiltoniano tentativa pôde-se escrever como

$$H_0 = -\gamma \sum_i \sigma_i, \quad (3-3)$$

onde γ é o campo molecular. A função partição para este Hamiltoniano é

$$\begin{aligned} Z_0 &= \sum_{\{S\}} e^{-\beta H_0} = \sum_{\{S\}} e^{\beta \gamma \sum_i \sigma_i} = \left(\sum_{\sigma=\pm} e^{\beta \gamma \sigma} \right)^N = (e^{\beta \gamma} + e^{-\beta \gamma})^N = \\ &= (2 \cosh \beta \gamma)^N, \end{aligned} \quad (3-4)$$

onde a somatória $\sum_{\{S\}}$ é feita sobre todos os estados.

Com Z_0 obtemos a magnetização da forma

$$M = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_0}{\partial \gamma} = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial \gamma} [\ln(2 \cosh \beta \gamma)]. \quad (3-5)$$

Então a magnetização por sítio é obtida fazendo

$$m = M/N = \tanh \beta \gamma . \quad (3-6)$$

Assim a energia livre correspondente a H_0 é

$$F_0 = -kT \ln Z_0 = -kT \ln(2 \cosh \beta \gamma) , \quad (3-7)$$

logo

$$\begin{aligned} \langle H - H_0 \rangle_0 &= \langle -J \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i + \gamma \sum_i \sigma_i \rangle_0 \\ &= -J N z m^2 / 2 - h N m + \gamma N m , \end{aligned} \quad (3-8)$$

onde o número total de ligações é $Nz/2$, z é o número de primeiros vizinhos, $\langle \sigma_i \rangle_0 = m$ e $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle_0 = \langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_j \rangle_0 = m^2$, desprezando-se correlações entre spins.

A energia livre obtida será

$$\Phi = -kT N \ln(2 \cosh \beta \gamma) - J N z m^2 / 2 - h N m + \gamma N m , \quad (3-9)$$

ou

$$\Phi = -kT \ln(2 \cosh \beta \gamma) - J z m^2 / 2 - h m + \gamma m . \quad (3-10)$$

Minimizando Φ com referência ao parâmetro variacional obtemos

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \gamma} = -\tanh \beta \gamma - J z m \frac{\partial m}{\partial \gamma} - h \frac{\partial m}{\partial \gamma} + \gamma \frac{\partial m}{\partial \gamma} + m = 0 ,$$

ou

$$\gamma = h + J z m . \quad (3-11)$$

Assim (3-6) fica da forma

$$m = \tanh(\beta J m z + h) \quad , \quad (3-12)$$

a qual para campo externo nulo, $h = 0$, resulta

$$m = \tanh(\beta J m z) \quad , \quad (3-13)$$

que é o mesmo valor obtido usando a aproximação de campo médio. Neste trabalho adotaremos um procedimento sugerido por Ferreira et alii⁽²²⁾, o qual apresentaremos a seguir.

III-2. APROXIMACAO COM PARES DE SPINS LIGADOS DESCONEXOS E SPINS LIVRES.

Nesta aproximação o Hamiltoniano tentativa escreve-se na forma

$$H_0 = - J \sum_p \sigma_i \sigma_j - \gamma_p \sum_p (\sigma_i + \sigma_j) - \gamma_s \sum_s \sigma_i \quad , \quad (3-14)$$

onde \sum_p é a somatória sobre todos os n pares de spins desconexos, (como o par (1,4), etc., da figura III-1) e \sum_s é a soma sobre todos os $(N-2n)$ spins livres (como 2, etc., da mesma

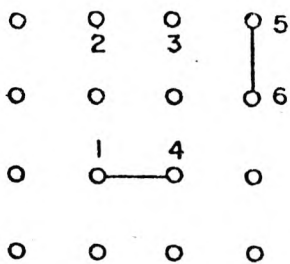


Fig. III-1 - Pares de spins ligados e desconexos: (1,4) e (5,6) e spins livres 2,3,etc.

figura). γ_p e γ_s são os campos moleculares que serão determinados pela minimização de Φ e impondo a condição de que a

magnetização obtida, considerando-se pares ligados, é igual àquela obtida dos spins livres.

O cálculo da função partição é feito de forma análoga a (3-4) obtendo-se então

$$Z_0 = Z_p^n Z_s^{N-2n}, \quad (3-15)$$

onde

$$Z_p = e^{\beta J} 2 \cosh \beta \gamma_p + 2e^{-\beta J}; \quad Z_s = 2 \cosh \beta \gamma_s, \quad (3-16)$$

são as funções partição para pares de spins e para spins livres, respectivamente, e $\beta = 1/kT$.

Admitiremos aqui também que não existe correlação entre spins, logo $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = m^2$. Assim a energia livre associada ao Hamiltoniano tentativa pode-se obter como

$$F_0 = -kT \ln Z_0 = -nkT \ln Z_p - kT(N-2n) \ln Z_s. \quad (3-17)$$

Também podemos escrever

$$\begin{aligned} \langle H - H_0 \rangle_0 &= \langle -J \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i + J \sum_p \sigma_i \sigma_j + \gamma_p \sum_p (\sigma_i + \sigma_j) + \gamma_s \sum_s \sigma_i \rangle_0 \\ &= -JNzm^2 / 2 - hNm + Jnm^2 + 2nm\gamma_p + (N-2n)\gamma_s m. \end{aligned} \quad (3-18)$$

A expressão final de Φ é então dada por

$$\begin{aligned} \Phi &= -kT \ln Z_p - kT(N-2n) \ln Z_s - JNzm^2 / 2 - hNm + Jnm^2 \\ &\quad + 2nm\gamma_p + (N-2n)\gamma_s m. \end{aligned} \quad (3-19)$$

A minimização em relação a m nos fornece

$$-JNzm - hN + Jn2m + 2n\gamma_p + (N-2n)\gamma_s = 0. \quad (3-20)$$

Observando a expressão (3-19) podemos notar que Φ é uma função que decresce monotonicamente com o número de pares n . Então, se queremos uma melhor aproximação para a energia livre verdadeira teremos que escolher o maior valor possível de n . Mas, o número de pares não pode ser maior que $N/2$. Como Φ não tem descontinuidade em $n = N/2$, supomos que n pode ser maior que $N/2$ (isto implica então que podemos ter aglomerados de mais de dois spins). Para determinar o valor de n , comparamos a expansão de Φ para altas temperaturas com aquela de F correspondente a uma rede de Ising quadrada⁽²²⁾. Esta comparação nos fornece um valor

$$n = Nz/2, \quad (3-21)$$

o qual incluímos em (3-20) para obtermos

$$\gamma_s = z\gamma_p / (z-1), \quad (3-22)$$

para $h = 0$.

Obteremos agora os valores da magnetização para pares de spins e spins livres, as quais igualamos

$$m = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_s}{\partial \gamma_s} = \frac{1}{2\beta} \frac{\partial \ln Z_p}{\partial \gamma_p}, \quad (3-23)$$

obtendo-se

$$\tanh \beta \gamma_s = \frac{\sinh 2\beta \gamma_p}{\cosh 2\beta \gamma_p + e^{-2\beta J}}. \quad (3-24)$$

Para temperaturas perto da temperatura crítica, $T = T_c$, te-

remos que $m_s = m_p = 0$ e $\gamma_p = \gamma_s = 0$, e de (3-24) resulta

$$\beta_c J = \frac{1}{2} \ln(z/(z-2)) , \quad (3-25)$$

expressão esta que nos fornece as temperaturas críticas para as diferentes redes, excepto a rede unidimensional ($z = 2$).

Substituindo (3-22) em (3-24) obtemos a expressão

$$\tanh \frac{\beta z \gamma}{z-1} = \frac{\sinh 2\beta J}{\cosh 2\beta J + e^{-2\beta J}} , \quad (3-26)$$

a qual é utilizada para calcular a dependência da magnetização com a temperatura para diferentes redes. O método matemático para obter estes valores no computador é o método de Newton-Raphson.

A aproximação mostrada nesta seção foi feita considerando-se uma rede constituída por átomos idênticos. Mas ela pode ser utilizada para o caso de um modelo de Ising diluído por sitio onde as ligações nos sitios de um certo tipo de átomo é diluída por outro tipo de átomo que magneticamente comporta-se como buraco⁽¹⁹⁾. Neste caso existe uma distribuição de probabilidade

$$P(\epsilon_i) = p \delta(\epsilon_i - 1) + (1-p) \delta(\epsilon_i) , \quad (3-27)$$

onde p é a concentração dos átomos magnéticos e o parâmetro de troca é fornecido como $J_{ij} = \epsilon_i \epsilon_j J$ com $\epsilon_i = 1$ ou 0 , dependendo se o sitio está ou não ocupado por um átomo magnético.

Com diluição por sitio as expressões para cálculo da

temperatura crítica e magnetização ficam da forma

$$\beta_c J = \frac{1}{2} \ln \frac{(z-1)p + 1}{(z-1)p - 1}, e \quad (3-28)$$

$$\tanh \frac{\beta z \gamma_p}{z-1} = (1-p) \tanh \beta \gamma_p + \frac{p \sinh 2\beta \gamma_p}{\cosh 2\beta \gamma_p + e^{-2\beta J}}. \quad (3-29)$$

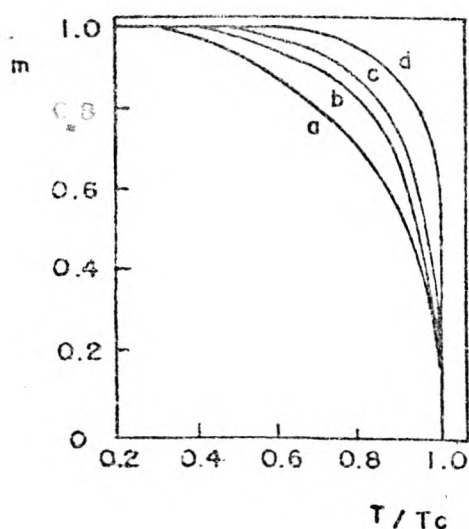


Fig. III-2 - Magnetização reduzida contra temperatura para uma rede quadrada no modelo de Ising.

a) Aproximação de campo médio; b) Procedimento variacional sô com pares; c) procedimento variacional com pares e quadrados; d) resultado exato.

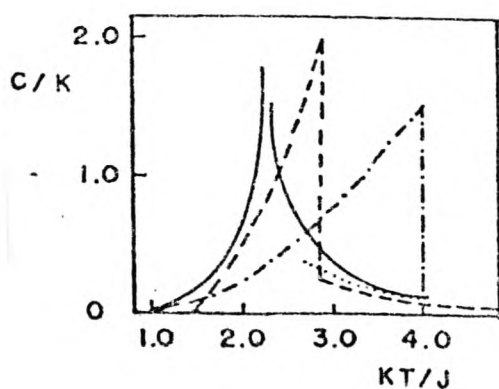


Fig. III-3 - Calor específico contra temperatura para rede quadrada no modelo de Ising. a) Aproximação de campo médio (— · —); b) procedimento variacional sô com pares (- - -); c) procedimento variacional com pares e quadrados (.....); d) resultado exato (—)

Na figura (III-2) reproduzimos os resultados obtidos

por Ferreira et alli. (22) para a magnetização e na (III-3) o calor específico em função da temperatura para uma rede quadrada de Ising com a ajuda deste método. Mostra-se também que os resultados se aproximam mais dos resultados exatos quando são escolhidos aglomerados de 2 spins e de 4 spins (quadrados).

IV. TECNICAS EXPERIMENTAIS

Diversas técnicas experimentais foram utilizadas na preparação e estudo das amostras. Descreveremos aqui, sucintamente, cada uma delas.

IV-1. PREPARACAO DE AMOSTRAS.

Na preparação de todas as amostras utilizamos Fe em pó, de 99,98 % de pureza, Al em lâmina de 99,95 % de pureza e Mn eletrolítico de 99,9 % de pureza. No manganês foi feita previamente uma limpeza química com solução aquosa de HNO_3 a 10 %, e no Al a limpeza foi feita em solução aquosa de NaOH saturada. Após a pesagem, as amostras foram prensadas para posterior fusão em forno a arco em atmosfera de argônio. O prensamento foi feito para se evitar o espalhamento do pó ao contato com o arco voltáico. Após a fusão e limpeza das amostras, elas foram encapsuladas, cada uma independentemente, em tubos de quartzo ou vycor em atmosfera de argônio, nos quais foi feito vácuo prévio da ordem de 5×10^{-7} at. Posteriormente foram colocadas no forno a uma temperatura de $(1000 \pm 4)^\circ\text{C}$, para tratamento térmico e homogeneização, durante uma semana, ao término da qual foi feita têmpera em água gelada. Os estudos prévios⁽³⁾ e os feitos neste trabalho garantem que

este tratamento térmico permite reter as estruturas do diagrama de fase mostrado na figura I-1.

Após o tratamento térmico e a têmpera, cada amostra foi cortada pela metade e depois foi feito pó da parte central, para ser utilizado na espectroscopia Mössbauer e difração de raios-X.

IV-2. ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER.

Na obtenção do espectro Mössbauer por transmissão foi utilizado um espectrômetro convencional operando no modo de aceleração constante.

Os dados acumulados no multicanal são transferidos a disketes com a ajuda do microcomputador Poly 201 DP do laboratório. Este por sua vez, está ligado ao computador B6700 do Centro de Computação da UFMG, para o qual são enviados os dados para ajuste. Uma vez obtidos os ajustes, os dados referentes às curvas teóricas são novamente transferidos ao micro e armazenados em disketes para posterior desenho no plotter HP - 7374.

Todas as amostras apresentam nos seus espectros Mössbauer de transmissão, distribuição de campo hiperfino tanto na fase CCC (ferromagnéticas) como na fase CFC (anti-ferromagnéticas). Além disto, as ligas paramagnéticas obtidas (aquelas com composição crítica) foram ajustadas com uma linha ou dubleto paramagnético muito largos. Estes resultados

evidenciam que todas as amostras são estruturalmente desordenadas. Os ajustes dos espectros de amostras ferromagnéticas e antiferromagnéticas foram feitos com um programa de ajuste com distribuição de campo hiperfino. A descrição das diversas etapas do programa é apresentada na referência 3. Nele, é feita uma expansão da probabilidade de existencia de um dado campo, em series de Fourier da forma

$$P(H_1) = \sum_{n=1}^N a_n f_n(H_1) , \quad (4-1)$$

sendo as funções $f_n(H_1)$ da forma seno ou cosseno, dependendo se as condições de fronteira são $(\frac{dP}{dH_i})_{H_i=H_{\min}} = (\frac{dP}{dH_i})_{H_i=H_{\max}} = 0$, ou $(\frac{dP}{dH_i})_{H_i=H_{\min}} = (\frac{dP}{dH_i})_{H_i=H_{\max}} \neq 0$ respectivamente, e H_i é um dos 75 campos hiperfinos no qual é dividido o intervalo $H_{\min} \leq H_1 \leq H_{\max}$. Com estas funções constrói-se o espectro teórico da forma

$$Y_t(H_1) = \sum_{n=1}^N a_n Y_n(k) , \quad (4-2)$$

onde as funções $Y_n(k)$ são obtidas pela expressão

$$Y_n(k) = \int_{H_{\min}}^{H_{\max}} f_n(H_1) L_\Delta(H_1, k) dH_1 , \quad (4-3)$$

onde k é o canal considerado e $L_\Delta(H_1, k)$ é a contribuição do sexteto construído com lorentzianas correspondentes ao campo H_1 no canal k . Os coeficientes a_n são obtidos com ajuda dos dados experimentais e ajustados para se obter a condição

$$(Y_e(k) - Y_t(k))^2 = \text{mínimo} . \quad (4-4)$$

No somatório (4-3) temos a contribuição de dois grupos de sextetos, um para campos menores entre H_{\min} e H_m e outro para

campos maiores entre H_m e H_{max} , sendo H_m um valor escolhido de acordo com a conveniência do ajuste. Cada conjunto de sextetos tem seus parâmetros Mössbauer correspondentes. O valor mínimo em (4-4) depende da escolha dos parâmetros Mössbauer de cada conjunto de sextetos, dos valores H_{min} , H_m e H_{max} , do número N de funções harmônicas escolhidas e principalmente da escolha do "centro de gravidade" do espectro teórico. Em nosso caso sempre escolhemos os valores de H_{min} e H_{max} que fornecem probabilidade positiva (realidade física).

Dos ajustes obtemos informações, como a função de probabilidade $P(H_i)$ ou distribuição de campo hiperfino e o campo médio ponderado \bar{H} o qual é calculado no programa, através da expressão

$$H = \sum_{i=1}^{75} p(H_i)H_i . \quad (4-5)$$

Desta forma podemos obter, conhecendo $P(H_i)$, informações dos campos (sítios) mais prováveis do campo médio \bar{H} e de sua evolução com a concentração e temperatura (ver por exemplo a referência 19). Neste programa foi adicionada a alternativa de ajuste com linhas paramagnéticas, já que algumas amostras apresentam sítios paramagnéticos. Para o caso de espectros paramagnéticos ou ferromagnéticos simples (sem distribuição de campo), tais como os espectros de calibração ou das ligas com concentração crítica (paramagnéticos), foi utilizado o um programa que inicialmente corrige os efeitos de geometria e faz a dobra do espectro para posteriormente ajustar pelo método dos mínimos quadrados não lineares. No final do ajuste o

programa fornece todos os parâmetros Mössbauer dos espectros parciais e seus respectivos erros. Os espectros de amostras com composições perto da crítica, os quais apresentam uma linha paramagnética muito intensa, também foram ajustados com só uma linha mas seu desvio quadrático médio é maior que aquele obtido do ajuste com distribuição e uma linha paramagnética.

IV-3. DIFRAÇÃO DE RAIOS - X.

Por difração de raios-X⁽²³⁾ foram determinadas as diferentes fases presentes nas amostras, como também seus parâmetros de rede. A variação do parâmetro de rede com a composição foi estudada com maior detalhe por ser este um fator importante na variação das propriedades magnéticas⁽¹⁹⁾.

V. PROPRIEDADES MAGNETICAS DAS LIGAS Fe-Al.

Neste capítulo faremos o resumo dos estudos experimentais (item V-1) e teóricos (item V-3) do sistema de ligas Fe-Al desordenadas na faixa de composição q de Al, entre 0 e 0,5. Apresentamos também (V-2) um modelo para explicar os resultados experimentais obtidos e com o qual obteremos a evolução do valor medio da constante K_a que aparece na expressão empírica⁽⁴⁾ do apêndice A.

V-1. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

No apêndice A mostram-se os resultados experimentais dos estudos realizados por efeito Mössbauer e por difração de raios-X das ligas Fe-Al na faixa de composição de 0 até 50 at.% de Al, as quais estão representadas na figura I-1.

Os resultados experimentais obtidos são os seguintes:

- 1) Os espectros Mössbauer das diversas ligas são mostrados nas figuras A-2 e A-3 deste apêndice. Qualitativamente podemos notar que com o aumento do conteúdo de Al aparecem em forma sequencial 2, 3 e 4 máximos na distribuição de campo hiperfino, a qual, em seguida passa a ter uma forma gaussiana; finalmente, para maiores conteúdos de Al aparecem novamente máximos para depois a liga se tornar paramagnética na

concentração crítica $q_c=0,475$. Os ajustes de todos os espectros obtidos, com distribuição de campo hiperfino, evidenciam o caracter aleatorio no arranjo dos átomos na rede.

2) Os parâmetros de rede obtidos são mostrados na figura A-4 do apêndice, e dois fatos interessantes podem ser ressaltados: o primeiro, é sobre a tendência linear do aumento no parâmetro de rede com o conteúdo de Al, como consequência do maior tamanho atômico do Al; o segundo, refêre-se ao fato de que o parâmetro de rede das quatro primeiras ligas é quase constante, sugerindo que os átomos de Al que entram aleatoriamente na rede, devem produzir apenas uma expansão local da rede. A dilatação começa a ser notada para a liga com $q = 0,125$. A reta ajustada por mínimos quadrados tem uma expressão dada por

$$a = a_1 + mq, \quad (5-1)$$

onde $a_1 = 2,870 \text{ \AA}$ e $m = 0,154 \text{ \AA}$.

3) Dos ajustes com distribuição de campo hiperfino obtemos o valor do campo medio ponderado, o qual é calculado no programa pela expressão (4-5), dividido pelo campo hiperfino do Fe puro a 0 K, $H(0,0) = 340 \text{ kOe}$.

Na figura A-5 deste apêndice mostramos a variação do campo hiperfino medio reduzido com o conteúdo de Al. Notamos uma redução continua do campo magnético sem mostrar o comportamento anômalo das ligas ordenadas mostrado na figura A-1 do apêndice. Temos assim, que a temperatura ambiente, existe somente um tipo de interação entre os spins, e neste caso, essa interação é ferromagnética.

4) O comportamento térmico das ligas com $q > 0,15$ é mostrado nas figuras A-6 e A-7. Nelas podemos notar que, a medida que a temperatura aumenta, a distribuição de campo hiperfino desloca-se para campos menores, diminuindo o campo hiperfino medio e principalmente aparecendo máximos quando estamos mais perto da temperatura crítica T_c . Tentou-se então determinar as temperaturas críticas das diversas ligas e os resultados são mostrados na figura A-9. Podemos notar que os resultados experimentais apresentam uma boa concordância com os teóricos (cálculo mostrado no apêndice B, do qual falaremos posteriormente) para ligas com menor T_c ($q > 0,3$) e valores superiores para menores conteúdos de Al. A não concordância das temperaturas críticas para baixos conteúdos de Al, pôde ser explicada ao se obter o espectro espectro Mössbauer de uma mesma liga, antes e depois da medida experimental a alta temperatura. Na figura A-13 mostramos estes espectros para a liga com $q = 0,225$. Nela podemos observar que aparecem 2 máximos para campos menores, ao mesmo tempo em que há um deslocamento do máximo principal para campos maiores na distribuição de campo hiperfino do espectro tomado depois da medida de T_c . Isto nos sugere que no tempo gasto na medida de T_c , ocorreu segregação que resultou em um sitio rico em Fe (maior valor de H) e outros ricos em Al (menor valor de H). Assim, o valor obtido para T_c será aquele do sitio com maior campo hiperfino. Isto mostra que a medição de T_c para ligas com menor concentração de Al utilizando espectroscopia Mössbauer, resulta em um tratamento térmico que provoca o aparecimento de novos sitios

pela simples razão de ser esta uma técnica lenta de medição.

5) Nos ajustes dos espectros das ligas, á temperatura ambiente e com distribuição de campo, levamos em consideração a presença de um sitio paramagnético, o qual aparece para $q > 0,275$. A evolução da área espectral deste sitio com o conteúdo de Al é mostrado na figura A-11. Nota-se que a área é zero até $q < 0,275$, passa a um valor pequeno em $q = 0,275$ e permanece constante até $q = 0,375$. Deste valor até a concentração crítica a área cresce rapidamente até saturar-se na concentração crítica. O maior valor da área na composição crítica deve-se á dificuldades do ajuste. Um comportamento análogo é apresentado pelas áreas paramagnéticas quando as ligas são aquecidas, como podemos ver na figura A-12 para as ligas com $q = 0,375$ e $q = 0,350$. Observamos que as áreas mantêm-se constantes e com um valor pequeno até 80°C e depois crescem rapidamente até atingir um aparente valor de saturação, sendo maior aquele da liga com mais Al. Mas os cálculos mostram que até essas temperaturas, ainda não atingimos as temperaturas críticas; esperamos então que o valor final das áreas nessas temperaturas, seja igual para as duas amostras. Notamos na figura A-7 que o aumento da temperatura provoca o aparecimento dos máximos nas distribuições de campo hiperfino. Este comportamento da área espectral paramagnética com q e T nos mostra que a transição ferro-paramagnética é feita em passos e não de forma continua. Esta detecção é feita devido ao caráter local da medida Mössbauer.

V-2. MODELO ESTATÍSTICO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

Com o objetivo de entender melhor os resultados experimentais apresentados na seção anterior, foi montado um programa no computador para se tentar construir distribuições de campo hiperfino teóricas e compará-las com as obtidas experimentalmente. A descrição detalhada do programa é feita no apêndice C. Para isto supõe-se que os átomos de Fe e Al se arranjam aleatoriamente na rede CCC, obedecendo a uma distribuição binomial da forma

$$P(n,m) = C_8^n C_6^m q^{n+m} (1-q)^{14-n-m}, \quad (5-2)$$

onde $P(n,m)$ é a probabilidade de encontrar um arranjo com n átomos de Al na primeira vizinhança (nn) do Fe e m átomos de Al na segunda vizinhança (nnn) do Fe; C_i^j são os coeficientes binomiais e q o conteúdo de Al.

Para cada um destes arranjos é atribuído um campo hiperfino, o qual é calculado com a ajuda da expressão empírica⁽²⁴⁾

$$H(n,m) = H_0 (1-\alpha n - \beta m) (1-K_0 q) \quad (5-3)$$

onde H_0 é o campo hiperfino do Fe puro a temperatura ambiente, α e β são constantes que fornecem o fator de decréscimo no campo hiperfino do Fe puro por átomo de Fe substituído por um de soluto na primeira e segunda vizinhança, respectivamente;

q é a concentração de soluto e K_q uma constante que depende da concentração de soluto. Geralmente para baixos teores de soluto, $K_q = 0$, e cresce com o seu aumento. Para o caso do Al, Stearns (9, 14, 25, 26) propõe os valores $\alpha = 0,072$ e $\beta = 0,037$ que fornecem uma diminuição no campo hiperfino de $\Delta H_1 = 24$ KDe e $\Delta H_2 = 11$ KDe e para a constante K_q um valor nulo para baixos conteúdos de Al. Em nosso caso, adotamos os valores $\Delta H_1 = 24$ KDe e $\Delta H_2 = 5$ KDe com os quais obtivemos uma melhor concordância com as distribuições experimentais. A escolha do valor $\Delta H_1 = 24$ KDe, resulta claramente do fato de que os picos experimentais aparecem separados por $\Delta H = 24$ KDe e em concordância com aquele proposto por Stearns. O valor $\Delta H_2 = 5$ KDe é aquele que se obtém quando passamos do sítio do Fe puro (8nn + 6nnn)Fe com 330 KDe para o sítio (8nnFe + 6nnnAl) com 300 KDe, valor sugerido por Ono (27). Com estes valores obtém-se a melhor concordância no valor de \bar{H} . Até aqui, pode-se obter distribuições de campo hiperfino na forma de histogramas como mostrado na figura V-1. Nesta figura colocamos também os conteúdos de Al e os campos hiperfinos médios experimentais obtidos no ajuste de acordo com a expressão (4-5) e de forma análoga utilizando (5-2) e (5-3) para os histogramas. Nos histogramas colocamos os diferentes arranjos (n,m) correspondentes a cada campo hiperfino. A partir deles podemos tirar informações importantes. A primeira refere-se ao mecanismo de substituição dos átomos de Fe por Al. Para isto observemos o histograma da primeira liga no qual temos sítios (8nn + 6nnn)Fe (A) com maior probabilidade, o sítio

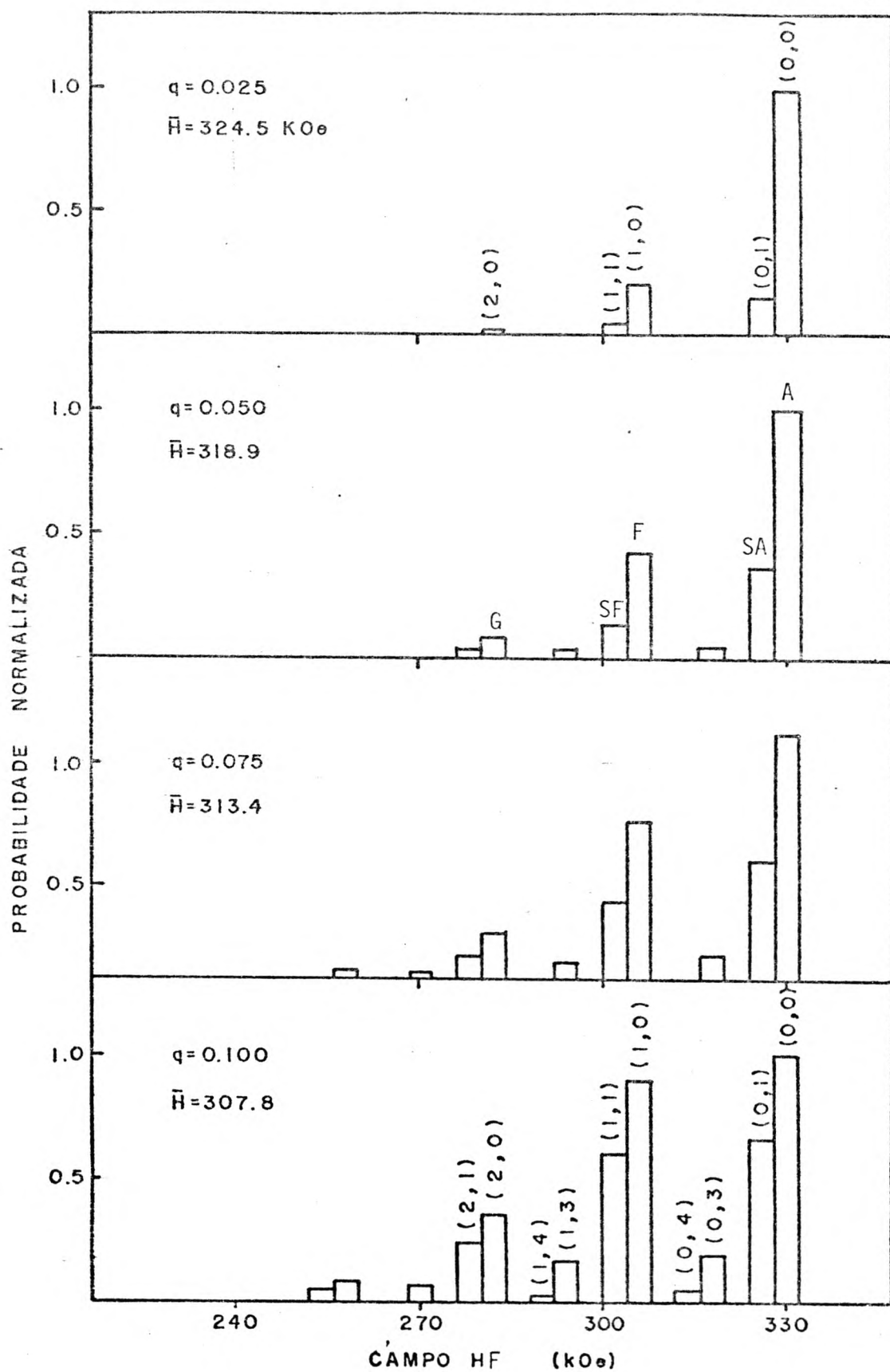


Fig. V-1 - Histogramas das distribuições de campo hiperfino das ligas Fe-Al com menor concentração de Al. A notação (n,m) representa o número de átomos de Al na primeira vizinhança (n) e o número delas na segunda (m).

(7Fe + 1Al)nn + 6 nnnFe (F) com a segunda maior probabilidade e posteriormente o sitio 8nnFe + (5Fe + 1Al) nnn (satélite do Fe puro, SA). Com o posterior aumento de q ($q = 0,05$), notamos o aumento de intensidade do sitio F, bem como do sitio SA. Aparecem agora os sitios (6Fe + 2Al) nn + 6nnnFe (G) e (7Fe + 1Al) nn + (5Fe + 1Al) (satélite de F, SF). Continuando a aumentar o Al, incrementamos as probabilidades relativas dos sitios F, G, SA, SF e SG, diminuindo aquela de A, além de aparecer novos sitios intermediarios entre os sitios já mencionados, os quais correspondem a configurações com mais Al na segunda vizinhança. Estas novas configurações passam a ter maior probabilidade com o aumento de q.

O mecanismo de substituição de Fe por Al é então o seguinte: inicialmente os átomos de Al entram aleatoriamente substituindo átomos de Fe. Então qualquer Fe com Al primeiro vizinho terá a configuração do sitio F e um número menor de átomos de Fe terá um Al como segundo vizinho, correspondendo então ao satélite de A. Para baixas concentrações de Al é razoável pensar que cada átomo de Al, tem 8 átomos de Fe como primeiros vizinhos e 6 átomos de Fe como segundo vizinhos. Isto é verificado ao fazer a razão das probabilidades de F e do satélite de A, a qual é sempre 8/6. Com o posterior aumento de Al, continua o processo de substituição aleatória, ou seja, a diminuição do número de sitios A, aumento de F e SA, e já que o Al tem a mesma probabilidade de substituir qualquer átomo de Fe, ele pode ser vizinho de outro Al já existente. Assim, cada Al tem agora (7Fe + 1Al) nn e cada um destes Fe terá um Al como nn e o outro como nnn. Desta

maneira, aparece o sitio SF. O Al pode entrar com igual probabilidade como nnn de outro Al, aparecendo o sitio G e assim sucessivamente. A excelente concordância entre as quatro primeiras distribuições experimentais e teóricas (figura A-10), reforçam a validade da presente interpretação, a qual é válida para qualquer tipo de liga binária desordenada. A forma gaussiana das distribuições que aparecem com o aumento de Al, deve-se ao aumento da probabilidade de arranjos com mais de 1 Al na segunda vizinhança. Para as ligas com $q > 0,1$, as distribuições não concordam bem com as experimentais, isto porque o modelo não leva em consideração possíveis variações no campo hiperfino devidas à diferença de tamanho dos átomos. Esta diferença provoca a dilatação da rede, como podemos notar na variação do parâmetro de rede (Fig. A-4). O aparecimento dos máximos para concentrações próximas de q_c pode agora ser explicado, bastando lembrar que a forma gaussiana é devida ao aparecimento de sitios com mais de um Al na segunda vizinhança e que contribuem com valores de campos entre aqueles com átomos na primeira vizinhança e seus satélites. Estes sitios são aqueles cujas ligações entre segundos vizinhos primeiro desaparecem pelo duplo efeito do aumento dos átomos de Al e a dilatação, e praticamente teremos para essas concentrações só sitios com interações entre primeiros vizinhos.

Finalmente estamos em condições de explicar, com as idéias fornecidas pelo modelo, o comportamento da área espectral paramagnética com a concentração e a temperatura.

Para isso postulamos a existência de um certo sitio crítico e seu satélite, o qual tem o máximo número de Al na primeira vizinhança ainda permitida pelo estado ferromagnético e com a menor energia de interação magnética. Assim, quando aumentamos a concentração de Al, para alguma concentração, este sitio aparece e seu número cresce com a concentração até $q = 0,275$, quando a adição de mais Al substituindo Fe nestes sitios torna-os paramagnéticos. Assim o processo continua e sitios mais ricos em Fe tornam-se também críticos. Em $q = 0,375$ atinge-se o máximo deles de tal forma que qualquer incremento na concentração provocará uma transição para sitios paramagnéticos. O comportamento térmico da área evidencia de novo o sitio crítico. Ele aparece a temperatura ambiente nas ligas com $q = 0,35$ e $0,375$ (figura A-12). Notamos que a temperatura crítica dele é 80°C e que de 80°C até $\sim 120^{\circ}\text{C}$ temos um rápido aumento devido ao rompimento por efeito térmico das ligações magnéticas deste sitio; a seguir a área permanece constante, exigindo maior energia térmica para romper a ligação magnética do sitio seguinte ao crítico. Nas temperaturas críticas espera-se obter áreas paramagnéticas iguais.

Finalmente, com a ajuda do programa desenvolvido e ajustando os valores de K_q até obtermos um campo hiperfino medio igual ao do ajuste experimental, encontramos a dependência de K_q com a concentração de Al. A variação da constante K_q em função da concentração de Al é mostrada na figura V-2. Nesta figura observamos que para $q \leq 0,15$, o valor é $K_q = 0$, ou seja, uma região onde temos diluição simples e o campo

hiperfino diminui linearmente com o aumento do número de átomos de Al como nn e nnn , de acordo com a expressão (5-3). Para maiores concentrações observamos o aumento de K_q com q até seu valor máximo na composição crítica. Estes valores médios da constante empírica não podem ser confrontados com outros por não existir na literatura.

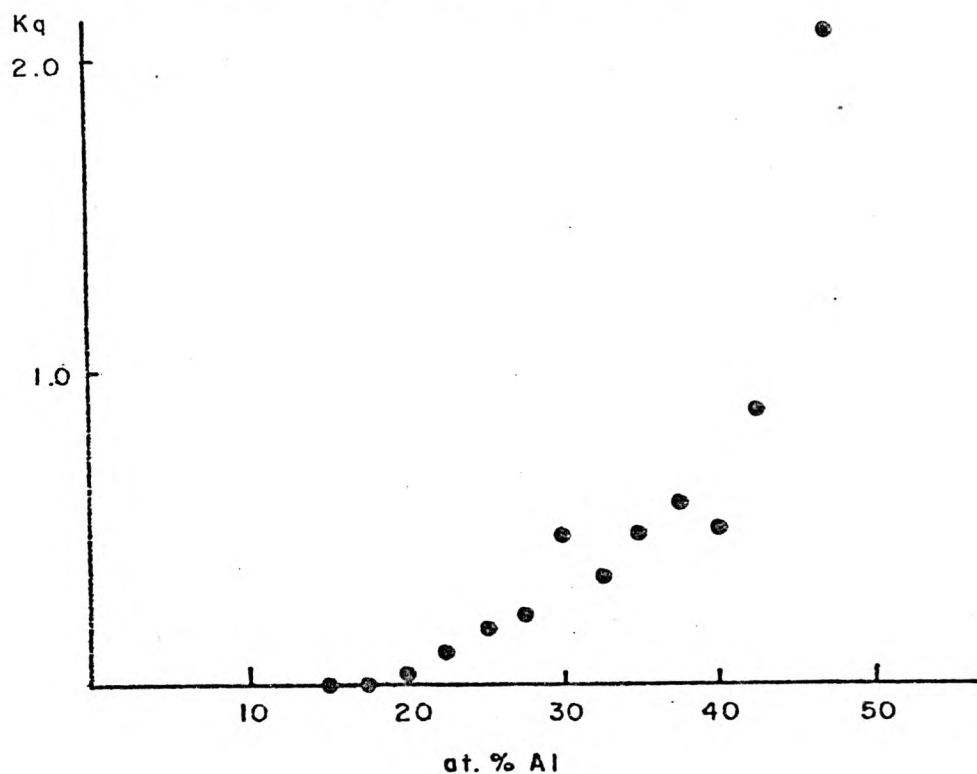


Fig. V-2 - Variação da constante K_q , (valor médio) da equação (5-3) em função da concentração de Al.

É interessante notar que o valor de K_q aparece diferente de zero para $q > 0,175$ o qual é um valor perto daquele para o qual a rede se dilata.

V-3. MODELO TEORICO E COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

No capítulo III foi feita uma apresentação detalhada do modelo teórico utilizado na interpretação dos resultados experimentais e a sua confrontação é mostrada no apêndice B, o qual comentaremos a seguir. Lembremos que o modelo utilizado é o de Ising diluído por sítio para o ferromagnetismo (equações 3-1 e 3-7) considerando só os primeiros vizinhos e utilizando uma técnica variacional baseada na desigualdade de Bogolyubov (eq. 3-2). O procedimento adotado para se obter o Hamiltoniano tentativa (eq. 3-4) é o de pares de spins desconexos e spins livres. As justificativas para a adoção deste modelo aparecem nos resultados experimentais.

1) Os resultados experimentais mostram que todas as ligas estudadas são ferromagnéticas e que o campo hiperfino delas decresce com q , de forma gradual sem apresentar o comportamento anômalo das ligas ordenadas da figura A-1. Logo o modelo tem que ser para ferromagnetismo.

2) Todos os resultados experimentais sobre ligas Fe-Al mostram que enquanto a liga é desordenada, o momento magnético do Fe é constante. Para nosso caso as ligas são desordenadas em toda a faixa de composição. Além disso, os cálculos teóricos, utilizando o método DVM⁽²⁰⁾ para aglomerados Fe-Al mostram que o momento local do Fe apresenta uma fraca dependência com o número de átomos de Al n . Por isso utilizamos

um modelo com spin constante.

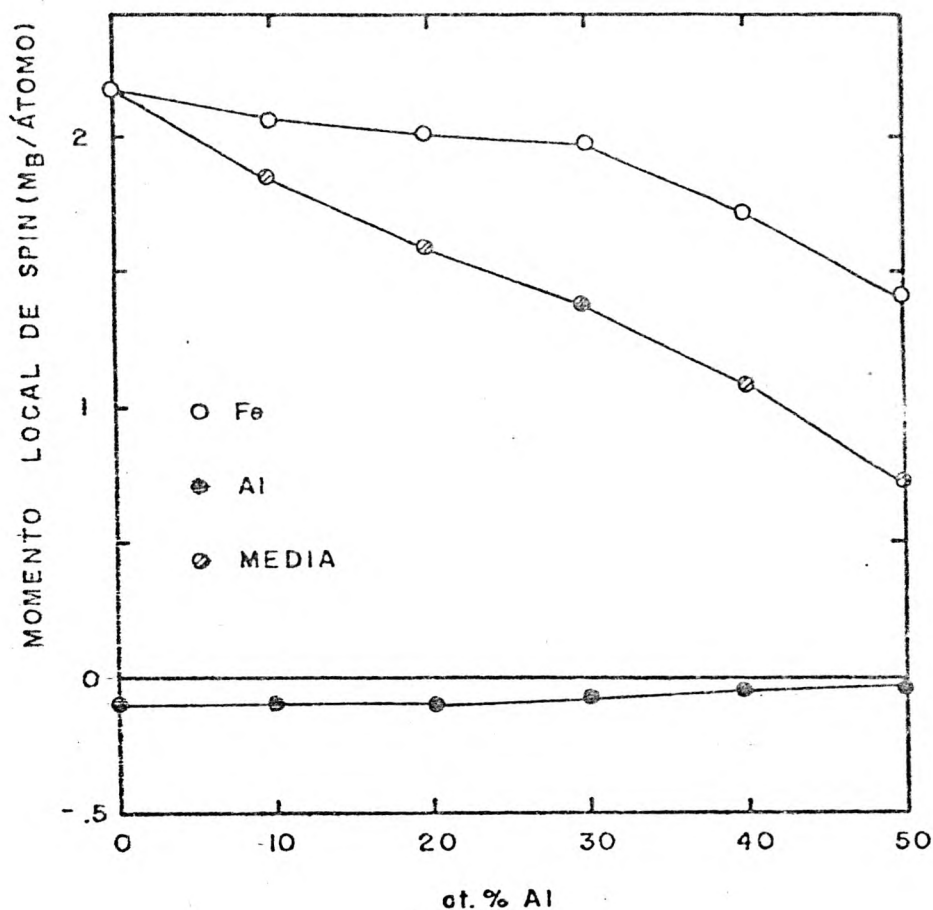


Fig. V-3 - Momento magnético calculado pelo método autoconsistente KKR - CPA⁽²⁹⁾ para os átomos de Fe e Al como também a magnetização total em função da concentração de Al.

3) Sabe-se que o Al, quando presente numa liga metálica, comporta-se magneticamente como um buraco, ou seja, ele entra numa rede sem produzir mudanças na estrutura da banda existente. Este comportamento é ilustrado na figura V-3, a qual mostra os momentos magnéticos calculados, pelo método autoconsistente KKR-CPA⁽²⁹⁾, para os átomos de Fe e Al, bem como

a magnetização total em função da concentração de Al para ligas Fe-Al ordenadas. Nota-se na figura que o momento magnético do Al é praticamente nulo e negativo em toda a faixa de composição. Isto justifica plenamente a utilização de um modelo diluído por sitio.

4) São muitas as evidências experimentais em ligas amorfas, as quais mostram que seu comportamento magnético pôde ser tratado considerando-se apenas primeiros vizinhos. Kaul⁽³⁰⁾ mostra que para o caso de ligas amorfas Fe-Ni a constante de troca entre segundos vizinhos, J_2 , é no máximo uma ordem de magnitude menor que aquela entre primeiros vizinhos, J_1 . O ferromagnetismo de ligas amorfas é basicamente o mesmo que o das ligas cristalinas desordenadas. Em nosso caso mostramos que a relação destas constantes é $J_1/J_2 = 5,0$, a qual é maior que a proposta por Stearns⁽⁹⁾ para ligas ordenadas ($J_1/J_2 \approx 2,0$). Consequentemente as variações no número de primeiros vizinhos Fe num sitio constituem a maior influência nas variações das propriedades magnéticas das ligas. Assim, justifica-se o modelo utilizando só interações entre primeiros vizinhos.

Como foi mostrado no capítulo III, os cálculos da magnetização são feitos pela expressão (3-26). Contudo para o caso particular destas ligas a constante de troca entre primeiros vizinhos deve variar com a composição, já que a rede dilata conforme a expressão (5-1). Com este resultado e a expressão fornecida por Kaul⁽³⁰⁾ para a variação de J com a distância entre primeiros vizinhos r , da forma

$$J(r) = J_1 \exp\{\alpha [(r/a_1)-1]\}, \quad (5-5)$$

onde J_1 é o valor máximo de $J(r)$ (para $r=a$), chegamos, em primeira aproximação, a uma expressão da forma

$$J(q) = J_1(1-qJ_0/J_1), \quad (5-6)$$

sendo J_0 e J_1 parâmetros a serem ajustados. Esta expressão é levada em (3-26) para obtermos os valores da magnetização.

O parâmetro J_1 é obtido sabendo-se que a temperatura crítica do Fe é $T_c = 1040$ K e J_0 é ajustado de tal forma a obtermos $m(q_c) = H(q_c) = 0$, sendo $m(q_c)$ a magnetização na concentração crítica. Os valores obtidos são de $J_1 = 12,846$ meV e $J_0/J_1 = 0,95$.

Os valores da temperatura crítica obtidos com a ajuda da expressão (3-25) mostram uma excelente concordância com os resultados experimentais para $q > 0,3$ e abaixo dos experimentais para $q < 0,3$, como mostrados na figura B-1. Mas como já foi mostrado, esta diferença é devida à deficiência da técnica Mössbauer para medir altas T_c nestas ligas. Logo o modelo prediz bem às temperaturas críticas.

Para se obter uma relação entre o campo hiperfino médio H e a magnetização m , lembramos que a magnetização é sensível ao número de primeiros vizinhos magnéticos $(1-q)$ e à expansão da rede, a qual foi expressa em termos de q na constante de troca $J(q)$. Por outro lado, o campo hiperfino é uma função puramente local, insensível à expansão da rede e dependente do número de vizinhos magnéticos bem como da magnetização. Propomos então uma relação

$$H \propto z n_{\text{eff}} m, \quad (5-7)$$

onde $z = 8$ e

$$n_{\text{eff}} = \sum_{n=1}^z [P(n,p)n]/z, \quad (5-8)$$

é a fração efetiva de primeiros vizinhos magnéticos e $P(n,p)$ a probabilidade de encontrar n primeiros vizinhos magnéticos na concentração p .

A validade da expressão (5-7) é comprovada na figura B-2, na qual colocamos os valores experimentais do campo hiperfino médio reduzido $\bar{H}/H(0,0)$ e aqueles calculados de $n_{\text{eff}} m$.

Concluimos então que este modelo interpreta muito bem as propriedades magnéticas médias destas ligas, utilizando unicamente dois parâmetros.

VI. PROPRIEDADES MAGNETICAS E ESTRUTURAIS DO SISTEMA

TERNARIO Fe-Mn-Al.

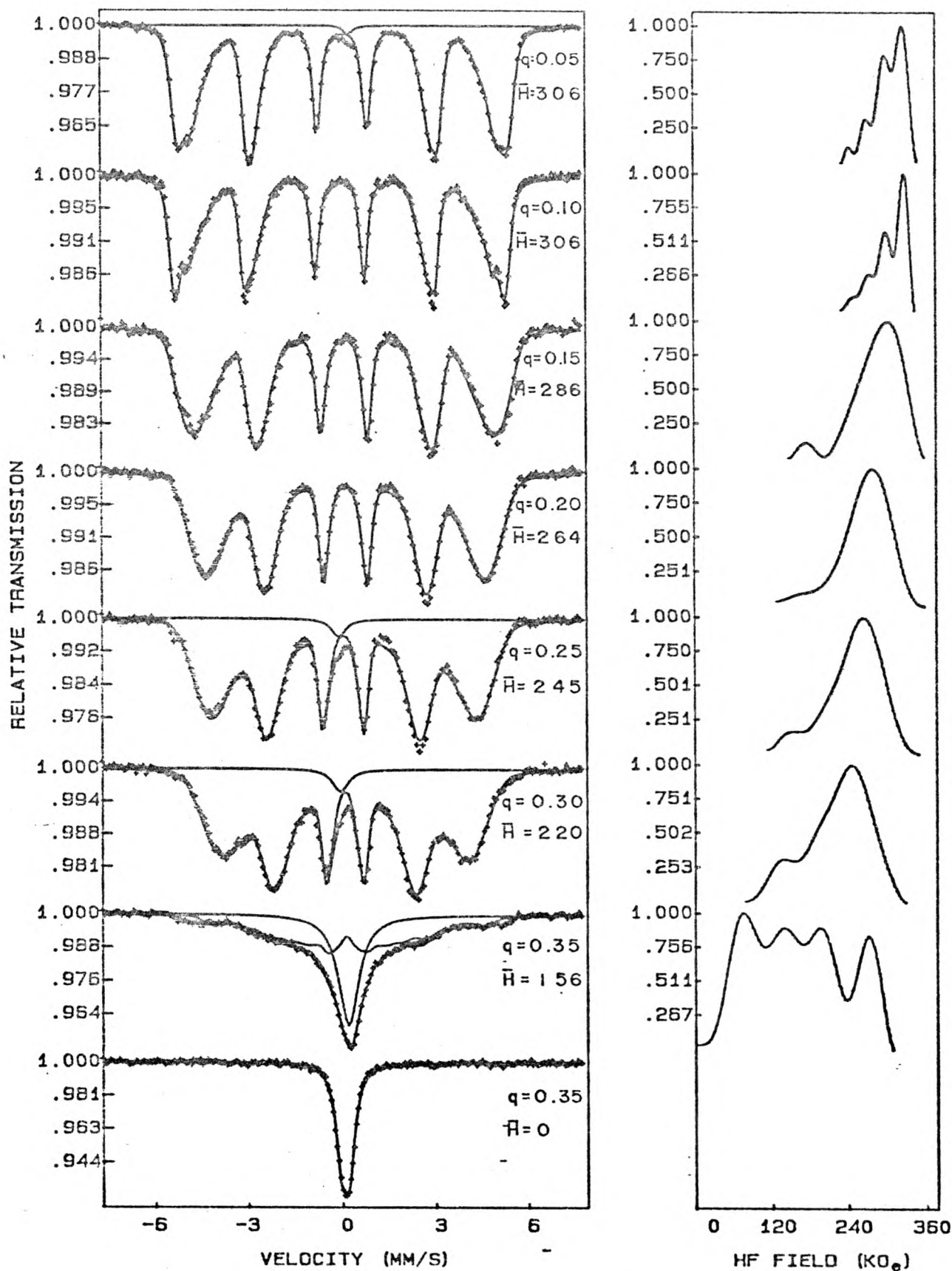
Neste capítulo apresentamos e discutimos os resultados dos estudos experimentais preliminares, por espectroscopia Mössbauer e difração de Raios-X, dos sistemas de ligas ternárias Fe-Mn-Al nas fases CCC e CFC. Todos estes estudos foram feitos a temperatura ambiente.

VI-1. LIGAS DA FASE CCC (FERRITA).

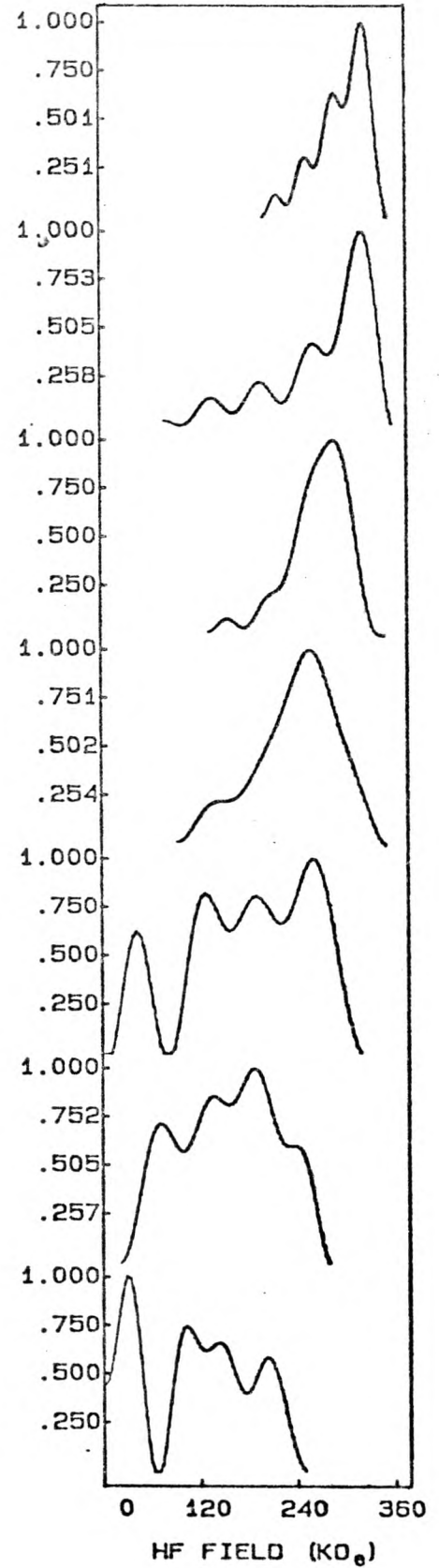
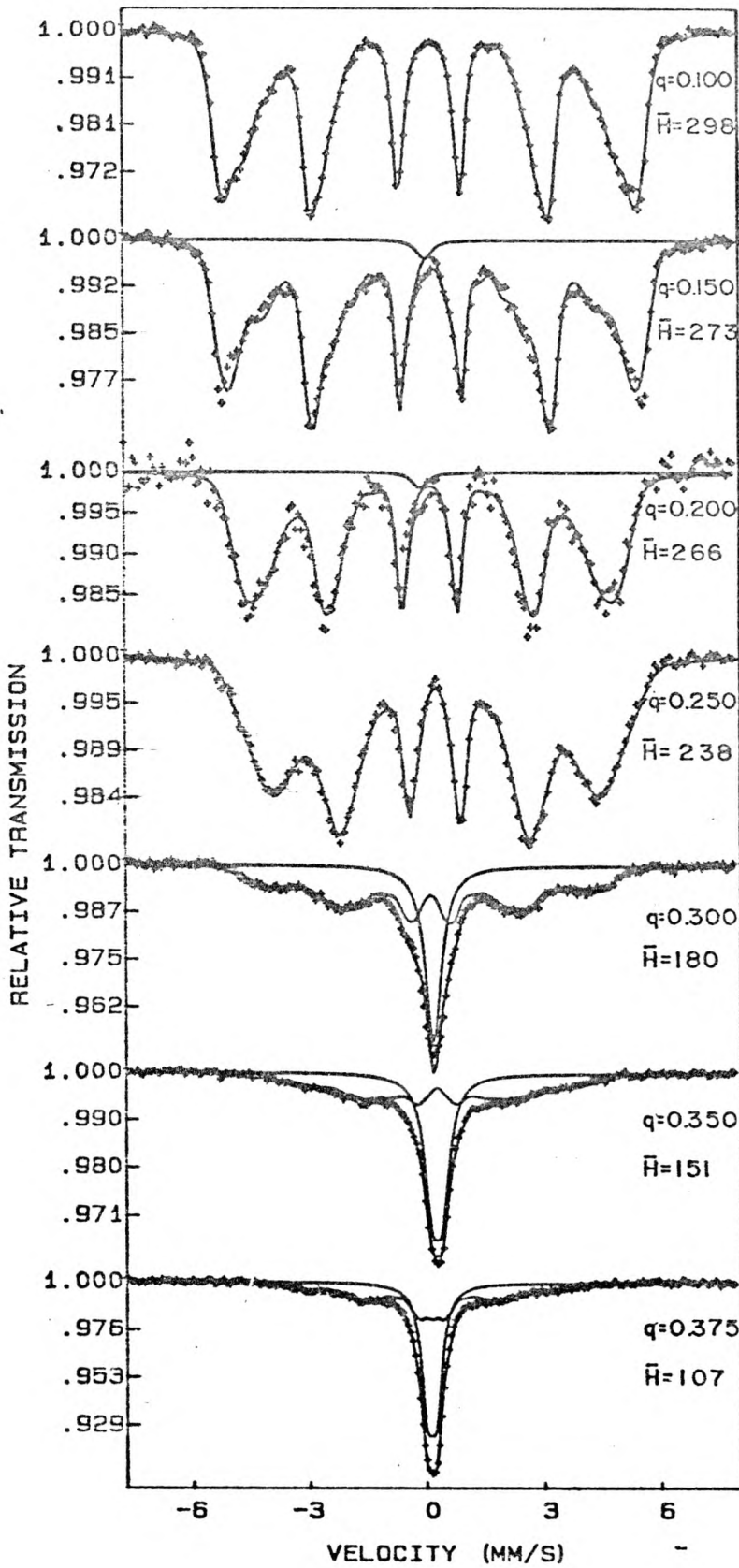
Estas ligas são chamadas de ferritas por serem soluções sólidas obtidas da fase CCC do Fe.

VI-1-1. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

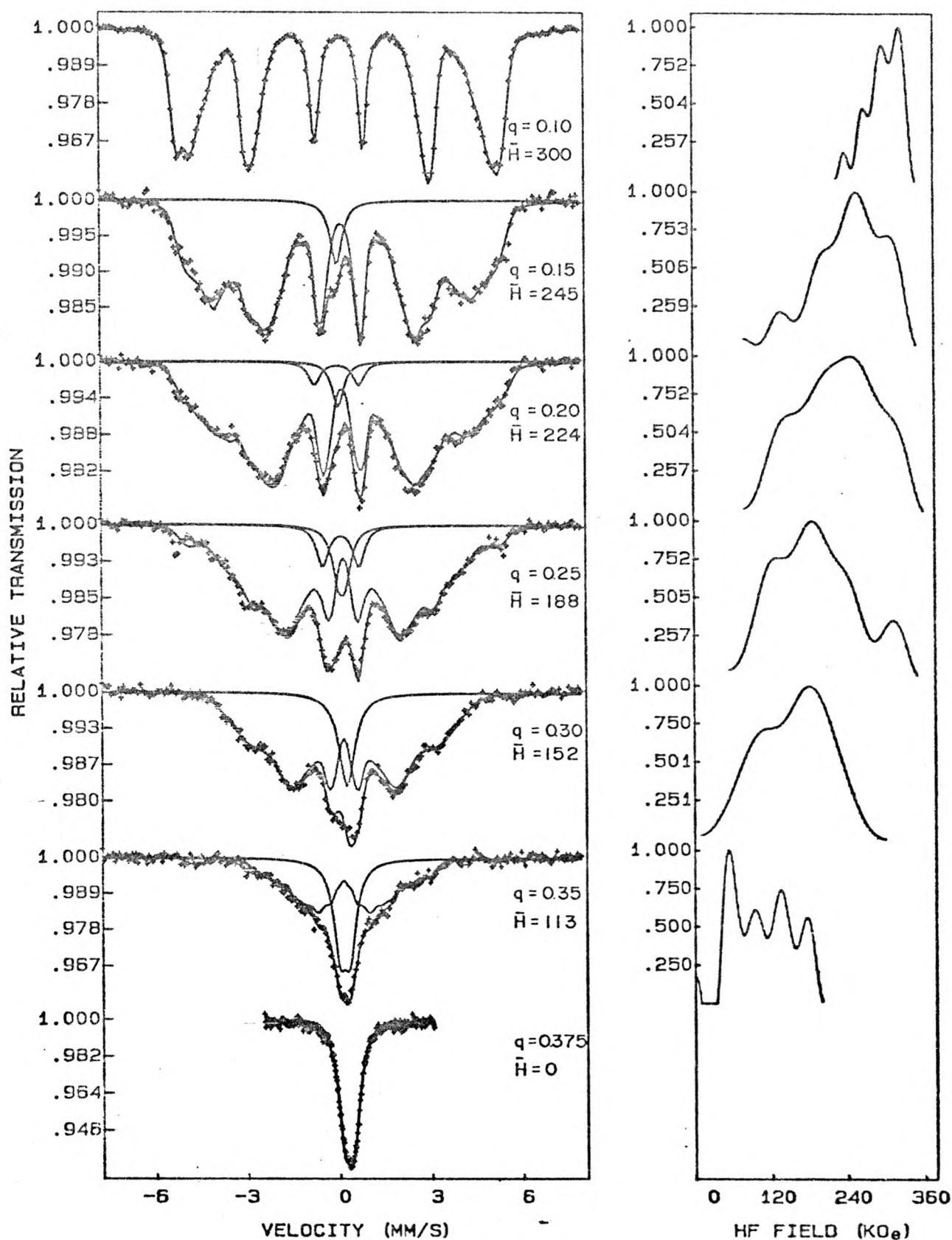
As concentrações das ligas preparadas nesta fase são mostradas na figura I-1. Na preparação e análise das mesmas tentamos seguir os caminhos que mantêm o conteúdo de um dos elementos constante. Procuramos sempre, ao longo destes caminhos, preparar amostras até a composição crítica. Os espectros Mössbauer das ligas magnéticas foram todos ajustados com distribuição de campo hiperfino, o que, em princípio, nos



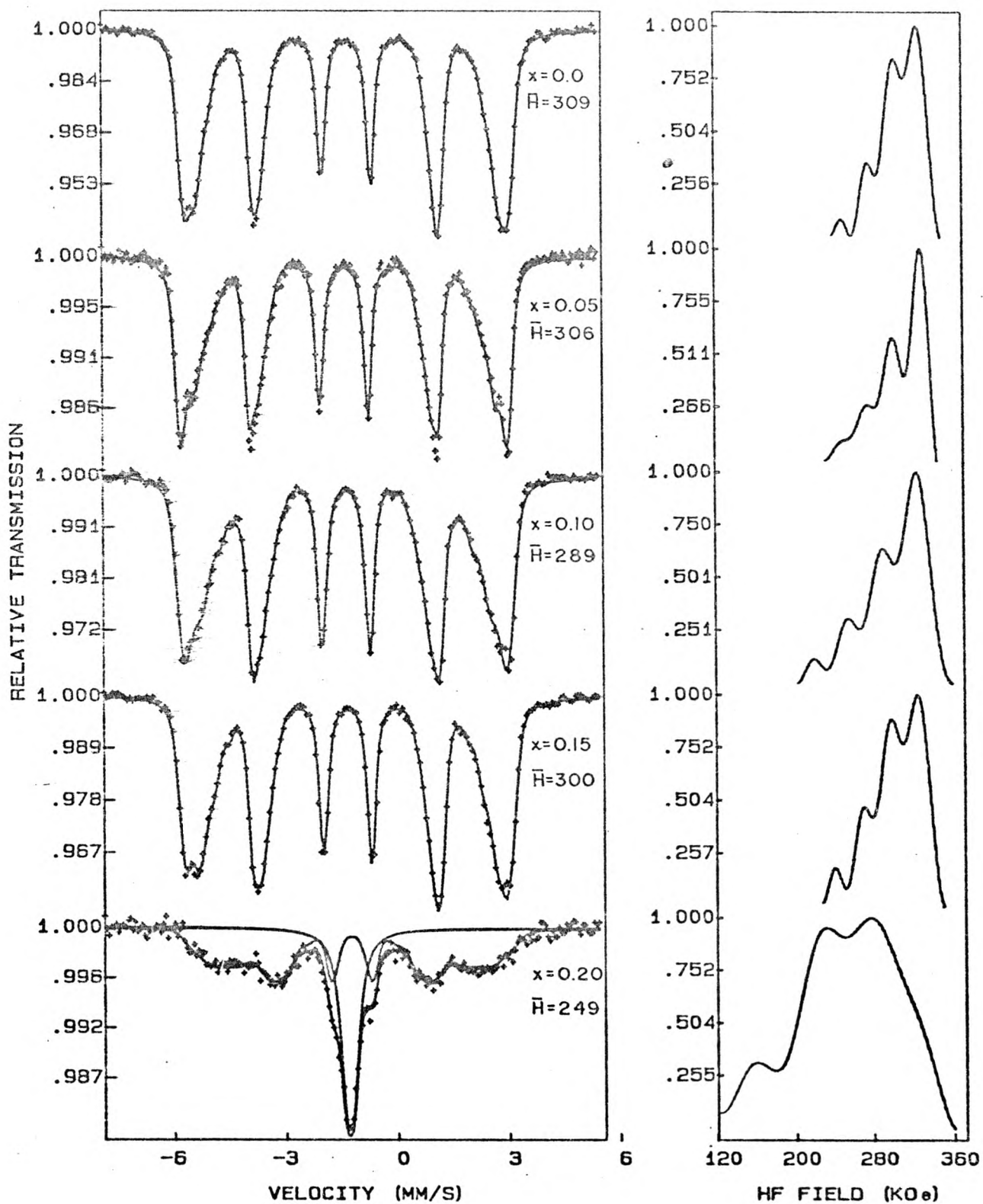
-1 - Espectro Mossbauer e suas distribuições de campo HF, para ligas CCC com 5at.% Mn. q é a fração de Al e \bar{H} o campo HF médio.



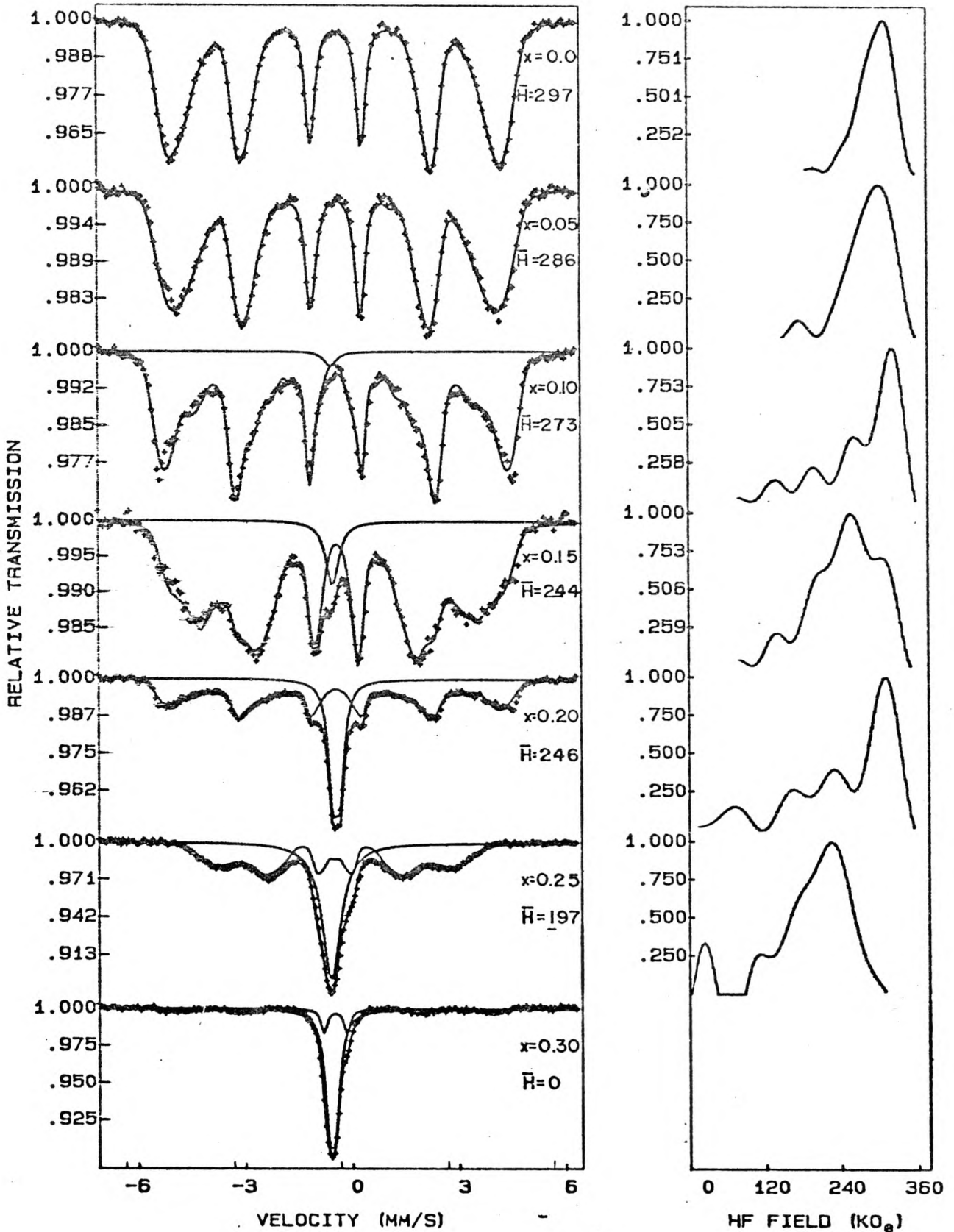
VI-2 - Espectros Mössbauer e suas distribuições de campo HF para ligas CCC com 10 at.% Mn. q é a fração de Al e \bar{H} o campo HF médio.



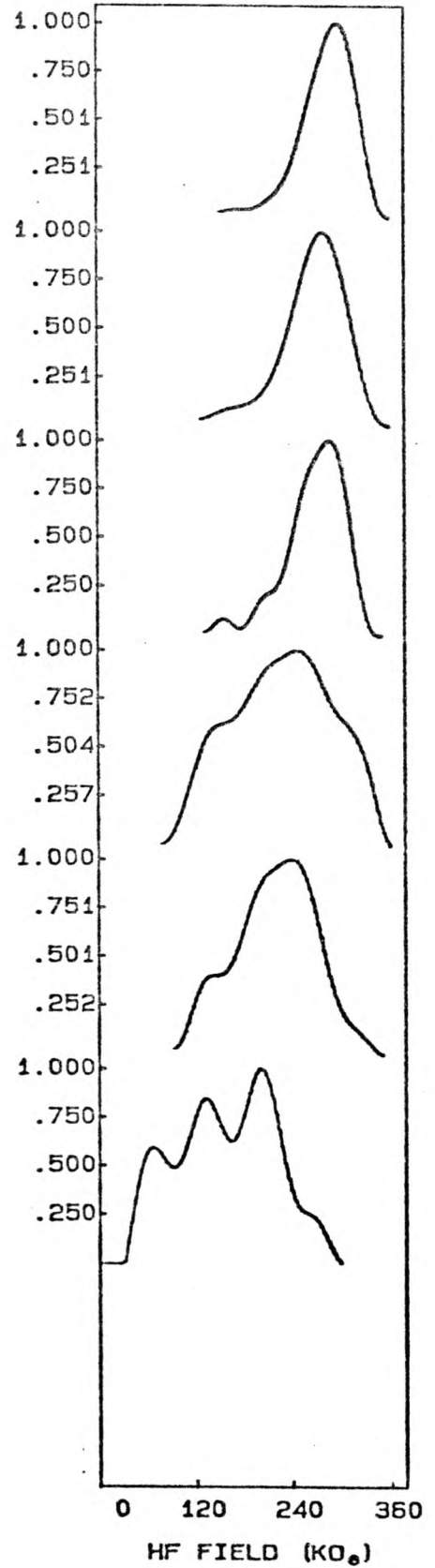
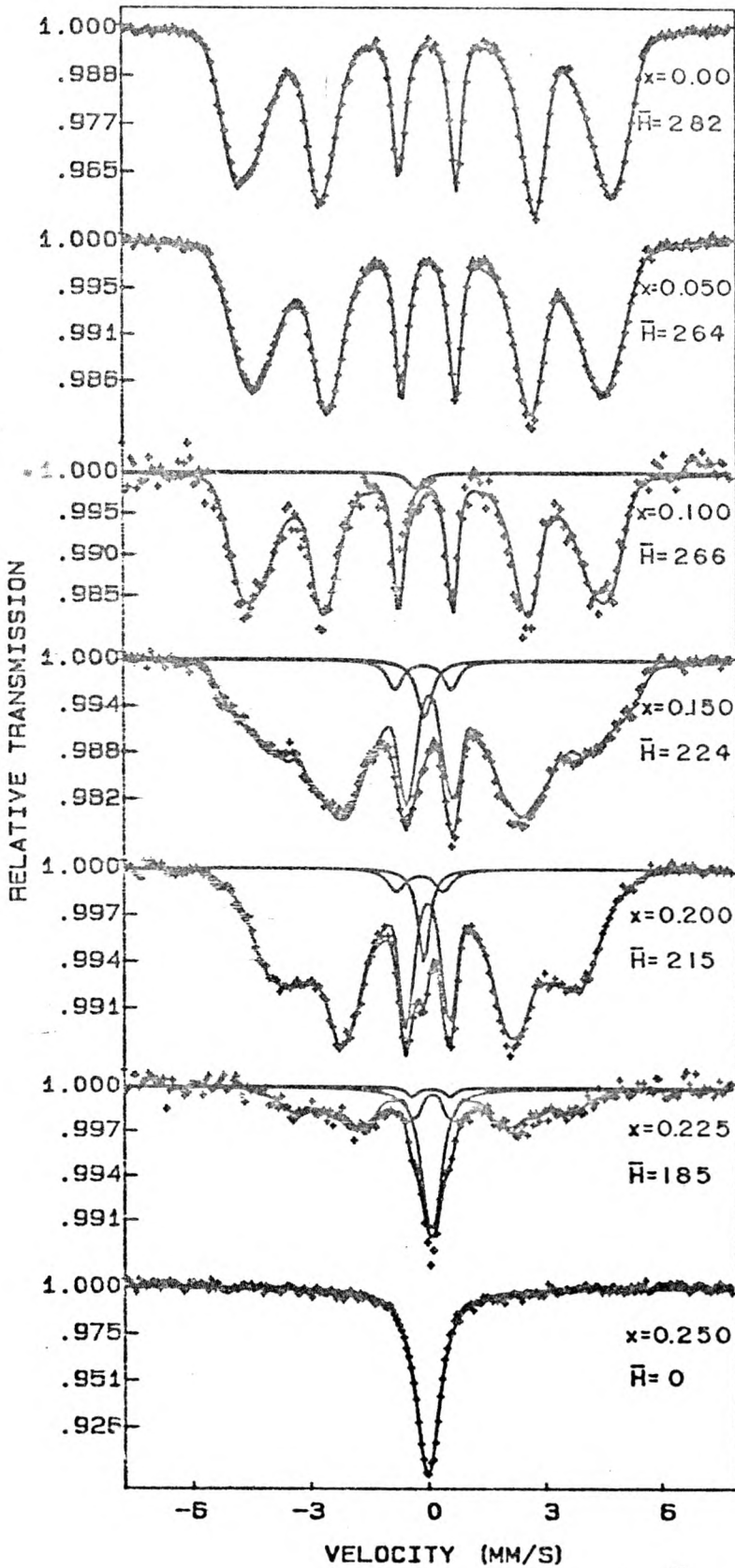
VI-3 - Espectros Mössbauer e suas distribuições de campo HF para ligas CCC com 15 at.% Mn. q é a fração de Al e \bar{H} o campo HF médio.



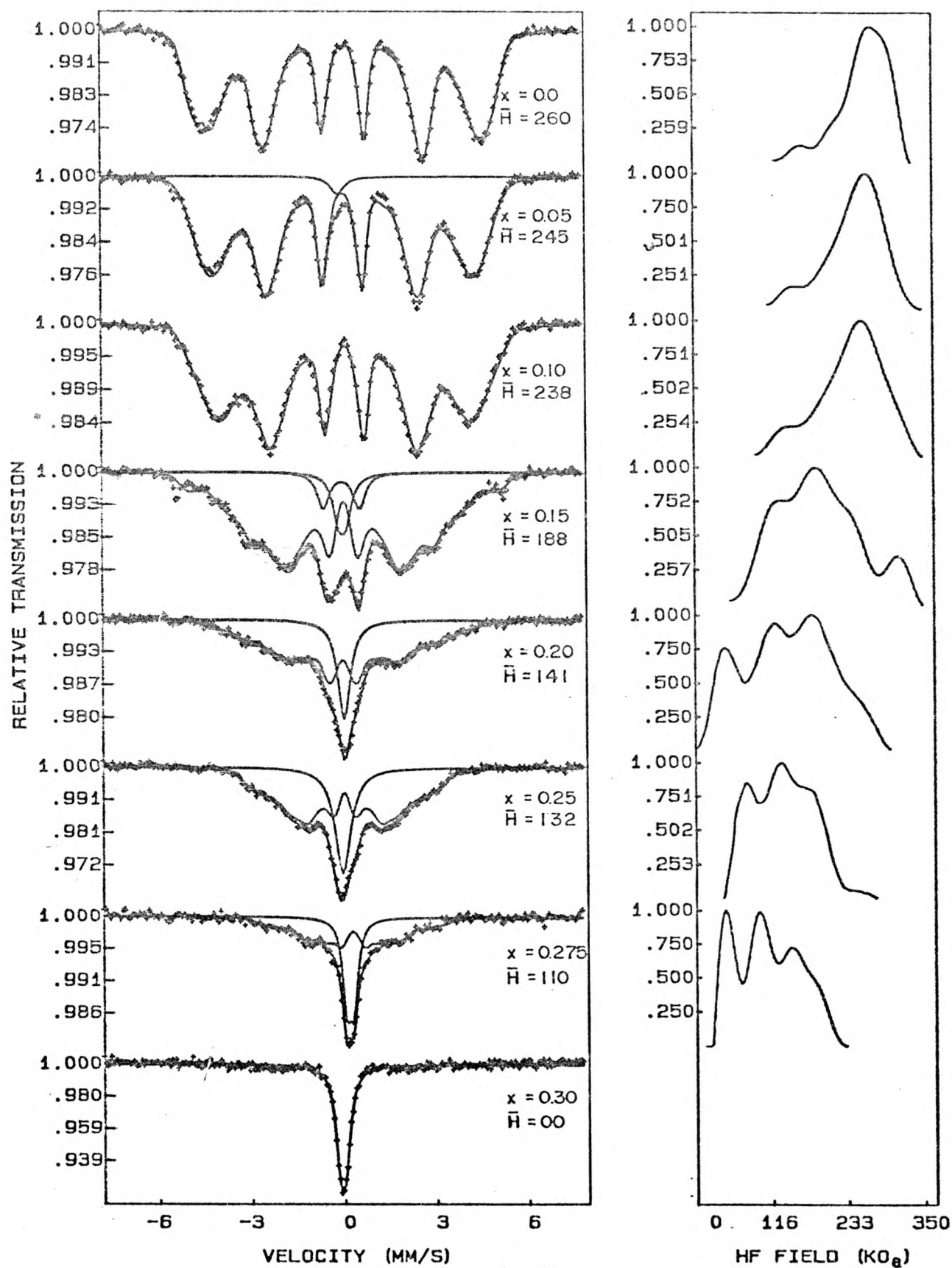
VI-4 - Espectros Mössbauer e suas distribuições de campo HF para ligas CCC com 10 at.% Al. x é a fração de Mn e \bar{H} o campo HF médio.



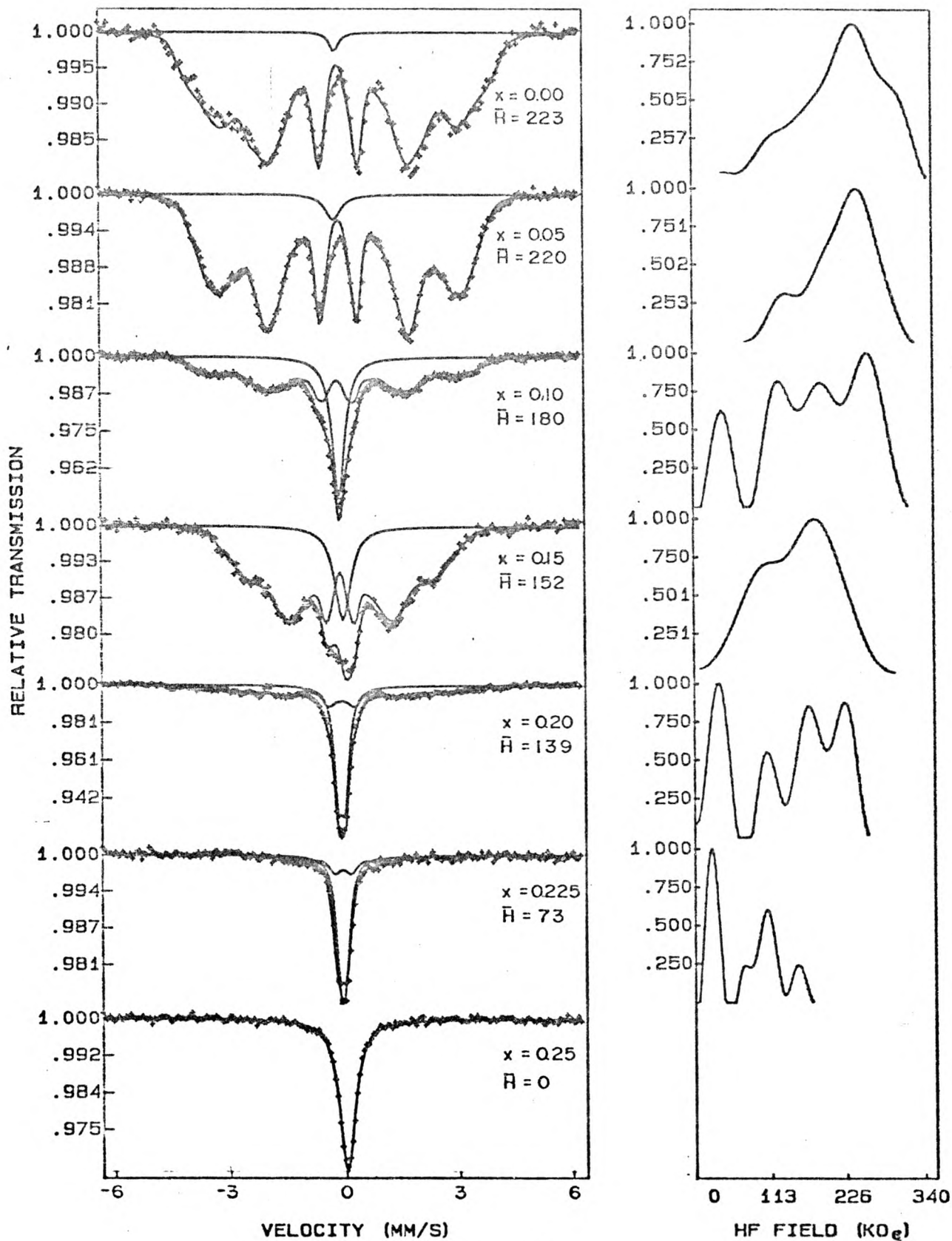
VI-5 - Espectros Mossbauer e suas distribuições de campo HF para ligas CCC com 15 at.% Al. x é a fração de Mn e \bar{H} o campo HF médio.



VI-6 - Espectros Mossbauer e suas distribuições de campo HF para ligas CCC com 20. at. % al. x é a fração de Mn e \bar{H} o campo HF médio.



VI-7 - Espectros Mössbauer e suas distribuições de campo HF para ligas CCC com 25 at. % Al. x é a fração de Mn e \bar{H} o campo HF médio.



VI-8 - Espectros Mössbauer e suas distribuições de campo HF para ligas CCC com 30 at.% Al. x é a fração de Mn e \bar{H} o campo HF médio.

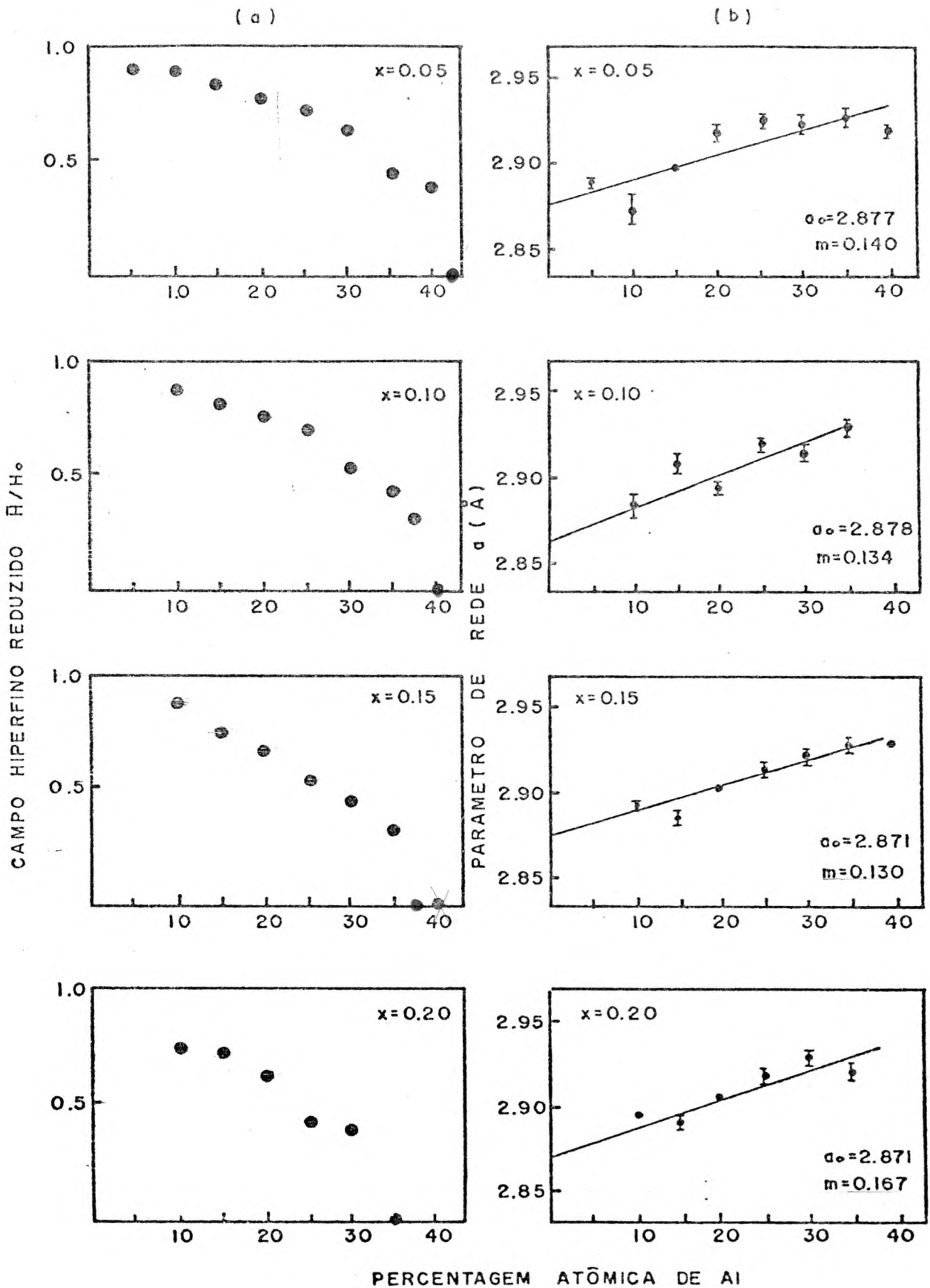


Fig. VI-9 - Campo hiperfino médio reduzido (a) e parâmetro de rede (b) em função da percentagem atômica de Al para frações (x) constantes de Mn. $H_0 = 340 \text{ KOe}$ é o campo hiperfino do Fe a 0K.

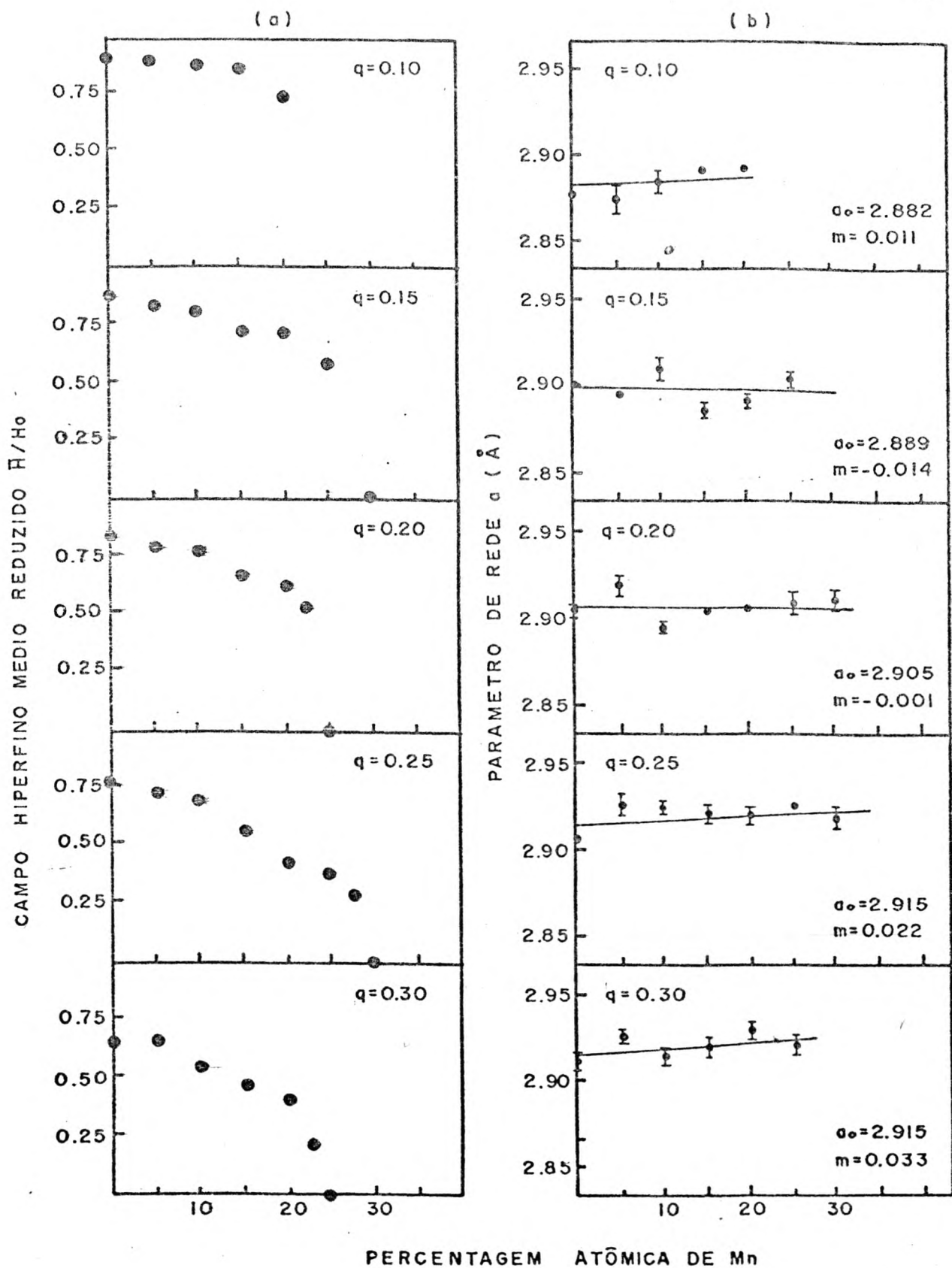


Fig. VI-10 - Campo hiperfino médio reduzido (a) e parâmetro de rede (b) em função da percentagem atômica de Mn para frações (q) constantes de Al. $H_0 = 340 \text{ KO}_e$ é o campo hiperfino do Fe a 0K.

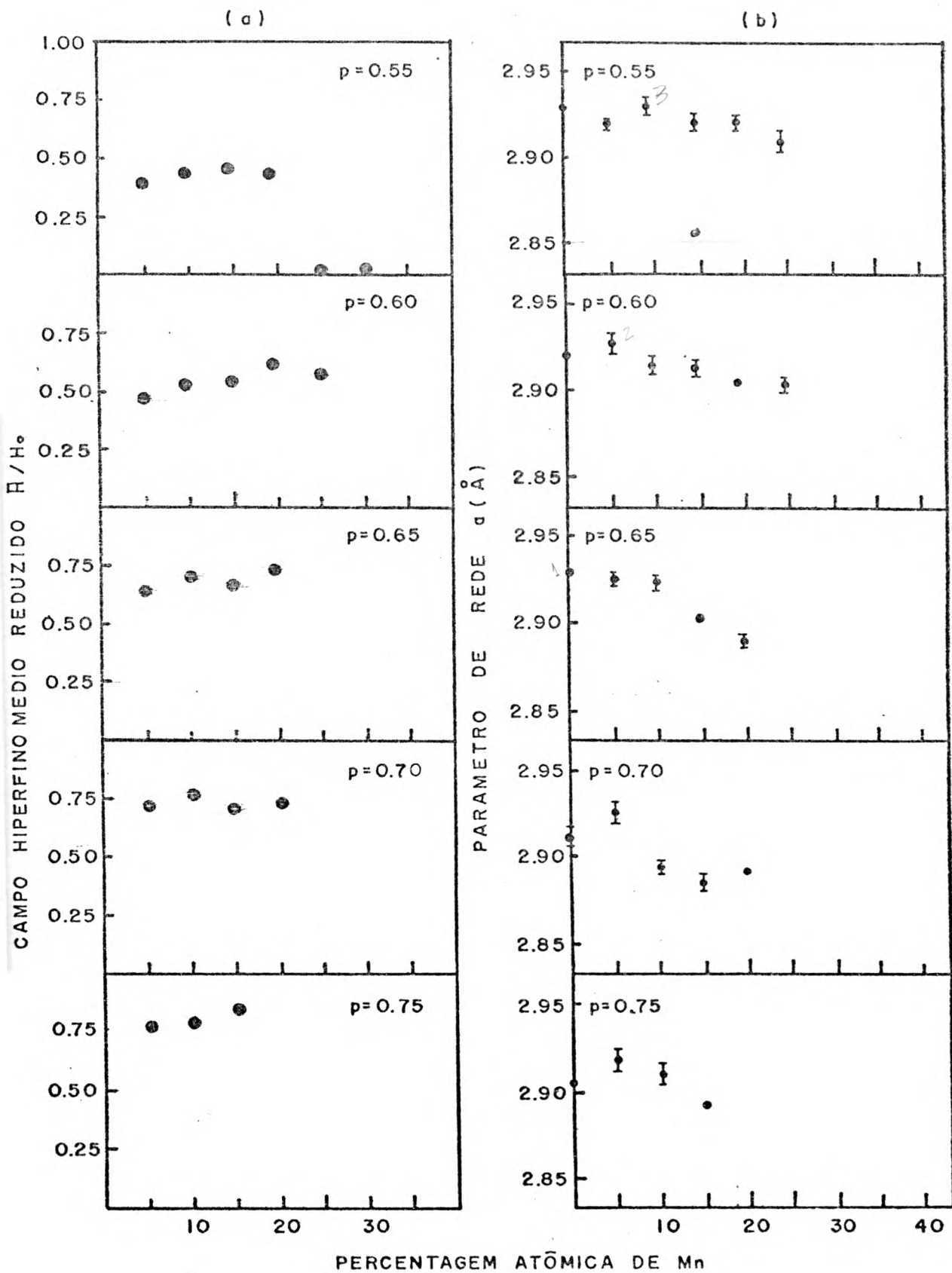


Fig. VI-11 - a) Campo médio reduzido e b) parâmetro de rede, em função da percentagem atômica de Mn para frações p constantes de Fe. $H_0 = 340 \text{ KOe}$ é o campo hiperfino do Fe a 0K.

$$P(m,n,i,j) = \frac{C_8^n}{8} \frac{C_6^m}{6} \frac{C_{8-n}^i}{8-n} \frac{C_{6-m}^j}{6-m} q^{m+n} x^{i+j} p^{14-n-m-i-j} \quad (6-1)$$

sendo $P(m,n,i,j)$ a probabilidade de se ter um Fe com n átomos de Al e $0 \leq i \leq 8-n$ átomos de Mn na sua primeira vizinhança e m átomos de Al e $0 \leq j \leq 6-m$ átomos de Mn na sua segunda vizinhança, C_i^k são os coeficientes binomiais e q , x e p as frações de Al, Mn e Fe respectivamente. O campo magnético hiperfino é agora calculado pela expressão.

$$H = H_0(1 - \alpha n - \beta m - \gamma i - \delta j) \quad (6-2)$$

sendo $H_0 = 330$ KDe o campo hiperfino de Fe à temperatura ambiente, α e β são os fatores que dão a redução do campo pela substituição de um átomo de Fe por um átomo de Al na primeira e segunda vizinhança e γ e δ os correspondentes para o Mn. Esta expressão é válida para pequenas concentrações de Al e Mn, para as quais temos diluição simples, ou seja, um decréscimo linear do campo hiperfino com o número de primeiros e segundos vizinhos Al e Mn. Assim, não precisamos incluir em (6-2) o fator de decréscimo que depende da concentração e o qual é da forma $(1 - K_c C)$ sendo C a concentração do solvente e K_c uma constante que depende da concentração (ver equação (5-3)).

Os valores de α e β que utilizamos são aqueles obtidos no presente trabalho para o caso das ligas desordenadas Fe-Al, ou seja, aqueles que produzem uma diminuição $\Delta H_1 = 24$ KDe e $\Delta H_2 = 5$ KDe no campo hiperfino do Fe para a primeira e segunda vizinhança, respectivamente. Os valores de γ e δ que encontramos na literatura sugerem valores medios da ordem de

$\gamma = 0,0755$ e $\delta = 0,03$, ou seja, reduções em H_0 da ordem de $\Delta H_1 = 25$ KDe e $\Delta H_2 = 10$ KDe, na primeira e segunda vizinhanças, respectivamente.

Ajustamos os valores de γ e δ até se obter um campo hiperfino médio o mais perto possível do experimental. Assim obtivemos os valores médios de $\gamma = 0,0773$ e $\delta = 0,008$, os quais correspondem a $\Delta H_1 = 25,5$ KDe e $\Delta H_2 = 2,7$ KDe. Logo para a segunda vizinhança obtemos um valor bem menor que o indicado na literatura, um resultado análogo ao obtido nas ligas Fe-Al desordenadas onde ΔH_2 era também menor que o observado.

VI-1-2 ANALISE E INTERPRETACAO DOS RESULTADOS.

Para as amostras com Mn constante notamos que as distribuições de campo hiperfino, com o aumento do conteúdo de Al, apresentam o mesmo comportamento das ligas binárias Fe-Al, ou seja: aparecimento de máximos bem definidos para baixas concentrações de Al, tendência à forma gaussiana para maiores concentrações de Al e novo aparecimento de máximos deslocados para campos menores quando vamos para as composições críticas. A semelhança é ainda confirmada pelo comportamento do campo hiperfino médio, o qual diminui com o conteúdo de Al. Também os parâmetros de rede confirmam esta semelhança, já que eles crescem com o aumento de Al (fig.VI-9). O crescimento é aproximadamente linear e foi ajustado a uma reta, por mínimos quadrados, como é mostrado nessa figura. Nela colocamos os parâmetros ajustados, sendo a_0 o parâmetro

de rede para a fração zero e m a inclinação.

Os espectros Mössbauer para as amostras com Al constante mostram um comportamento análogo ao anterior, especialmente para altos conteúdos de Al, quando aumentamos o conteúdo de Mn em direção às concentrações críticas. O campo hiperfino médio também decresce gradualmente até a composição crítica. Mas existem também algumas diferenças que podem ser notadas. A primeira se refere ao parâmetro de rede, o qual é aproximadamente constante com o aumento do Mn que entra substituindo o Fe na liga. Esta constância é devida aos tamanhos atômicos próximos do Fe e Mn. Também para baixos conteúdos de Al a diminuição de \bar{H}/H_0 é mais rápida.

Na Figura VI-11 mostramos que o campo hiperfino reduzido aumenta e o parâmetro de rede decresce com a substituição dos átomos de Al por Mn. A diminuição no parâmetro de rede é facilmente explicada, ao lembrarmos que o tamanho atômico do Al é maior que aquele do Mn. Para $p = 0,55$ o campo médio reduzido inicialmente cresce mas depois cai abruptamente para zero.

Todas as analogias mostradas entre o sistema Fe-Mn-Al na fase CCC e as ligas desordenadas Fe-Al nos indicam que este sistema é certamente desordenado, com o Mn entrando aleatoriamente nas posições do Fe ou Al, ou seja, o mesmo mecanismo que foi mostrado nas ligas Fe-Al desordenadas.

A diminuição gradual de \bar{H}/H_0 junto com o aumento linear do parâmetro de rede, quando aumentamos a fração de Al por caminhos de Mn constante, nos levam a pensar que para estes

casos poderíamos tentar o modelo de Ising diluído por sítio utilizado para as ligas Fe-Al. Assim calcularíamos a magnetização pela expressão (3-29) com J variando com a fração de Al. Isto implica que o Mn nestas ligas deve ser considerado como um buraco magnético. De forma análoga, o decréscimo gradual de \bar{H}/H_0 junto com o valor constante do parâmetro de rede, quando aumentamos a fração de Mn por caminhos de Al constante, permitem pensar que podemos utilizar também o modelo de Ising diluído por sítio, mas levando em consideração o fato de que a rede não dilata, ou seja, com J constante e igual àquele com $x = 0$.

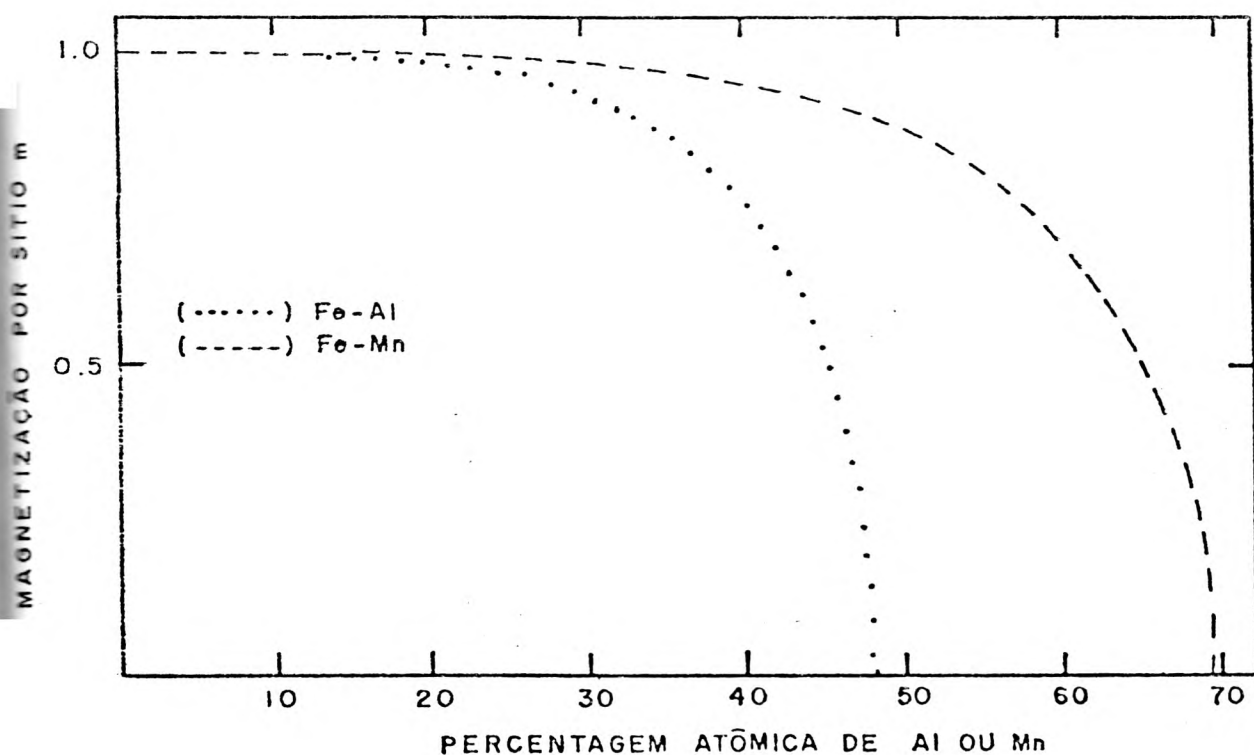


Fig. VI-12 - Variação da magnetização por sítio com a concentração de Mn e Al.

Para as ligas binárias Fe-Al obtivemos uma concentração

crítica $q_c=0,475$, menor que o previsto pelo modelo sem dilatação que é $0,695$. Numa liga hipotética Fe-Mn na fase CCC a concentração crítica seria então $x_c=0,695$ neste modelo. Desta forma quando caminhamos de um ponto q das binárias Fe-Al para outro $x=q$ das Fe-Mn, caminho de Fe constante, substituindo átomos de Al por átomos de Mn, esperamos um aumento na magnetização. Este resultado é evidenciado na figura VI-11, onde \bar{H}/H_0 aumenta com o aumento do Mn. Na figura VI-12 ilustramos a variação da magnetização com a concentração de Al e Mn.

Estes cálculos serão realizados posteriormente a fim de tentar comprovar a validade de nossa interpretação.

Finalmente queremos comentar um pouco sobre a região anômala que obtemos, quando enriquecemos a liga com Mn, seja por caminhos de Fe constante ou de Al constante, perto da região de composição $0,25 \leq x \leq 0,35$ e $0,15 \leq q \leq 0,25$, na qual \bar{H}/H_0 cai abruptamente. Isto nos mostra que a hipótese do Mn ter momento nulo na maioria dos pontos desta região de concentração, deve agora produzir outras interações magnéticas, possivelmente competitivas, que fazem com que o campo hiperfino caia rapidamente.

VI-2. LIGAS NA FASE CFC (AUSTENITA).

Temos uma liga austenítica quando existe uma solução sólida com matriz na rede CFC do Fe. Os trabalhos anteriores sobre ligas binárias Fe-Mn nesta fase^(4,5,6) mostram que ela

é antiferromagnética em quase toda a faixa de composição, com um campo hiperfino constante de 40 KDe a 0 K. Mostrou-se também⁽⁵⁾ que elas são desordenadas e que a estrutura antiferromagnética de spin é a mostrada na figura VI-13 de acordo com os resultados dos estudos com difração de neutrons. Nos estudamos nesta fase ligas binárias Fe-Mn e ternárias Fe-Mn-Al.

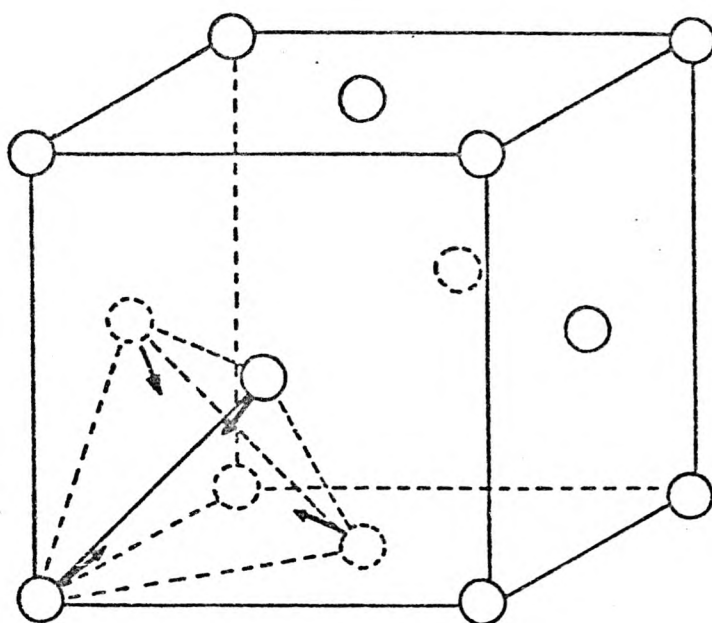


Fig. VI-13 - Estrutura antiferromagnética de Spin proposta por H. Umebayashi e Y. Ishikawa, ⁽⁵⁾, é obtida por difração de neutrons, para as ligas binárias Fe-Mn da fase CFC.

VI-2-1. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

As ligas estudadas nesta fase são mostradas na figura

I-1. Dois tipos de ajustes foram realizados, o primeiro com linhas simples como sextetos ou dubletos e o segundo com distribuição de campo hiperfino. Na figura VI-14 mostramos os espectros Mössbauer das ligas para as quais o melhor ajuste foi com um sexteto com campo pequeno. Elas são consideradas antiferromagnéticas em concordância com a literatura. Dos ajustes conseguimos obter a dependência do campo hiperfino com a fração de Fe para conteúdos constantes de Al, $q=0,0$ e $q=0,05$, como mostrado na figura VI-15. Para estes valores de Al obtivemos a dependência do desvio isomérico com a fração de Fe, como mostrado na figura VI-16. A dependência do campo hiperfino com a fração de Al para Fe constante $p=0,5$ é mostrada na figura VI-18, bem como a dependência do desvio isomérico para as mesmas ligas na figura VI-17.

As ligas com maiores conteúdos de Al foram ajustadas com linhas paramagnéticas. Os espectros destas ligas e seus respectivos ajustes estão mostrados na figura VI-19.

Os espectros Mössbauer ajustados com distribuição de campo e suas respectivas distribuições de campo, estão mostrados nas figuras VI-20, VI-21, VI-22 e VI-23 para as ligas binárias Fe-Mn, ternárias com $p=0,5$, ternárias com $q=0,05$ e $q=0,121$, respectivamente.

VI-2-2. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.

Discutiremos inicialmente os resultados dos ajustes

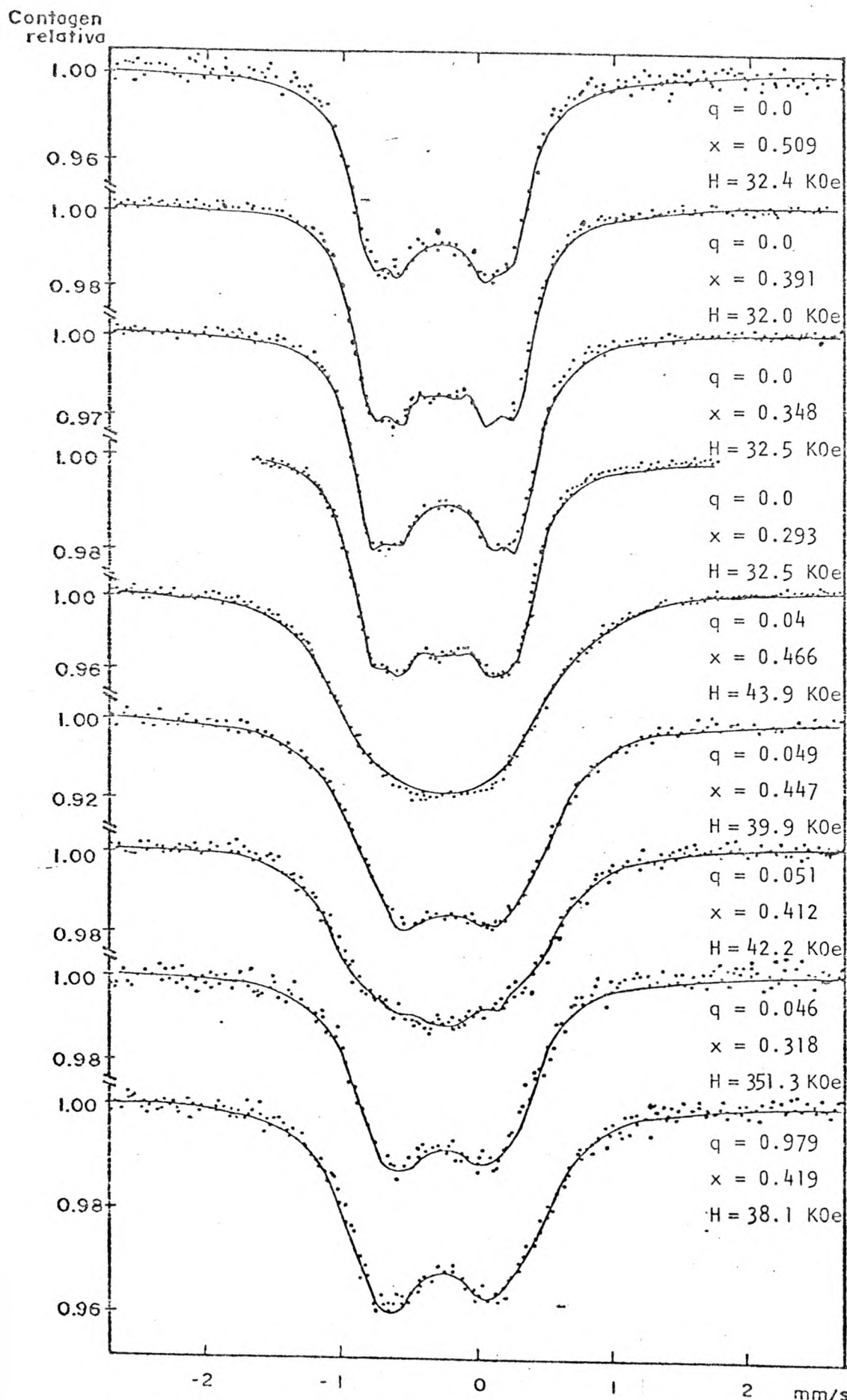


Fig. VI-14 - Espectros Mössbauer de ligas CFC antiferromagnéticas do sistema Fe-Mn-Al, x é a fração de Mn e q a de Al.

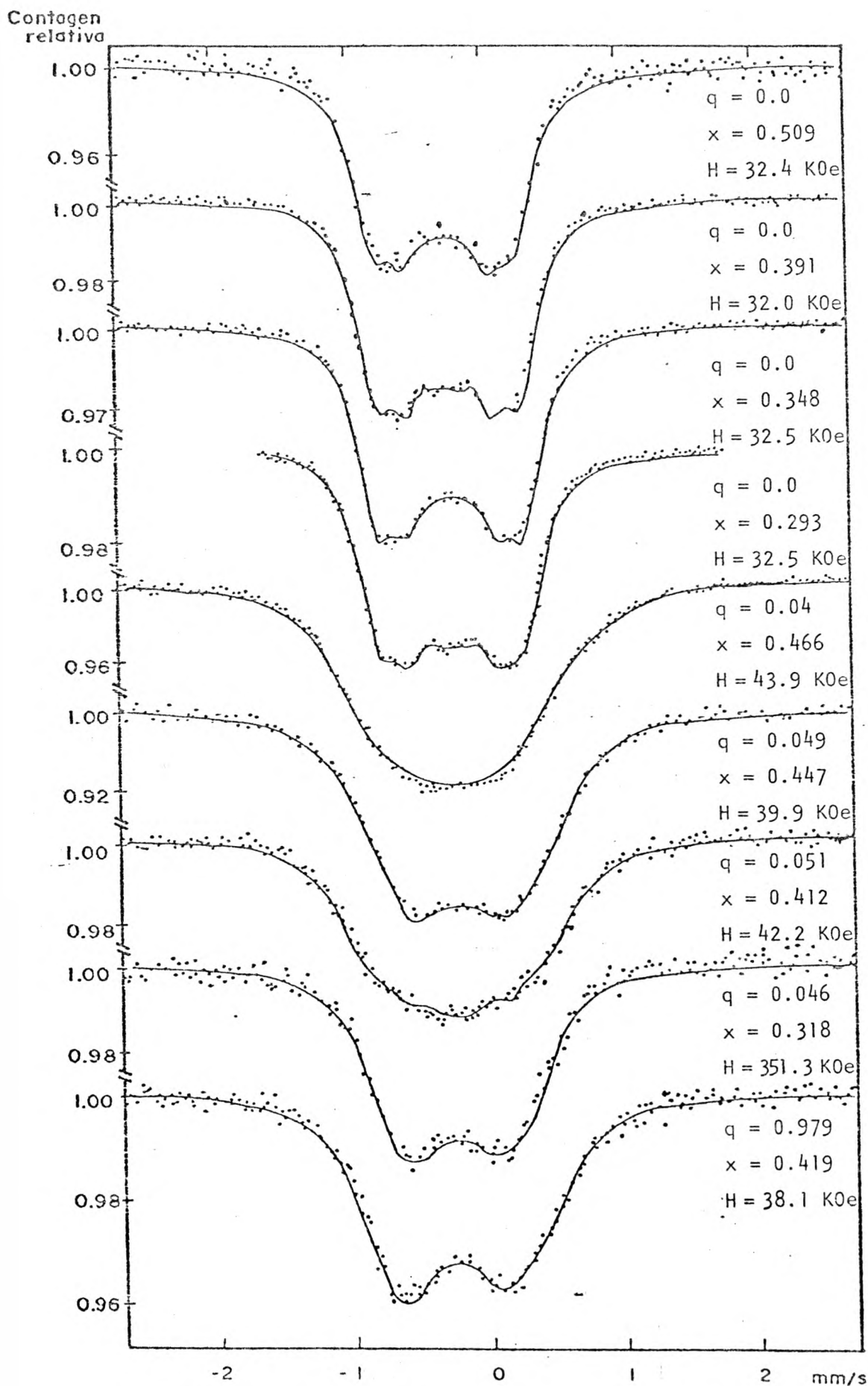


Fig. VI-14 - Espectros Mössbauer de ligas CFC antiferromagnéticas do sistema Fe-Mn-Al, x é a fração de Mn e q a de Al.

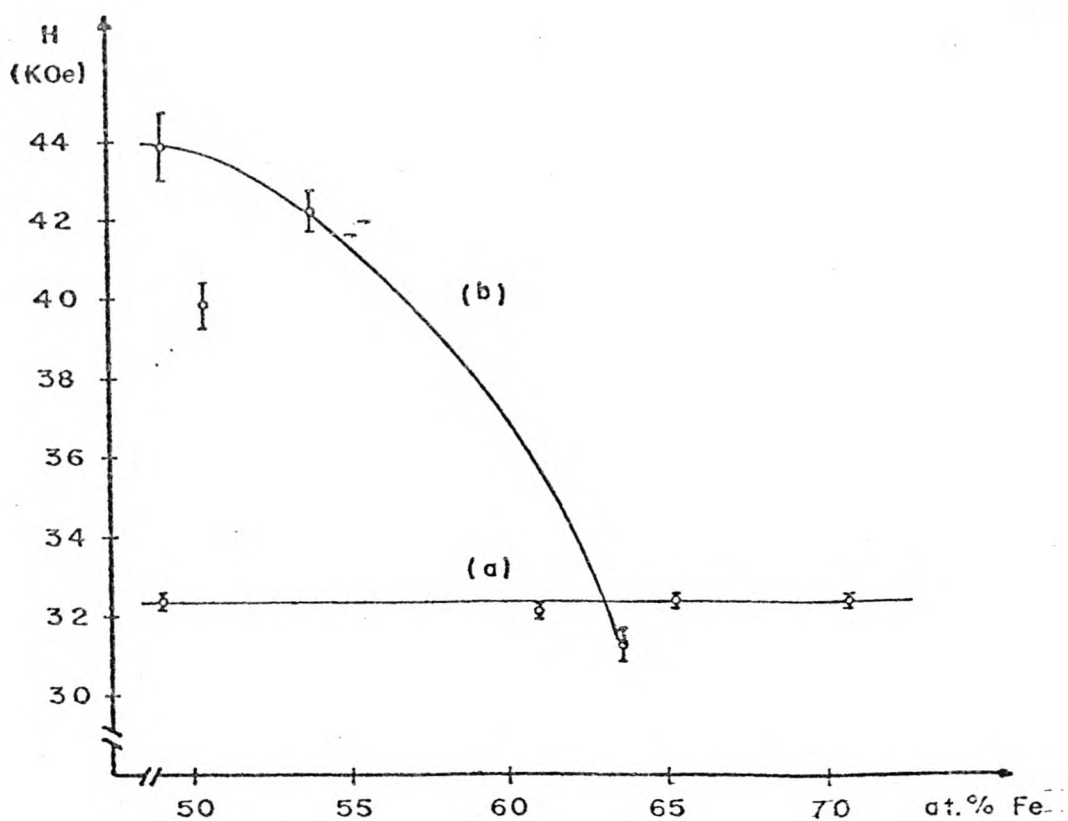


Fig. VI-15 - Variação do campo hiperfino com a concentração atômica de Fe na rede CFC. (a) Sem alumínio. (b) Com alumínio em torno de 5% at.

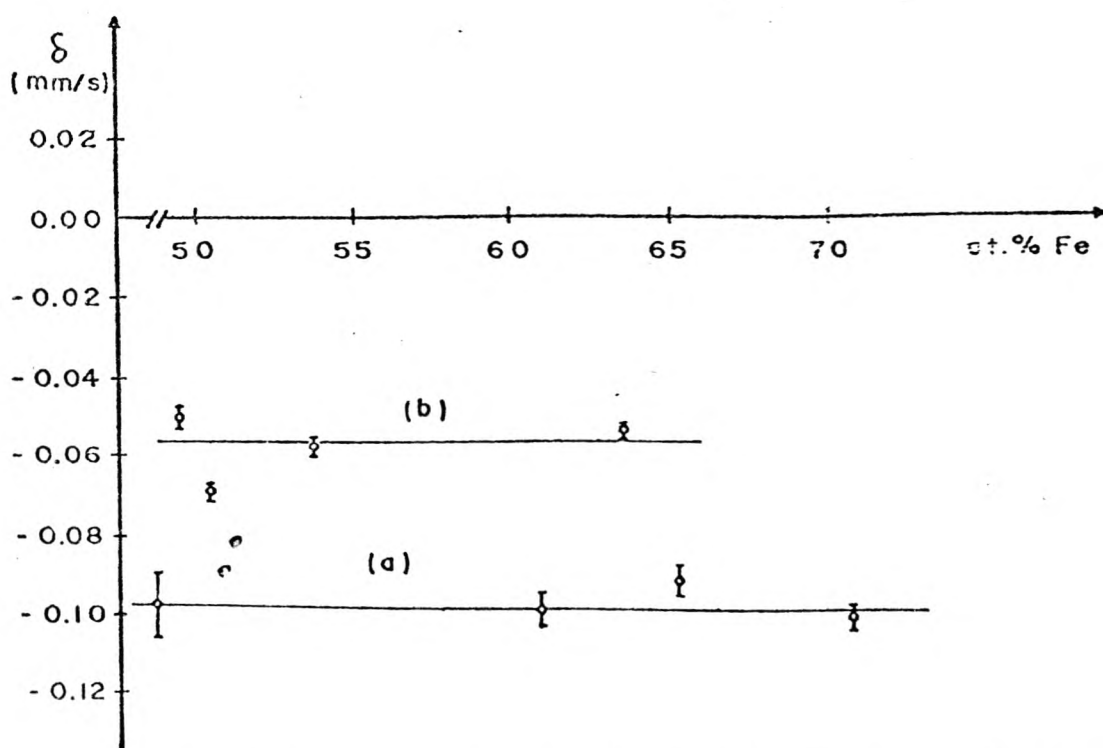


Fig. VI-16 - Variação do desvio isomérico com a concentração atômica de Fe na rede CFC. (a) Sem alumínio. (b) Com alumínio em torno de 5% at.

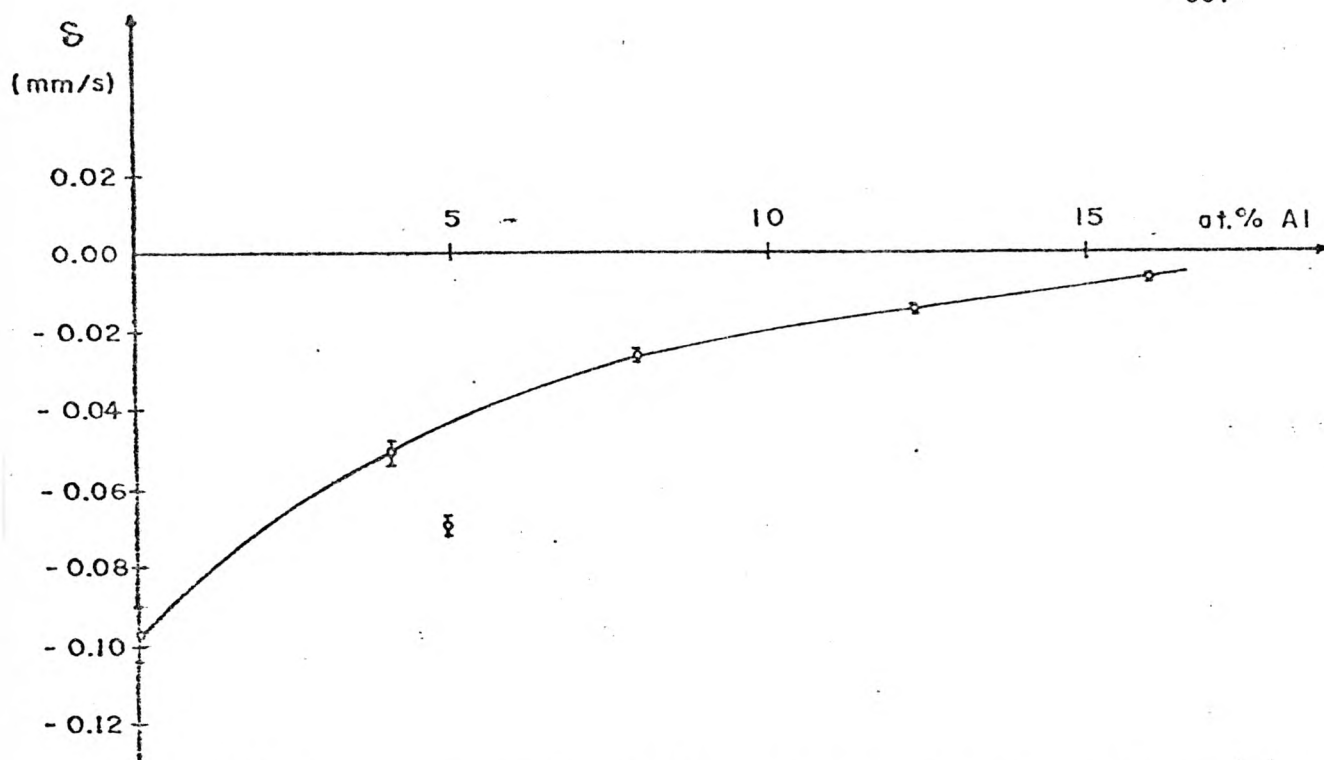


Fig. VI-17 - Variação do desvio isomérico com a concentração atômica de Al na rede CFC com Fe em torno de 50% at.

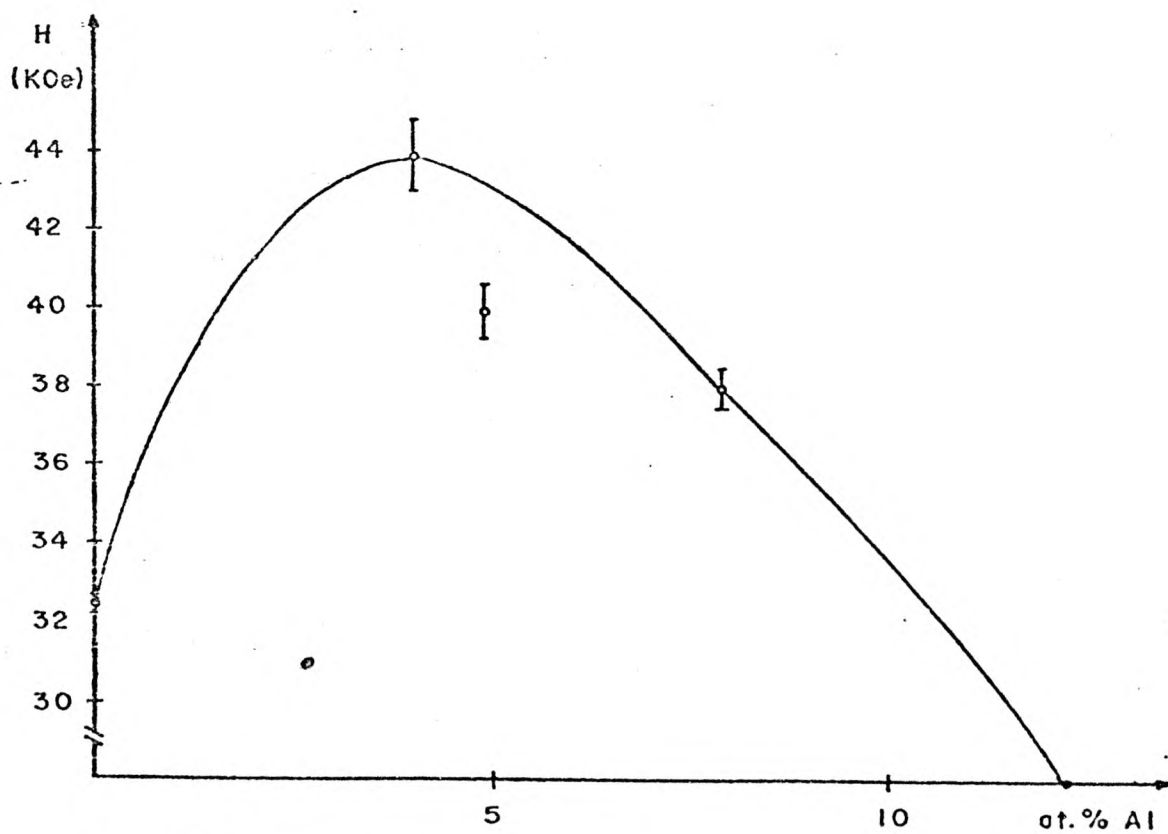


Fig. VI-18 - Variação do campo hiperfino com a concentração atômica de Al na rede CFC. Fe em torno de 50% at

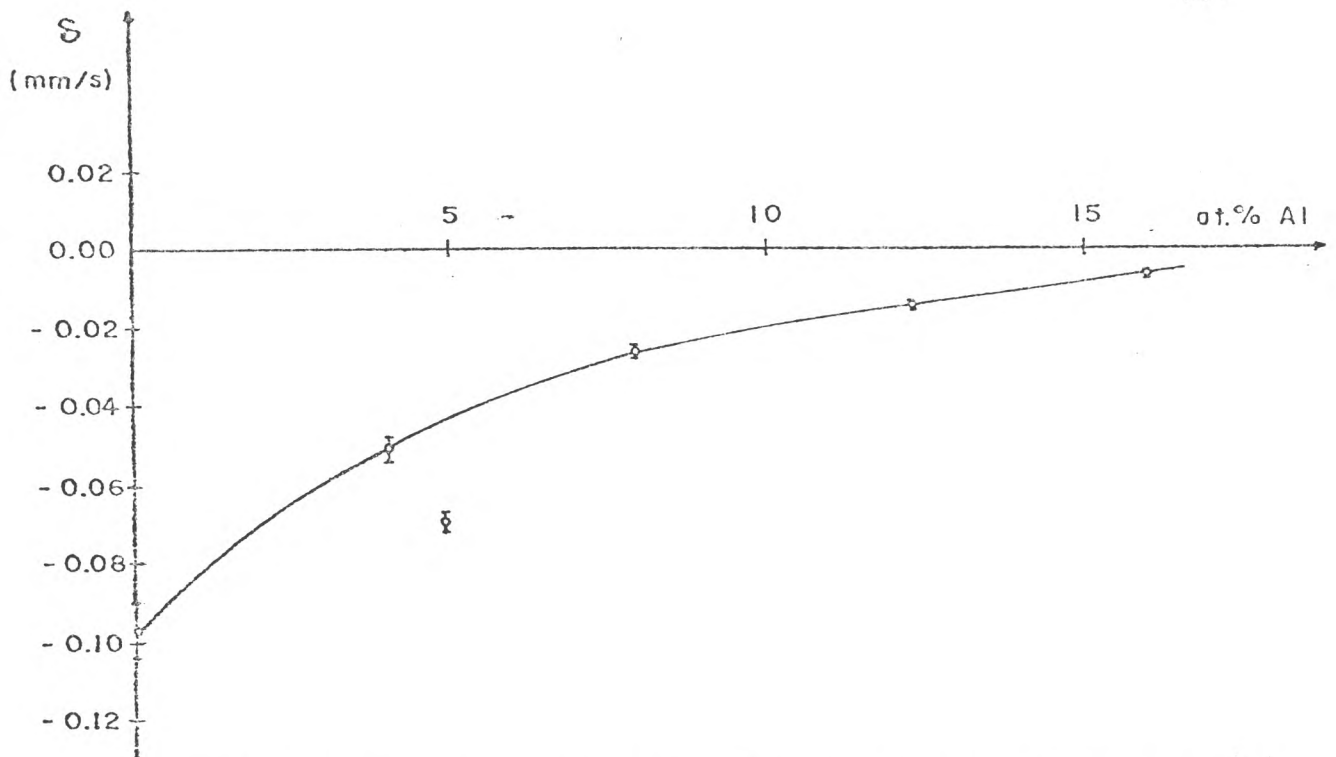


Fig. VI-17 - Variação do desvio isomérico com a concentração atômica de Al na rede CFC com Fe em torno de 50% at.

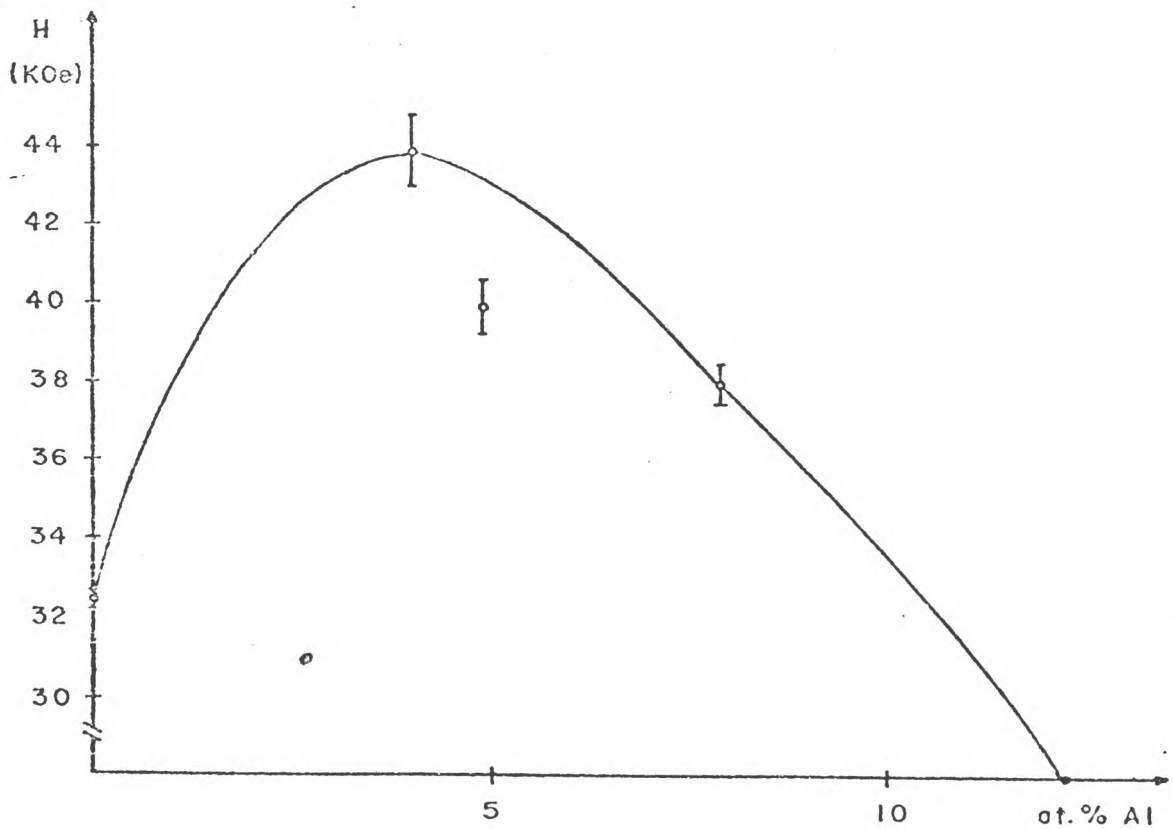


Fig. VI-18 - Variação do campo hiperfino com a concentração atômica de Al na rede CFC. Fe em torno de 50% at.

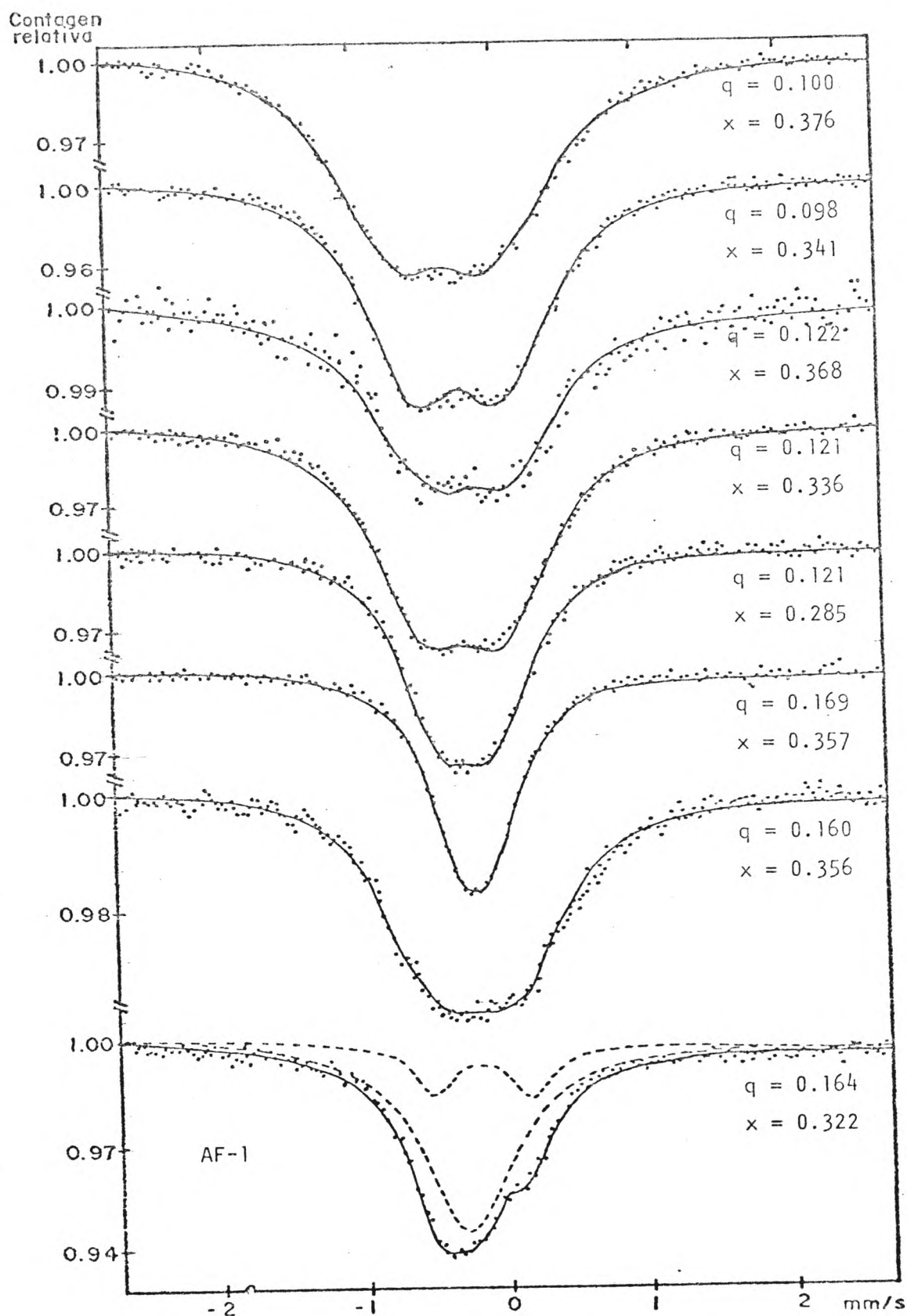


Fig. VI-19 - Espectros Mössbauer de ligas CFC paramagnéticas do sistema Fe-Mn-Al. A liga AF-1 apresenta duas fases, CFC e CCC. x é a fração de Mn e q a de Al.

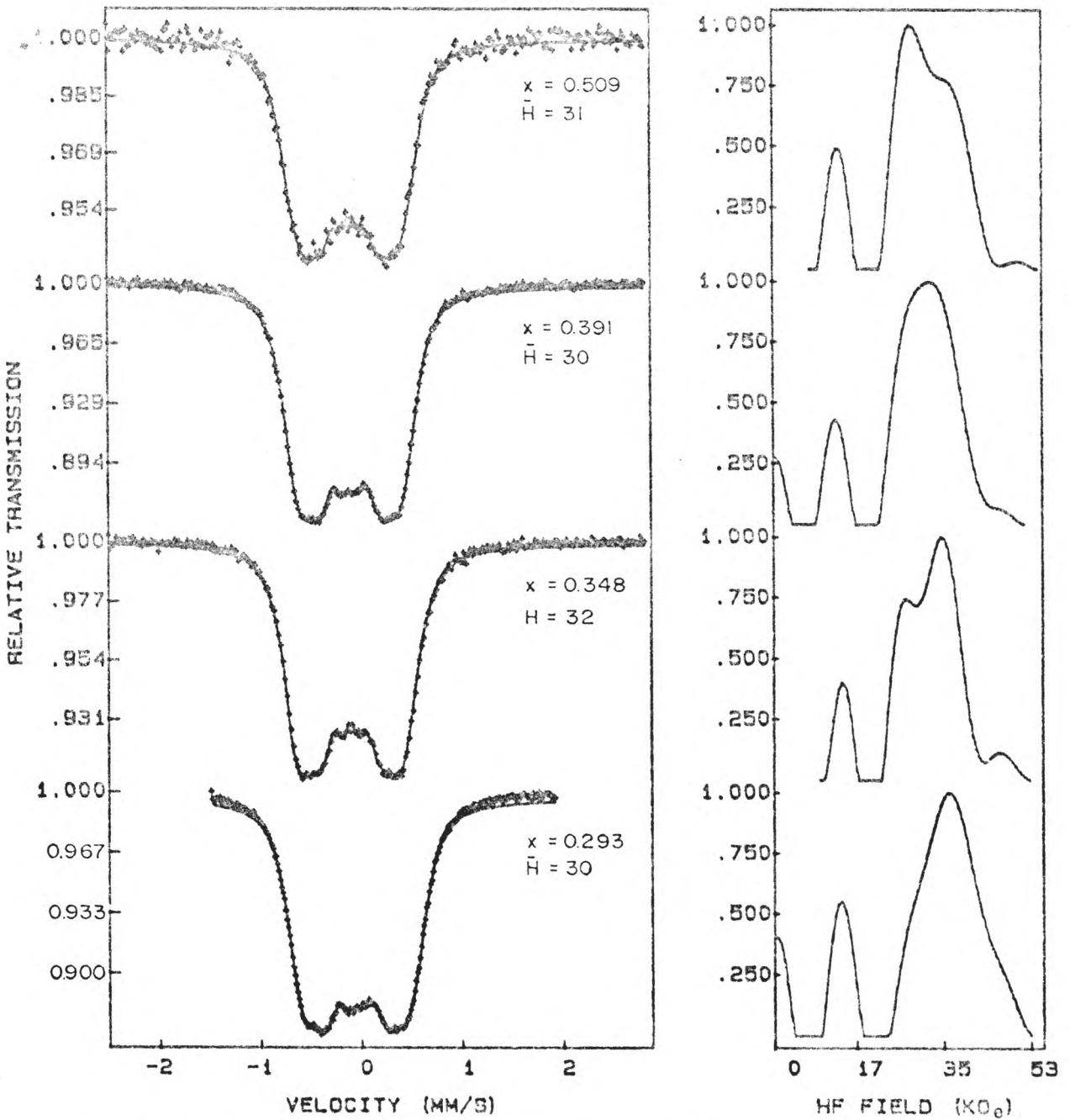


Fig. VI-20 - Espectros Mössbauer e suas distribuições de campo HF para binárias Fe-Mn na Fase CFC. x é a fração de Mn e \bar{H} é o campo HF médio.

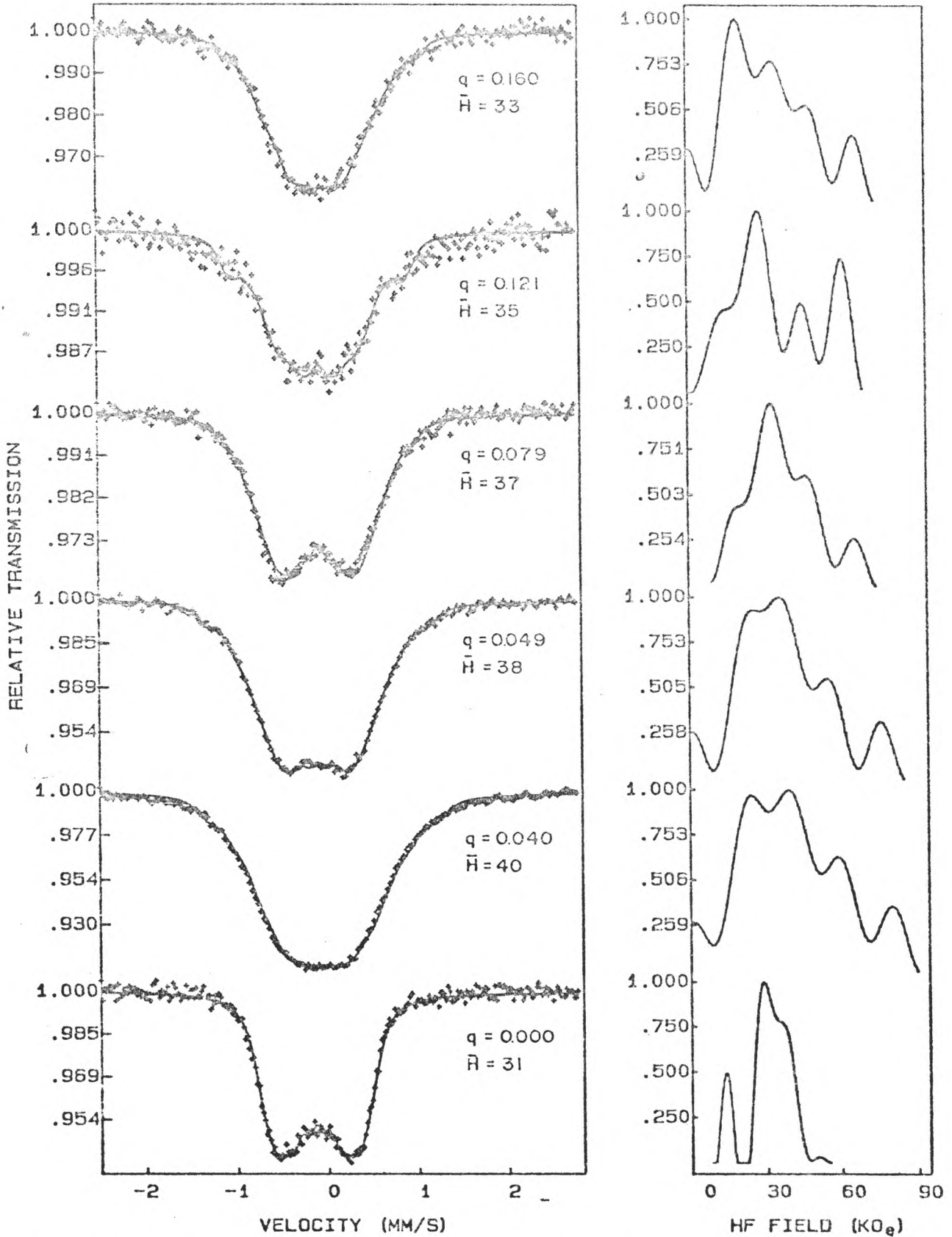


Fig. VI-21 - Espectros Mossbauer e suas distribuições de HF, para ligas Fe-Mn-Al da fase CFC com 50 at.% Fe. q é a fração de Al e \bar{H} o campo HF médio.

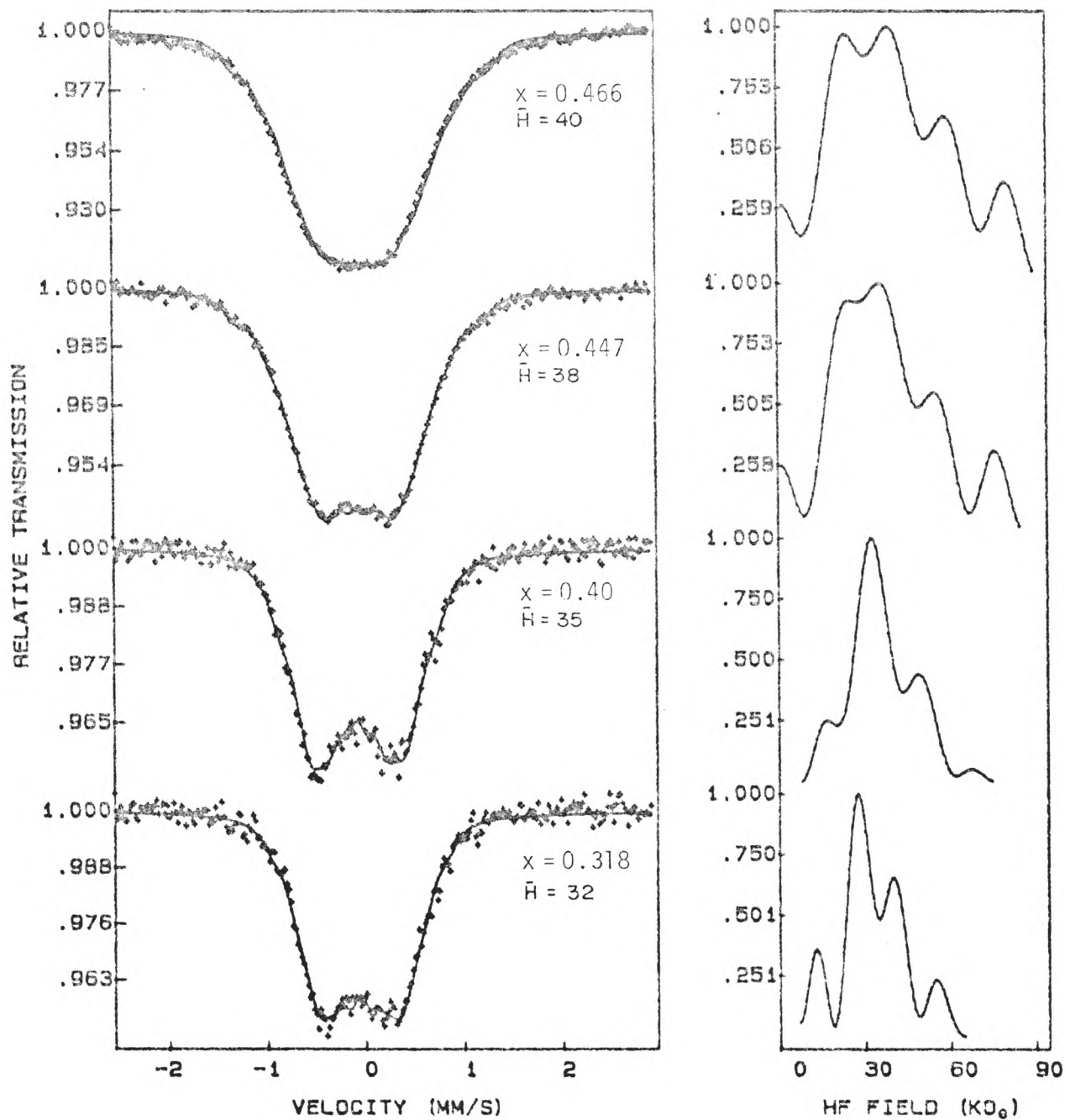
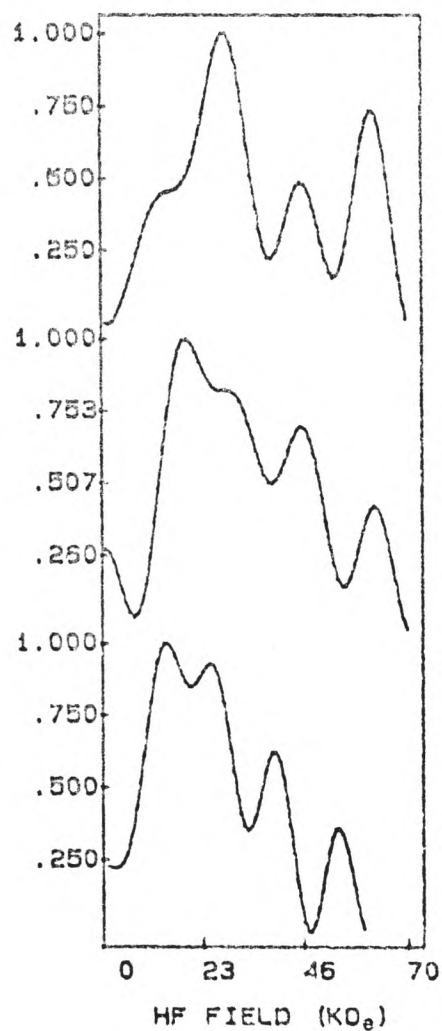
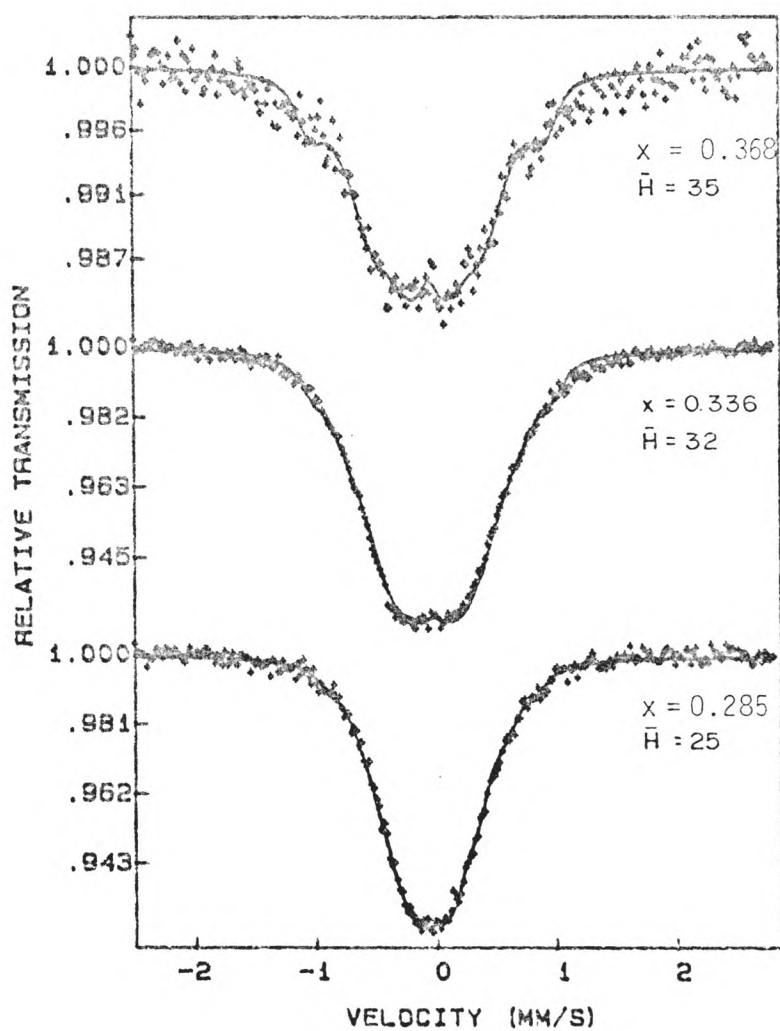


Fig. VI-22 - Espectros Mossbauer e suas distribuições de campo HF, para ligas Fe-Mn-Al da fase CFC com 5at.% Al. x é a fração de Mn e \bar{H} é o campo HF médio.



VI-23 - Espectros Mossbauer e suas distribuições de HF, para ligas Fe - Mn - Al da fase CFC com 12. lat.% Al. x é a fração de Mn e \bar{H} o campo HF médio

obtidos considerando linhas simples. Para isto observemos primeiro na figura VI-15a que o campo hiperfino das ligas binarias é constante com um valor de $H=32.5$ KOe. Na faixa de composição mostrada ocorre saturação no comportamento antiferromagnético.

O efeito da substituição de átomos de Mn por Fe em ligas com $q=0,05$ no campo hiperfino é mostrado na figura VI-15b. Notamos que o campo hiperfino passa de um valor maior para outro menor quando substituímos Mn por Fe. Para se entender melhor o comportamento magnético das ligas, podemos observar na figura VI-18 que quando introduzimos Al na liga, mantendo Fe constante ($p=0,5$), o campo hiperfino inicialmente cresce e depois vai para zero. Isto nos mostra que o Al ao entrar na rede substituindo átomos de Mn, relaxa a interação antiferromagnética, devida ao Mn. Assim, o "antiparalelismo" dos spins diminui trazendo como consequência o aumento do campo hiperfino. O posterior aumento do Al diminui ainda mais o número de átomos de Mn e a tendência agora é a liga se tornar paramagnética, fato que implica na diminuição do campo hiperfino para zero. Então podemos agora entender o comportamento da liga com Al constante ($q=0,05$), quando substituímos Mn por Fe, como mostrado na figura VI-15b. Nela estamos passando de uma liga onde o Al relaxa o acoplamento antiferromagnético e o campo hiperfino é máximo, para depois por substituição de átomos Mn por Fe diluir ainda mais o intercâmbio antiferromagnético e tornar a liga paramagnética.

A figura VI-16 nos mostra como varia o desvio isomérico

de ligas binárias e aquelas com Al constante com um valor $q=0,05$. Notamos que ele é independente do conteúdo de Fe para uma mesma fração de Al, mas varia quando variamos o conteúdo de Al. Isto fica mais evidente na figura VI-17 na qual representamos o desvio isomérico de ligas ternárias com $p=0,5$. Vemos que na medida que o Al aumenta, o desvio isomérico se torna menos negativo, evidenciando a diminuição da densidade de elétrons s no núcleo.

A figura VI-19 mostra todos os espectros das ligas que foram ajustadas com linhas paramagnéticas, evidenciando que para maiores conteúdos de Al ou Fe dentro desta fase, as ligas tornam-se paramagnéticas.

Os espectros foram também ajustados com distribuição de campo hiperfino, como mostrado nas figuras VI-20, VI-21, VI-22 e VI-23. Todos os ajustes nos mostram que existem, nas distribuições de campo hiperfino, quatro sítios ou arranjos atômicos que aparecem em todas as amostras, com maior ou menor probabilidade, ou campo. Nas ligas binárias estes quatro sítios aparecem sempre com o mesmo valor de campo, mudando somente sua probabilidade, de tal forma que o campo médio se mantém constante e com um valor aproximado de $H = 31$ KDe, a medida que variamos a concentração de Fe.

Nas ligas ternárias com Fe constante e para um valor de $p = 0,5$, observamos o efeito da substituição do Mn por Al. Notamos que o campo hiperfino médio inicialmente aumenta para depois diminuir, e como podemos ver nas distribuições de campo, este aumento é consequência do deslocamento dos máximos para a região de maiores campos. Posteriormente temos um

novo agrupamento dos máximos, para menores campos, com o aumento do conteúdo de Al. Este comportamento nos indica que o Al entra na rede aleatoriamente, relaxando as interações antiferromagnéticas, principalmente aquelas com maiores campos (mais fracas). A diminuição do campo hiperfino médio deve-se principalmente ao aumento da probabilidade dos campos menores, como consequência de que os sítios, que anteriormente tinham campos maiores e certa tendência ao ferromagnetismo, tem seu campo hiperfino tendendo a zero por efeito da diluição do Al. Prevê-se então que, para maiores conteúdos de Al, a liga se torne paramagnética.

Na Figura VI-22 temos os espectros das ligas com $q = 0,05$ e caminhamos para maiores conteúdos de Fe. Notamos que o campo hiperfino médio decresce com o aumento de p ou diminuição de x . Passamos então de uma situação onde o Al provocou um grande relaxamento das interações antiferromagnéticas para outra onde os sítios mais prováveis são aqueles de menor campo. Supondo que o Fe entra aleatoriamente em todos os sítios, ele vai comportar-se como um elemento diluidor, apesar de possuir spin, já que nesta fase o Fe é paramagnético. Então os sítios antiferromagnéticos relaxados, ao se enriquecerem de Fe tornam-se paramagnéticos e aqueles fortemente ligados antiparalelamente, podem tornar-se paramagnéticos por enriquecimento de Fe.

Em resumo, nesta fase o Mn é responsável pelo caráter antiferromagnético, sendo o Al e Fe os elementos que diluem este caráter por caminhos de Fe constante ou Al constante,

tentando tornar a liga paramagnética. A transição antiparamagnética não aparece bem definida. Por isso se faz necessária a preparação de um maior número de amostras bem como o ajuste de algumas delas com distribuição de sítios paramagnéticos que permitam definir, por comparação com os ajustes feitos com distribuição de campo, o caráter magnético da liga. Não foi possível tentar um modelo teórico para se obter uma distribuição de campo hiperfino porque não existe nenhuma informação acerca dos campos que devem ser associados a cada arranjo dos átomos. Existe uma proposta⁽⁶⁾ para se fazer o estudo destas ligas do ponto de vista do elétron itinerante. Mas nossos resultados mostram que existem certos sítios mais prováveis que evidenciam de certa forma o caráter localizado. Talvez seja um modelo misto, o que deva ser tentado para entender melhor as propriedades magnéticas das ligas nesta fase.

VII. RESUMO E CONCLUSÕES.

No estudo do sistema ternário mostrado na figura I-1 podemos chegar a algumas conclusões mais gerais acerca de suas propriedades:

- 1) O tratamento térmico feito nas ligas, ou seja, homogeneização durante uma semana a 1000 °C, seguida de têmpera, nos permite reter a estrutura desordenada e o caráter aleatório na distribuição dos átomos.
- 2) As ligas binárias Fe-Al são todas desordenadas e ferromagnéticas até $q_c = 0,475$, conseqüentemente o tratamento térmico feito permite estender a região de solubilidade do Al na fase α -Fe.
- 3) As propriedades magnéticas das ligas Fe-Al desordenadas são bem explicadas em termos do modelo de Ising diluído por sítio, tratado pelo método variacional baseado na desigualdade de Bogolyubov e utilizando uma aproximação de pares de spins desconexos e spins livres. Considerou-se que a expansão da rede causada pelo Al contribui para diluir o ferromagnetismo.
- 4) A introdução do Al na rede é feita aleatoriamente, provocando uma diminuição linear no campo hiperfino de $\Delta H_1 = 24$ KOe e $\Delta H_2 = 5$ KOe, quando entra na primeira e na segunda vizinhança, respectivamente. Este comportamento é válido para $q \leq 0,15$ e foi testado comparando as distribuições experimen-

tais com aquelas calculadas, supondo uma distribuição binomial dos átomos e associando a cada arranjo um campo hiperfino.

5) A comparação dos valores experimentais do campo hiperfino reduzido \bar{H}/H_0 com os calculados para a magnetização m , em ligas Fe-Al, permite propor a relação

$$\bar{H}/H_0 = n_{eff}m$$

sendo n_{eff} a fração média de átomos magnéticos em cada concentração.

6) Os átomos de Mn entram aleatoriamente na rede CCC provocando em média um decréscimo de $\Delta H_1 = 25,5$ KDe e $\Delta H_2 = 2,7$ KDe, quando entram na primeira e segunda vizinhança, respectivamente. Ele não provoca dilatação da rede e entra basicamente diluindo o caráter ferromagnético.

7) Para as ligas Fe-Mn-Al da fase CCC, supomos que elas poderiam ser basicamente estudadas num modelo misto de diluição por sítio. Um modelo com dilatação da rede devida ao Al e um modelo simples para o Mn.

8) A fase CCC apresenta uma região anômala perto da composição $0,15 \leq q \leq 0,25$ e $0,25 \leq x \leq 0,35$, na qual o campo hiperfino decai rapidamente para zero. Já que ela é uma região rica em Mn, supomos que ele agora apresenta momento magnético e gera interações competitivas.

9) As ligas Fe-Mn-Al na fase CFC são aparentemente antiferromagnéticas, sendo o Mn o responsável pelo alinhamento antiparalelo, e os átomos de Fe e Al diluidores deste acoplamento.

10) Na figura VI-17 mostramos o diagrama de fase ternário proposto no qual temos as diferentes fases magnéticas detectadas.

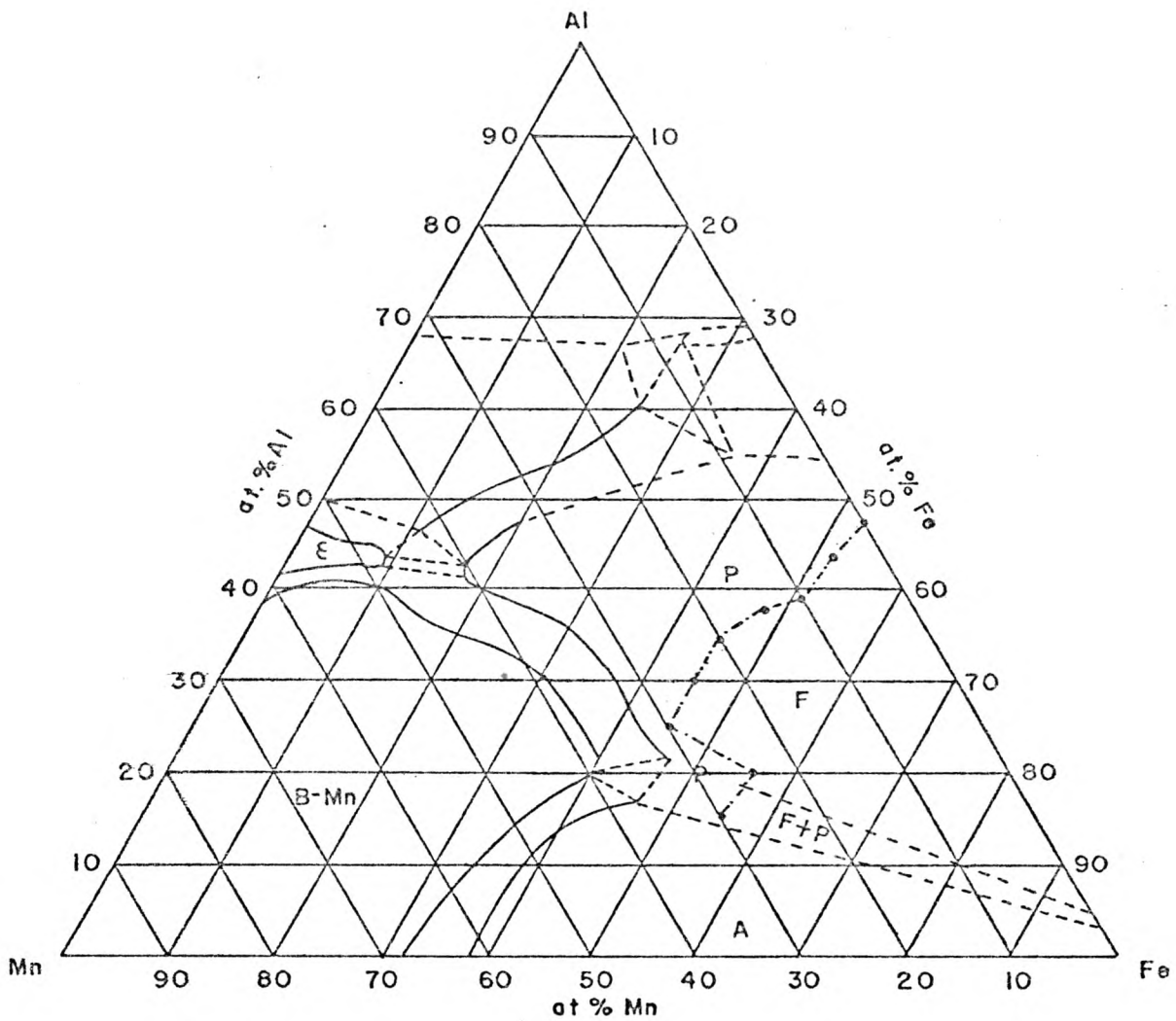


Fig. VII-1 - Diagrama de fase ternário da liga Fe-Mn-Al a 1000⁰C, mostrando as transformações magnéticas. A = antiferromagnética, P = paramagnética e F = ferromagnética.

BIBLIOGRAFIA

- 1) D. J. Chakrabarti, Met. Trans. B. 8B,121 (1977)
- 2) J. R. Tavares, Tese de Mestrado. Esc. de Eng./UFMG (1982)
- 3) G. A. Pérez Alcazar, Tese de Mestrado. ICex/UFMG (1981)
- 4) H. Umebayashi and Y. Ishikawa, Jour. of Phys. Soc. of Jpn. 21, 1281 (1966)
- 5) Y. Ishikawa and Y. Endoh, Jour. of Phys. Soc. of Jpn. 23, 205 (1967)
- 6) Y. Endoh and Y. Ishikawa, Jour. of Phys. Soc. of Jpn. 30, 1614 (1971)
- 7) C. W. Kimball, J. K. Tison and M. V. Nevitt, Jour. Appl. Phys. 38, 3 (1967)
- 8) S. G. Kang, H. Onodera, H. Yamamoto and H. Watanabe, Jour. of Phys. Soc. of Jpn. 36, 975 (1974)
- 9) M. B. Stearns, Phys. Rev. 147, 439 (1966)
- 10) G. A. Pérez Alcazar and E. Galvão da Silva, a ser publicado.
- 11) G. P. Huffman and R. M. Fisher, Jour. of Appl. Phys., 38, 735 (1967)
- 12) M. Shiga and Y. Nakamura, Jour. of Phys. Soc. of Jpn. 40, 5 (1976)
- 13) A. Arrott and H. Sato, Phys. Rev. 114, 1420 (1959)
- 14) M. B. Stearns, Phys. Rev. 129, 1136 (1963)
- 15) H. Sato and A. Arrott, Phys. Rev. 114, 1427 (1959)

- 16) J. Pickart and R. Nathans, Phys. Rev. B. 123,1163 (1961)
- 17) P. Shukla and M. Wortis, Phys. Rev. B. 21, 159 (1980)
- 18) G. S. Grest, Phys. Rev. B. 21, 165 (1980)
- 19) G. A. Pérez Alcazar, J. A. Plascak and E. Galvao da Silva, a ser publicado.
- 20) V. G. Bhide, "Mössbauer Effect and its Applications" Tata McGraw-Hill Publishing Co. Ltd. New Delhe
- 21) H. Falk, Amer. J. Phys. 38, 858 (1970)
- 22) L. G. Ferreira, S. R. Salinas and M. J. Oliveira, Phys. stat. sol. (b) 83, 229 (1977)
- 23) B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1956
- 24) F. E. Fujita, "Mössbauer spectroscopy in physical metallurgy". Em "Mössbauer Spectroscopy", ed. by U. Gonser, Topics Appl. Phys., Vol. 5 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1975) p. 201.
- 25) M. B. Stearns, J. of Appl. Phys. 25,1095 (1964)
- 26) M. B. Stearns, J. of Appl. Phys. 36,913 (1965)
- 27) K. Ono, Y. Ishikawa and A. Ito, J. of Phys. Soc. of Jpn. 17, 1747 (1962).
- 28) H. Chacham, E. Galvão Da Silva, D. Guenzburger and D. E. Ellis, a ser publicado.
- 29) T. Jo and H. Akai, J. of Phys. Soc. of Jpn. 50, 70 (1981)
- 30) S. N. Kaul, Phys. Rev. B 27, 5761 (1983)
- 31) J. Hubbard, Phys. Rev. B 19, 2626 (1979)

APENDICE A

MOSSBAUER EFFECT STUDY OF MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Fe}_{1-q}\text{Al}_q$,
 $0 \leq q \leq 0.5$, ALLOYS IN THE DISORDERED PHASE

MOSSBAUER EFFECT STUDY OF MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Fe}_{1-q}\text{Al}_q$,
 $0 \leq q \leq 0.5$, ALLOYS IN THE DISORDERED PHASE*

G. A. Pérez Alcazar and E. Galvão da Silva

Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais

C.P.702, 30000 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.

Classification number: 7680 ME

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

ABSTRACT

In the present work we report the experimental study, by Mössbauer spectroscopy, of Fe-Al alloys in the disordered phase, with an Al concentration q in the range $0 < q < 0.5$. From the fitting of the Mössbauer spectra with hyperfine field (H_f) distribution, we obtained the dependence of the average H_f with q . The hyperfine field distributions show peaks equally spaced by $\Delta H = 24$ kOe which corresponds to the reduction of the average magnetic field due to the substitution of one Fe by one Al atom. It is also shown that the Al atoms enter, with higher probability, in the first Fe shell. The ferro- to paramagnetic transition is done by steps corresponding to each Fe site configuration and the transition temperatures were obtained and compared to theoretical results. The critical concentration obtained was $q_c = 0.475$.

I-INTRODUCTION

The magnetic properties of Fe-Al alloys have been extensively investigated experimentally (Arrot 1959, Huffman 1967, Vincze 1971 and Shiga 1976). It was shown that for Al concentration up to 18 at.% Al, the alloys are of the ferromagnetic disordered type (BCC), independent of heat treatment. From 18 to 51 at.% Al, when they are quenched from ~ 700 °C, the alloys are of the β_2 type (ordered BCC, nonstoichiometric FeAl type). From 18 to 33 at.% Al, they are of the β_1 type (ordered BCC, nonstoichiometric Fe_3Al type) and from 33 to 51 at.% Al, they are of the β_2 type for a very slow cooling rate from ~ 700 °C.

The experimental values of the average magnetic moment $\bar{\mu}$, extrapolated to 0 K, as a function of Al concentration, are shown in the Fig. 1 (Vincze 1971). The disordered alloys follow a simple dilution model with $\bar{\mu} = 2.2 \alpha(1-q)$ in units of μ_B and α is a constant. For larger Al concentration, the average magnetic moment decreases more rapidly, showing a sudden fall down in the range $0.25 < q < 0.30$, and then going slowly to zero at $q = 0.40$.

Some hypothesis have been proposed to explain this anomalous decrease of the average magnetic moment. Arrot (1959) proposed a ferro-antiferromagnetic transition with increasing q concentration. For $q < 0.28$ the alloys are ferromagnetic and for $q > 0.33$, they are antiferromagnetic. In the range $0.28 < q < 0.33$ the alloys are ferromagnetic at room temper-

perature and antiferromagnetic at low temperatures. The antiferromagnetic state appears only for ordered alloys. This hypothesis, however, had not been experimentally confirmed. Vincze (1971) and Srinivasan (1967) interpreted this anomaly considering that the Fe magnetic moment is determined only by its nearest neighbours (nn), with $\bar{\mu} = 2.2\mu_B$ for 5 or more nn Fe, $\bar{\mu} = 1.5\mu_B$ for 4 nn Fe and $\bar{\mu} = 0$ for 3 nn Fe or lesser. Vincze still proposed, that there exist Fe_3Al superparamagnetic clusters near the critical concentration ($q = 0.33$) and by assuming that he obtained a best fitting of the experimental data.

Because there was not experimental evidence of the antiferromagnetic state, Shiga (1976) proposed the spin glass state as the magnetic state near the critical concentration.

Most of the experimental studies were done with ordered alloys for $q > 0.18$. In this composition range Huffman (1967) obtained disordered alloys by cold work and Shiga (1976) by quenching from 800 °C.

In the present work we studied disordered Fe-Al alloys in the composition range $0 < q < 0.5$, that were obtained by an adequate heat treatment, described in section II. In section III we show the experimental results. We present the analysis of the results at room temperature in section IV and in section V for other temperatures. Finally, in section VI we present the conclusions.

II-EXPERIMENTAL PROCEDURE

Fe-Al alloys with 99.85 % pure Fe and 99.96 % pure Al were melted in an arc furnace in argon atmosphere. After that, they were sealed in quartz tubes in argon atmosphere and homogenized by annealing at 1000 °C for a week and then quenched in ice water. From each sample we obtained powder for X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy studies. The Mössbauer spectrometer used was that of a conventional type, operating in the constant acceleration mode. The Mössbauer spectra of all alloys samples showed hyperfine field distribution and were fitted using the Window's method (1971) and considering only those fields that gave positive probability and the best least square mean deviation. The computer program has also an option for subtraction of a single resonance line due to paramagnetic sites that were present for $q > 0.275$.

III-EXPERIMENTAL RESULTS

The Mössbauer spectra at room temperature (T_r) of various alloys and their respective hyperfine field distributions, are showed in Figs. 2 and 3, together with the nominal concentration q and the fitted average hyperfine field H . The fit procedure considers 75 hyperfine fields, that are divided into two sets of sextets and each one has its own Mössbauer parameters. The average hyperfine field H is calculated using

the expression

$$H = \sum_{i=1}^75 p_i (H_i) H_i, \text{ with } H_{\min} \leq H_i \leq H_{\max}, \quad (1)$$

where H_{\min} and H_{\max} are the minimum and maximum hyperfine fields, respectively, and $P_i(H_i)$ is the calculated probability associated with the magnetic field H . The alloys with $q > 0.275$ show a paramagnetic line in the spectra and its intensity increases suddenly for $q > 0.375$. We ascribe this line to Fe sites with larger number of Al atoms as nn. These sites are the most probable for high Al content. For Al concentrations up to 15 at.%, the hyperfine field distributions (Fig. 2 and 3) show several well resolved peaks, while for all the others concentrations they approximate to a Gaussian line, which may correspond to a larger number of Fe-Al configurations. X-ray diffraction measurements show that the samples are single phase in the whole range of Al content. Fig. 4 shows the variation of the lattice parameter with Al content q . We can see that substitution of Fe by Al atoms, produce an approximate linear increase of the lattice parameter. This is mainly due to the larger atomic size of the Al atom. The experimental points were least square fitted to the equation

$$a = a_1 + mq, \quad (2)$$

where $a_1 = 2.870 \text{ \AA}$ and $m = 0.154 \text{ \AA}$. This a_1 value is in good agreement with $a = 2.866 \text{ \AA}$ for pure Fe.

Moreover, the present result shows that it is possible, by an adequate heat treatment, to extend the solubility limit

of Al in the ferromagnetic disordered BCC Fe-Al alloys up to 50 at.% Al., avoiding the formation of Fe_3Al and FeAl ordered phases. Our lattice parameter results are in good agreement with those of Taylor and Jones (1958) in the composition region up to 18 at.%, in which they detected the disordered phase.

Fig. 5 shows the reduced mean hyperfine field, $\bar{H}(\text{Tr},q)/H(0,0)$, as a function of the Al content q , at room temperature. $H(0,0)=340$ KDe is the hyperfine field of Fe at 0 K. From this figure it can be seen that the critical concentration is 0.475. The average hyperfine field decreases continuously and does not show any anomaly. This is an evidence that the interaction between magnetic atoms is only ferromagnetic. In addition, we have done high temperature measurements in order to determine the magnetic transition temperature of some samples and also recorded some spectra at liquid nitrogen temperature (T_n). Figs. 6 and 7 show the Mössbauer spectra obtained for the alloys with $q = 0.275$ and $q = 0.375$. At high temperatures appear several peaks for low magnetic Hf fields, which are displaced to the right. By lowering the temperature they collapse to a big one. This is a characteristic of alloys with $q > 0.150$. The behaviour of alloys with $q < 0.150$ is showed in Fig. 8. In that figure, we have the spectra and Hf field distributions for the alloy with $q = 0.100$, for T_r and T_n . It can be seen that the peaks in the Hf field distributions are displaced to high magnetic fields and their width decrease by lowering the temperature. These two

behaviours are characteristic of alloys totally disordered, as we are going to show.

From the extrapolation of the Mössbauer data for different temperatures we obtained the critical temperature for several samples and its variation with the Al content q is shown in Fig. 9. The critical temperature increases with the decrease of q and for $q < 0.300$ the increase is faster and lays far from that showed for larger q .

IV-ANALYSIS OF THE RESULTS AT ROOM TEMPERATURE

The several narrow peaks that appear in the Hf field distributions of Fig. 2, are an evidence that some Fe configurations are present with higher probability. We will try to give an approximate interpretation for the presence of these peaks, by taking into account the Fe sites that are found in ordered alloys at room temperature (Tr) and the other sites that appear in the disordered alloys. The most probable Fe site for small q values, is that of pure Fe to which we have a $(8nn+6nnn)$ Fe configuration and a magnetic hyperfine field of 330 K0e. Table 1 shows the sites and the Hf fields observed for ordered alloys (Ono 1962 and Huffman 1967), including the A site (pure Fe).

The A and B sites are found in the $Fe_{13}Al_3$ ordered phase (κ), while the B and D are found in the Fe_3Al ordered phase (β_1). The E site is found in the $FeAl$ ordered phase (β_2). The B site is the only that have 6 Al atoms as nnn of

the central Fe atom. Another information which may help for the interpretation of the present results was obtained by Stearns (1966). She proposed that the Hf field at the Fe site decreases linearly with the number of Al atoms in the first and second neighborhood. For each Fe atom in the first shell substituted by Al, results in a decrease of $\Delta H_1 = 24 \text{ kOe}$ or 7.2 % (of 330 kOe) in the Hf field; and for each of the second shell results a decrease of $\Delta H_2 = 11 \text{ kOe}$ or 3.7 % (of 330 kOe).

It can be seen in the spectra shown in Fig. 2, that there exist several peaks. The maximum of these peaks are located for Hf field values of 330, 305, 278 and 258 kOe. The distance between them is $H = 24 \text{ kOe}$. Thus, we can identify sites A and C shown in Table 1 and the sites with $[(7\text{Fe}+1\text{Al})_{nn}+6_{nnn}\text{Fe}]$ and $[(6\text{Fe}+2\text{Al})_{nn}+6_{nnn}\text{Fe}]$ configurations, that can be proposed in terms of the Stearns's results for first shell substitution (we call these sites, F and G respectively).

Then, the substitution mechanism of Fe by Al atoms for alloys with $q < 0.100$ may be as follows: initially Al atoms enter in the first Fe neighboring causing the appearance of the site F, as we can see by the small intensity of the peak in the Hf field distribution for $q=0.025$; by raising the Al content (alloy with $q = 0.050$) decreases the probability of A site and increases that of F. This indicates that the Al continues to enter with high probability as nn of A Fe sites and as nn of F sites producing G sites. By the same way we obtain C sites (see distributions for $q = 0.075$ and $q =$

0.100). We observe peaks at $H = 240$ KDe in the alloy with $q = 0.125$ and at $H = 200$ KDe in that with $q = 0.150$. It is possible that these peaks are originated by new sites with high number of Al atoms in the first Fe shell, but their fields do not correspond to the linear behaviour. For alloys with $q > 0.150$ the peaks are broader and shows an approximate Gaussian form, they are displaced to small fields and became broader by raising q . This shows that now we have additional sites that appear with some probability (with Al in the second neighbouring) and contributes to broad the peaks, and others with larger number of Al in the first shell that contribute to displace the distribution to small fields. This general behaviour is proper of a substitutional solid solution completely disordered, as we are going now to show in a more conclusive way. For this we used theoretical estimation of the probability of arrangement of two atoms in a totally disordered binary alloy and by associating one field to each arrangement. For this, we consider that the probability to find n Al atoms in the first Fe shell and m in the second Fe shell is given by a binomial distribution as

$$P(n,m) = C_8^n C_6^m q^{n+m} (1-q)^{14-n-m}, \quad (3)$$

where q is the Al concentration and C_i^j the binomial coefficients. We also have that the effect of the substitution of Fe atoms by Al in the first and second Fe shell is given by

$$H = H_0 (1 - \alpha n - \beta m) (1 - K_q q), \quad (4)$$

where $H_0 = 330$ KDe is the hyperfine field for pure Fe at room temperature (T_r), α and β are the factors that give the decrease of the Hf field at the Fe site by the substitution of one Fe atom by one Al in the first and second Fe shell, respectively, and K_q is a constant that depend on the solute concentration. For Fe-Al alloys K_q is near zero (Stearns 1964,1965). Due to that we assume $K_q = 0$ and this imply that H in equation (2) decreases linearly with n and m.

By using our experimental results, we take for α the value corresponding to $\Delta H_1 = 24$ KDe, which agrees well with that obtained by Stearns, and $\beta = 1.5\%$ which gives a value of $\Delta H_2 = 5$ KDe for the decrease in the magnetic field due to the substitution of Fe by Al in the second Fe shell. This value is smaller than that proposed by Stearns, but it agrees well with the experiment when we go from pure Fe configuration $(8n_{nn}+6n_{nnn})Fe$ with a field of 330 KDe to the configuration $(8n_{nn}Fe+6n_{nnn}Al)$ with 300 KDe (see Table 1). With these assumptions we obtain the theoretical Hf distributions and they are compared with the experimental ones shown in Fig. 10. We shall note here that we represented in that figure only the theoretical points corresponding to the maximum of each peak in the distribution while the experimental Hf field distributions are broadened by a Lorentzian curve. In that figure we also have shown the average theoretical Hf field calculated by

$$\bar{H} = \sum_i P_i (n,m) H_i, \quad (5)$$

For small Al content, the probability of configurations with

Al atoms in the second Fe neighboring are several orders of magnitude smaller than that which gives the same magnetic field but with Al atoms in the first shell. Then, this is a strong indication that the peaks are originated by the substitution of Fe atoms in the first Fe shell. By increasing q , the peaks and the distribution became broader and new peaks appear at small Hf fields. In addition, the intensity and the average Hf field decrease. The new sites correspond to new configurations with more Al in the first Fe shell and the broadening is caused by the increase of the probability of the Fe sites with more Al in the second shell.

For small Al content q , this interpretation is in good agreement with the experimental results. For larger values of q , we do not have a good agreement, which may be due to the non-linearity of the variation of the magnetic field H by the substitution of Fe by Al in the first and second Fe shell and also due to broadening of the Mössbauer lines. But, in any case, it allow us to give the correct mechanism of substitution of Fe by Al atoms, and also shows that the B site configuration reported in the literature is not the most probable in disordered Fe-Al alloys.

For alloys with $q > 0.275$, the Mössbauer spectra were fitted by the addition of a paramagnetic line. This line corresponds to Fe sites with larger number of Al atoms in the first Fe shell. Fig. 11 shows the change of the relative spectral area of that paramagnetic line with the Al concentration. It is zero for $q < 0.275$, small and nearly constant from $q = 0.275$ to $q = 0.375$ and then shows a sudden in-

crease and reaches its maximum value for $q = 0.475$, for which the alloy is completely paramagnetic. Therefore the transition from ferromagnetic to paramagnetic state at room temperature can not be stated as a continuous one. On the contrary, it is observed that it occurs by steps, in which, each step corresponds to the collapse of the Hf field by increasing the Al concentration. There exist a critical configuration with a minimum number of Fe atoms in the first shell necessary to maintain the ferromagnetism. This site has a small probability for $q < 0.275$. Due to this, when q increases, the Al atoms enter in to the first shell transforming it in a paramagnetic site (small spectral area in Fig. 11). By raising the Al content it has the effect of increasing the number of sites with small magnetic Hf field but at the same time keeping the number of paramagnetic sites invariable. When q reaches 0.375, the most probable site configuration is the critical one. An additional increase of q collapses it to a paramagnetic site and we have a larger increase of the spectral area. The final state is reached at $q=0.475$, when the alloy is totally paramagnetic.

V-ANALYSIS OF THE RESULTS FOR $T \neq T_r$

Figs. 6 and 7 show the temperature behaviour of the Mössbauer spectra and their magnetic Hf field distributions for the alloys samples with $q = 0.375$ and $q = 0.275$, respectively. It can be seen that when the temperature increases

the peaks of the Hf distributions becomes better resolved and are dislocated to small magnetic fields. This behaviour may be explained if we consider that each Mössbauer spectrum is the superposition of various spectra due to different iron configurations. For the above mentioned Al concentrations we have many possible Fe configurations, each one giving origin to a characteristic internal magnetic field. Due to this we observe broad Hf distributions. By raising the temperature, we have, basically, two effects: each internal Hf magnetic field decreases and the whole Hf distribution shifts to lower magnetic fields; second, the iron sites with larger number of Al atoms, but magnetically ordered at room temperature, becomes paramagnetic and their peaks disappear from the Hf distribution. As a consequence of that it remains only the peaks due to the iron configurations with larger number of Fe atoms as nn and nnn. These configurations correspond to internal magnetic field well resolved in the Hf distributions. This behaviour is better shown in Fig. 12, in which we plotted the spectral area of the paramagnetic line as a function of the temperature for the alloys samples with $q = 0.375$ and $q = 0.350$. For these samples the area is constant from room temperature up to $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, but for higher temperatures the area increases suddenly and becomes constant for $q = 0.350$ at $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ and at $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ for $q = 0.375$. Because in both cases we did not reach the transition temperature we shall expect that the areas will show an additional increase before the samples become completely paramagnetic. Also, we shall obtain above the transition temperature, approximately

the same spectral area in both cases. We can understand these results by using the previous ideas. For those alloys at T_c , we have paramagnetic sites, critical sites and others ferromagnetic sites with more Fe in the first shell. When T increases from T_c to 80 °C, the thermal energy is not sufficient to break down the ferromagnetic coupling of the critical sites and we do not see any change in the Mössbauer spectral area due to the paramagnetic sites. At $T = 80$ °C, there is an abrupt increase of the spectral area, which indicates that we reached the transition temperature for the critical sites. In the alloy with $q = 0.375$ there are more critical sites because it has higher content of Al and this explains why the final area is larger. As we have already mentioned we did not reach the critical temperature of the alloy and due to that we can not compare the spectral areas of different samples. Finally we show in Table 2 the magnetic H_f field and the corresponding Fe configuration obtained in the present work and those found in the literature.

In Fig. 9 we compare the variation of the experimental critical temperatures obtained by the Mössbauer effect and that obtained theoretically by Pérez Alcazar et. al (1985). It shows that, for higher Al content, that is, low transition temperatures, there is a good agreement with the theory. However, for Al content $q < 0.300$ we observe larger deviation of the experimental points. This deviation is a consequence of the method that we used to obtain the critical temperature, because the Mössbauer measurement requires longer time to

accumulate a spectrum with good statistic. Due to that the measurement at high temperatures produces an annealing of the sample and this induces an arrangement of the atoms in the crystal lattice different from that obtained in quenched samples. In order to confirm this annealing effect, it is shown in Fig. 13 the Mössbauer spectra and their Hf distributions at room temperature for an alloy with $q = 0.225$, before and after the Mössbauer measurement at high temperature. After the high temperature measurement the Hf field distribution shows two new peaks at small magnetic fields and in addition the most probable peaks displace to larger fields. These results confirm the previous conclusion about the heat treatment during the high temperature measurement which induces a partial phase decomposition with the final phase richer in Fe.

VI-CONCLUSIONS

In this work we have shown that by an adequate heat treatment it is possible to extend the solid solubility of Al in BCC Fe up to 47.5 at.% and at the same time to maintain the disordered phase. The lattice parameter increases linearly with the Al content, mainly due to the larger atomic size of the Al atoms. By fitting the Mössbauer spectra at room temperature to magnetic Hf field distribution allowed us to identify all the iron configurations, including first and second neighbors, and the corresponding magnetic field. By using the experimental data and an expression which describes

the linear decreases of the internal magnetic field at the iron site as a function of the Al concentration, we could reproduce very well the experimental peaks in the Hf field distribution. We also obtained the average magnetic Hf field for each Al concentration. The transition from ferro- to paramagnetic state was also investigated by Mössbauer effect and the transition temperatures obtained. It was observed that this technique is adequate for low transition temperatures, because due to the longer time required to obtain a Mössbauer spectrum the measurement at higher temperatures acts like a heat treatment of the samples which produces a partial phase decomposition, with the final phase reaching iron. Due to that the observed critical temperature is higher than the expected one. Finally, we have shown that the magnetic phase transition for a given Al concentration is done by steps, where each step represents the magnetic transition for each iron configuration.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to express their gratitude to Dr. R. Mansur for his assistance in the experimental high temperature measurements and to Dr. E. M. de Carvalho and Dr. J. A. Flascak for helpful suggestions on the manuscript.

REFERENCES

- Arrott A. and Sato H., Phys. Rev. 114, 1420 (1959)
- Huffman G. P. and Fisher R. M., J. of Appl. Phys. 38, 735 (1967)
- Ono K., Ishikawa Y. and Ito A., J. Phys. Soc. of Japan. 17, 1747 (1962)
- Perez Alcazar G. A., Plascak J. A. and Galvao da Silva E., to be published.
- Shiga M. and Nakamura Y., J. Phys. Soc. of Japan. 40, 1295 (1976)
- Srinivasan T. M., Claus H., Viswanathan R., Beck P. A. and Bardos: "Phase Stability in Metals and Alloys", ed. Rudman, Stringer and Jaffe (McGraw-Hill, N.Y. 1967) p. 151
- Stearns M. B., Phys. Rev. 147, 439 (1966); J. of Appl. Phys. 25, 1095 (1964); 36, 913 (1965)
- Taylor A. and Jones R. M., J. Phys. Chem. of Solids. 6, 16 (1958)
- Vincze I., Phys. Stat. Sol.(a) 7, K43 (1971)
- Window B., J. Phys. E, 4, 401 (1971)

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1. Experimental average magnetization (dots) and the calculated ones (solid line) of Fe-Al alloys as a function of the Al concentration q , as extrapolated to 0 K. Dashed line represents simple dilution.

Fig. 2. Room temperature Mössbauer spectra for alloys samples site of the Fe-Al system and their Hf field distributions as a function of the Al concentration, q . \bar{H} is the average magnetic Hf field obtained from the fitting.

Fig. 3. Room temperature Mössbauer spectra for alloys samples of the Fe-Al system and their Hf field distributions as a function of the Al concentration, q . \bar{H} is the average magnetic Hf field obtained from the fitting.

Fig. 4. Lattice parameter of Fe-Al disordered alloys as a function of the Al concentration q .

Fig. 5. Reduced average magnetic Hf field $\bar{H}(Tr, q)/H(0,0)$ at room temperature (Tr) obtained by Mössbauer spectroscopy as a function of the Al concentration (q).

Fig. 6. Mössbauer spectra and their magnetic Hf field distributions for the alloy with an Al concentration $q = 0.275$, at different temperatures. \bar{H} is the average magnetic Hf field in kOe.

Fig. 7. Mössbauer spectra and their magnetic Hf field distributions for the alloy with an Al concentration $q = 0.375$, at different temperatures. \bar{H} is the average magnetic Hf field in

KOe.

Fig. 8. Mössbauer spectra and their magnetic Hf field distributions for the alloy with an Al concentration $q = 0.100$; (above) at room temperature (T_r), and (below) at liquid nitrogen temperature (T_n).

Fig. 9. Experimental critical temperatures obtained by Mössbauer spectroscopy (dots) and the calculated ones (solid line) (Pérez Alcazar et. al. 1985), as a function of the Al concentration q .

Fig. 10. Magnetic Hf field distributions for alloys with small Al concentration q ; (right) obtained by the fitting of the Mössbauer spectra, and (left) calculated by using the expressions (1) and (2) given in the text. \bar{H} is the average magnetic Hf field.

Fig. 11. Spectral area of the paramagnetic line obtained in the Mössbauer spectra as a function of the Al concentration q at room temperature.

Fig. 12. Spectral area of the paramagnetic line obtained in the Mössbauer spectra as a function of the temperature for the alloys with an Al concentration, $q = 0.375$ and $q = 0.350$.

Fig. 13. Mössbauer spectra and their magnetic Hf field distributions at room temperature for the alloy with an Al concentration $q = 0.225$; (above) before the high temperature and (below) after the high temperature measurement.

TABLE CAPTIONS

| SITE | CONFIGURATION | HYPERFINE FIELD (K0e) |
|------|--------------------|-----------------------|
| A | (8nn+6nnn)Fe | 330 |
| B | 8nnFe+6nnnAl | 300 |
| C | (5Fe+3Al)nn+6nnnFe | 261 |
| D | (4Fe+4Al)nn+6nnnFe | 230 |
| E | 8nnAl+6nnnFe | 0 |

Table 1. Magnetic Hf field values observed for different Fe sites in Fe-Al alloys (Ono 1962 and Huffman 1967).

| SITE | CONFIGURATION | HF FIELD (K0e) | REFERENCE |
|------|--------------------|----------------|----------------|
| A | (8nn+6nnn)Fe | 330 | |
| B | 8nnFe+6nnnAl | 300 | Ono (1962) |
| C | (5Fe+3Al)nn+6nnnFe | 261 | Huffman (1967) |
| D | (4Fe+4Al)nn+6nnnFe | 230 | Ono (1962) |
| E | 8nnAl+6nnnFe | 0 | |
| F | (7Fe+1Al)nn+6nnnFe | 306 | present work |
| G | (6Fe+2Al)nn+6nnnFe | 282 | present work |

Table 2. Magnetic Hf field values and the corresponding Fe configurations obtained in the present work and those found in the literature.

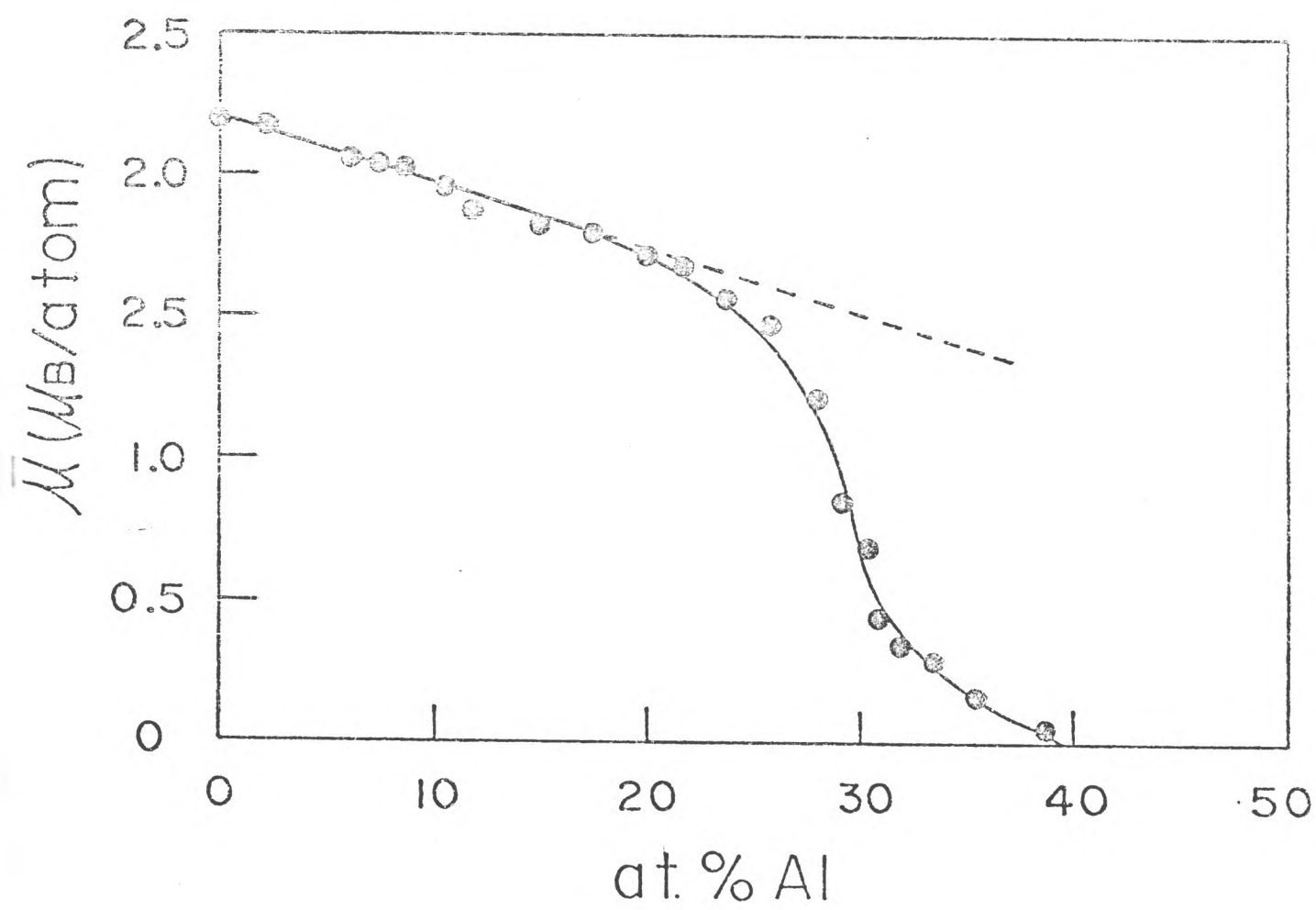


Figura 1

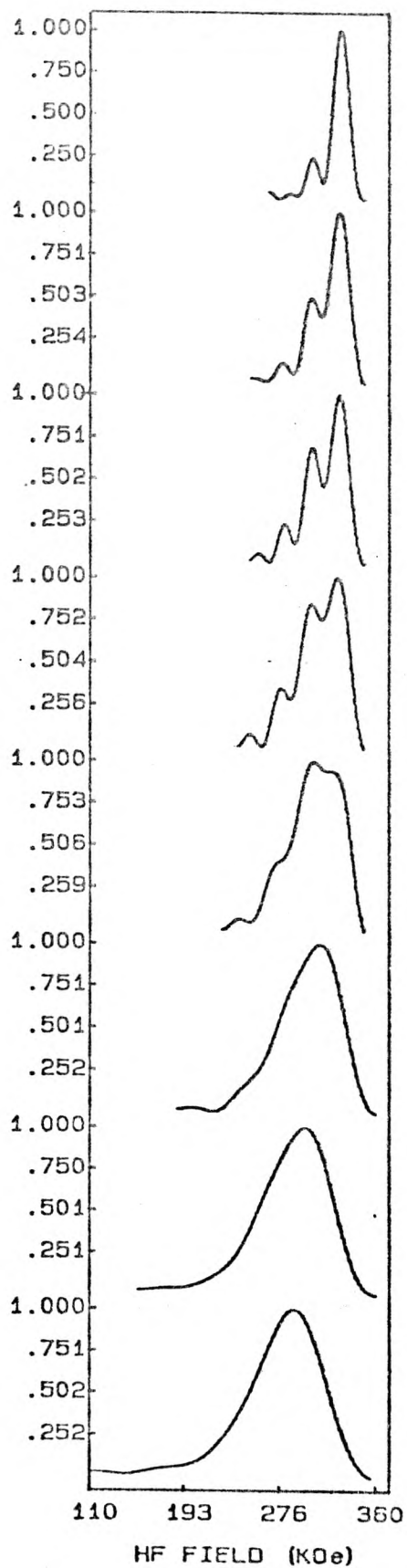
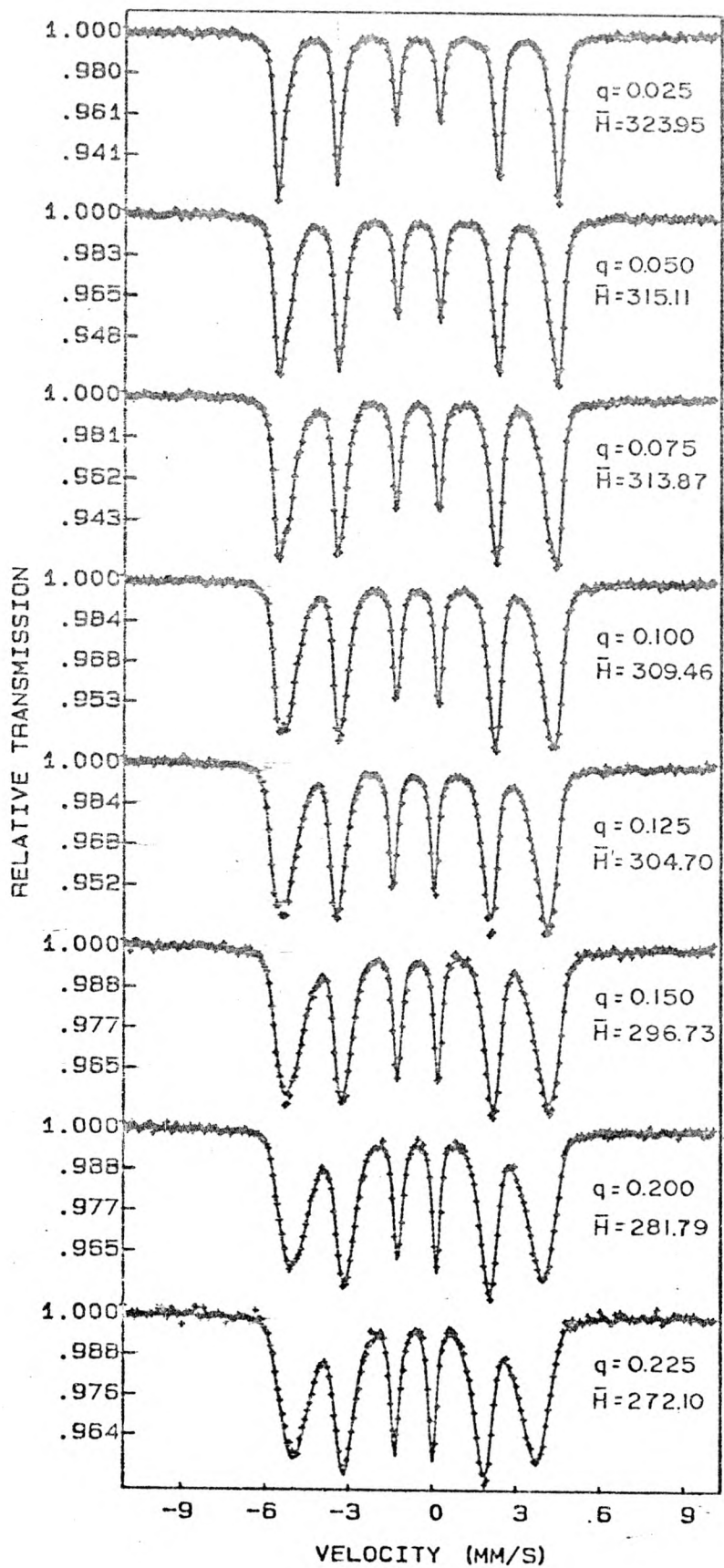


Figura 2

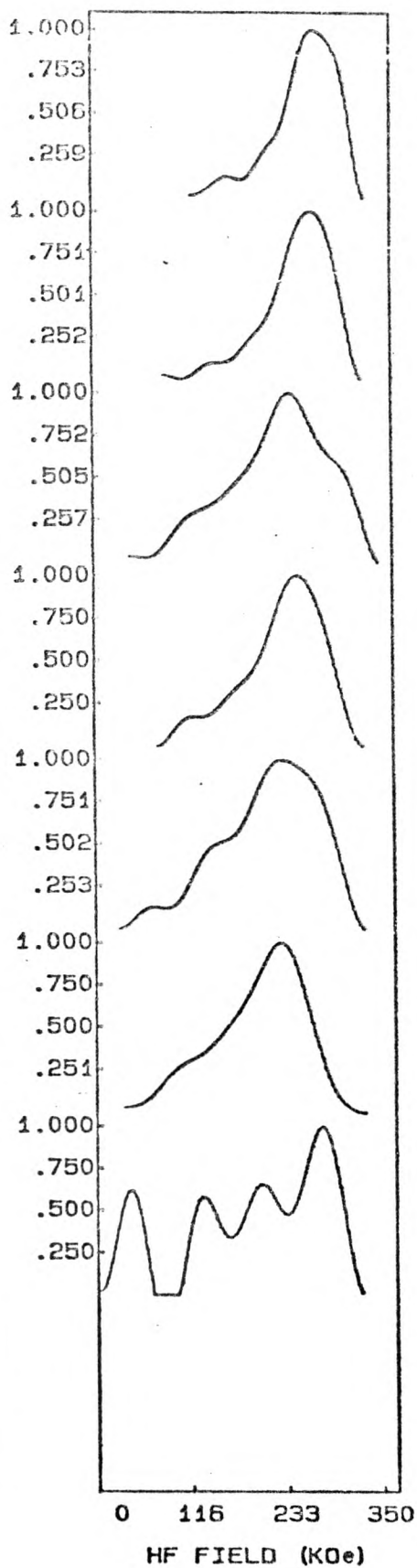
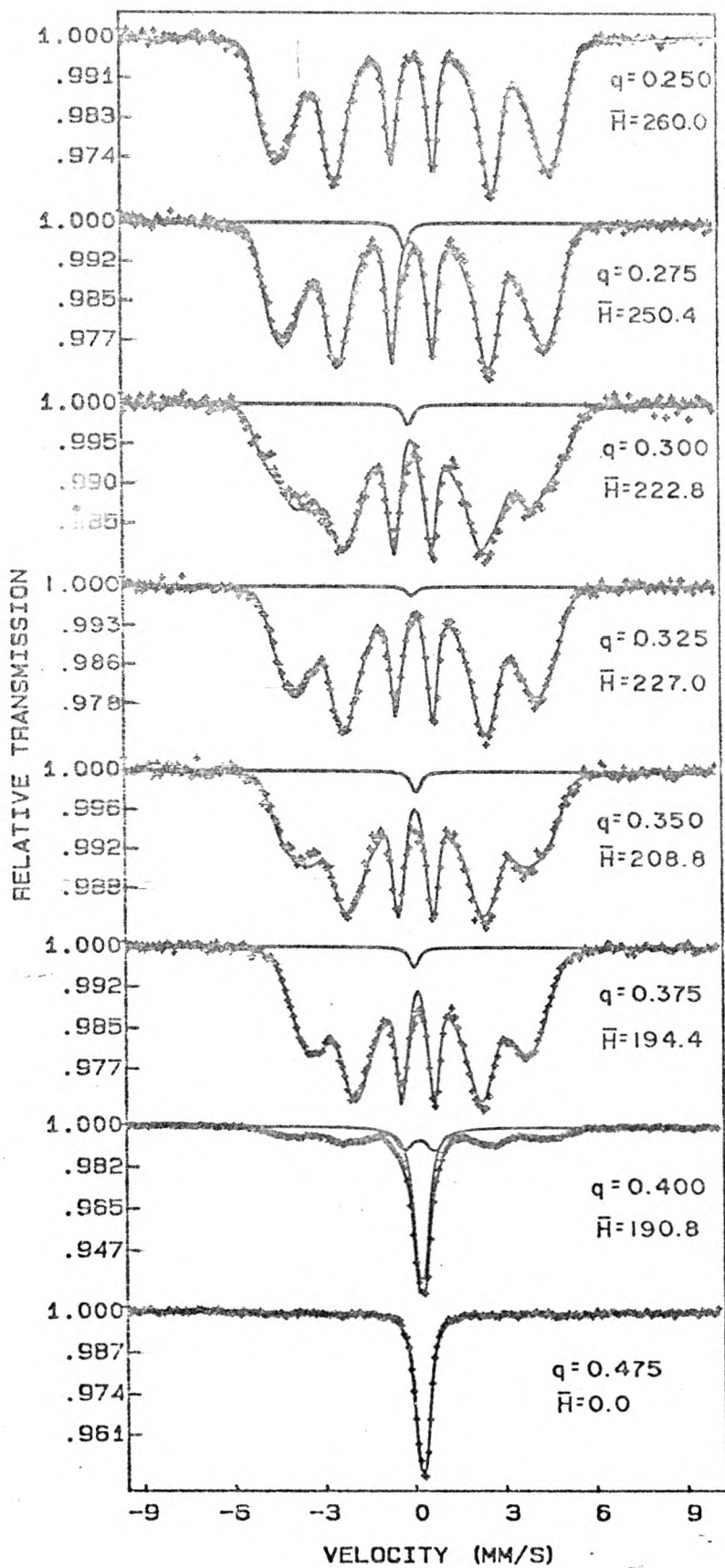


Figura 3

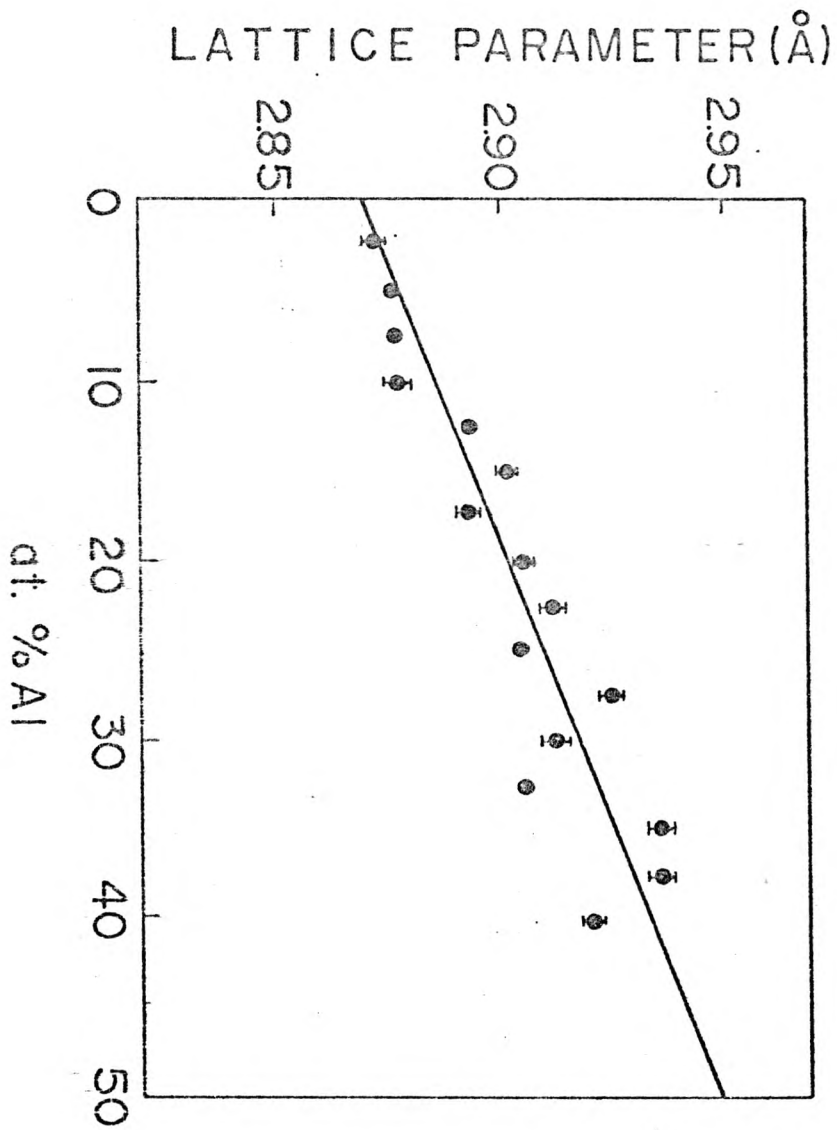


Figura 4

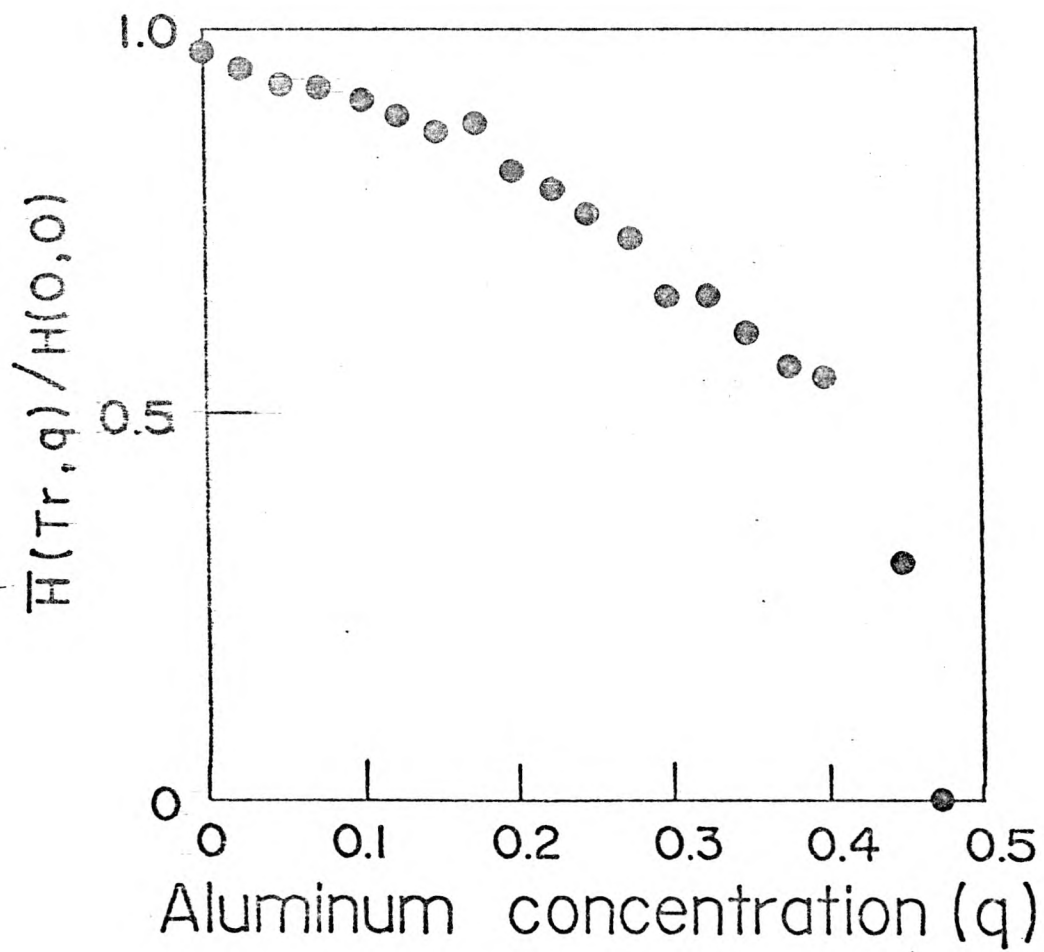
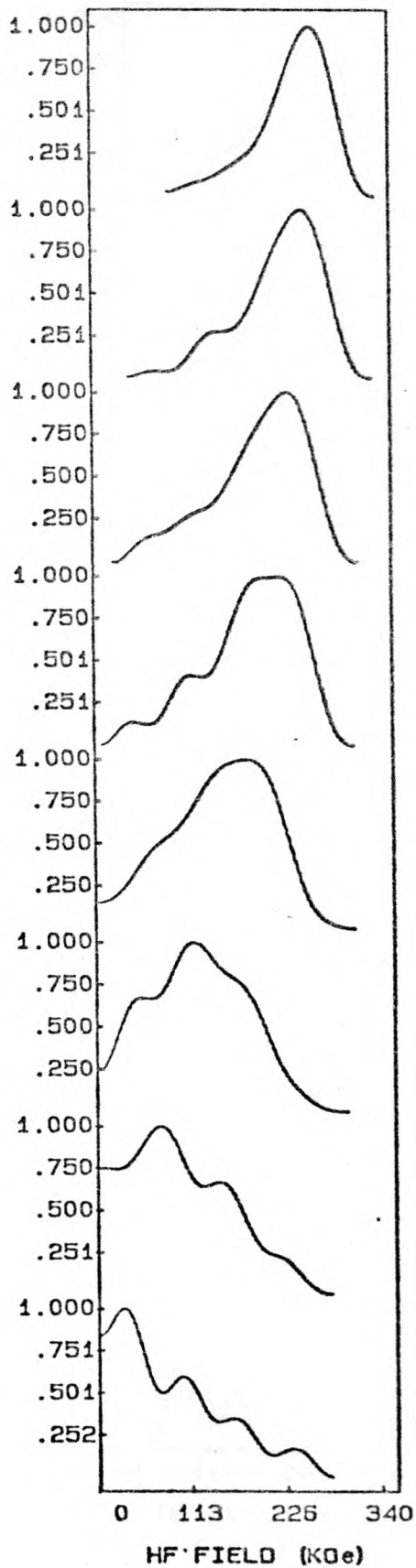
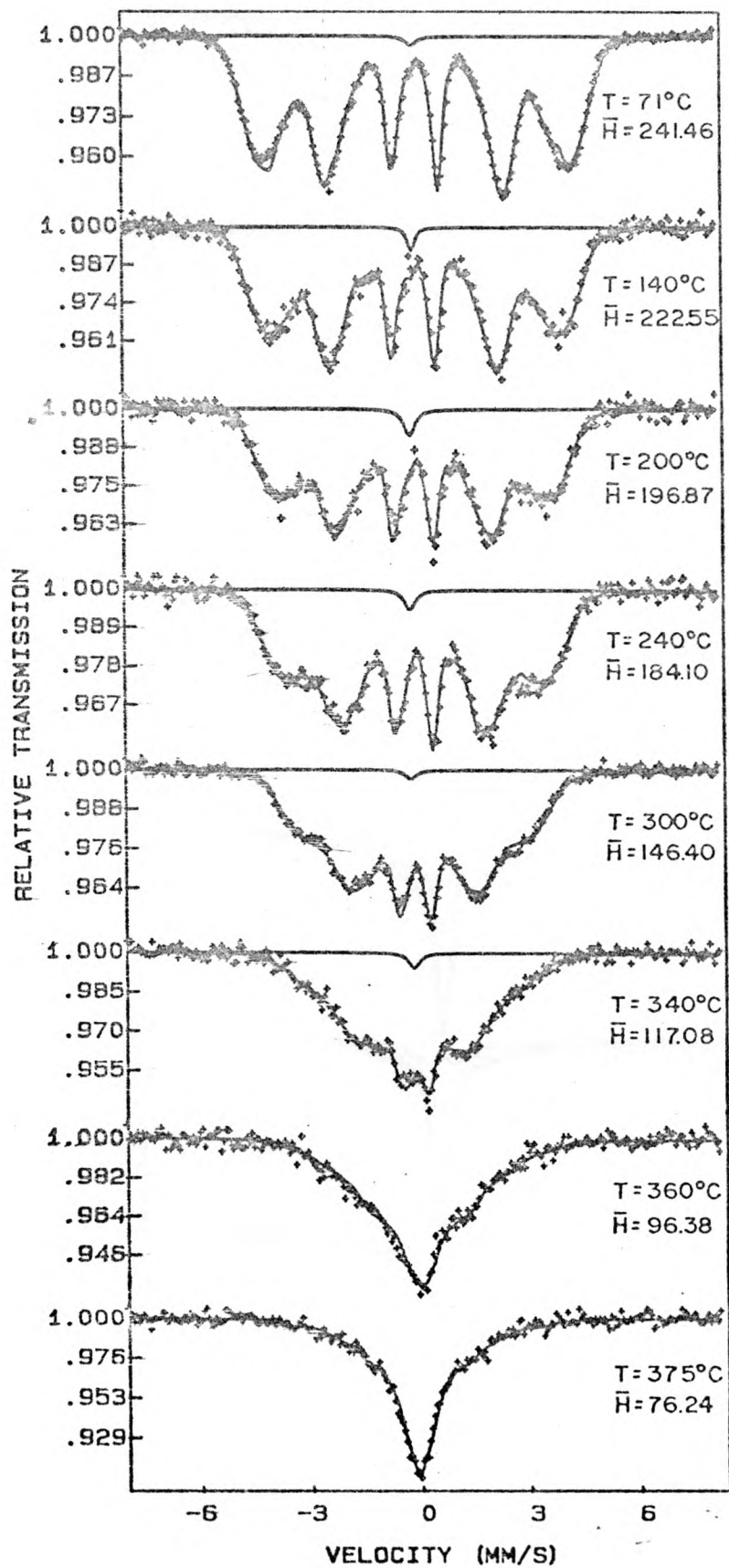
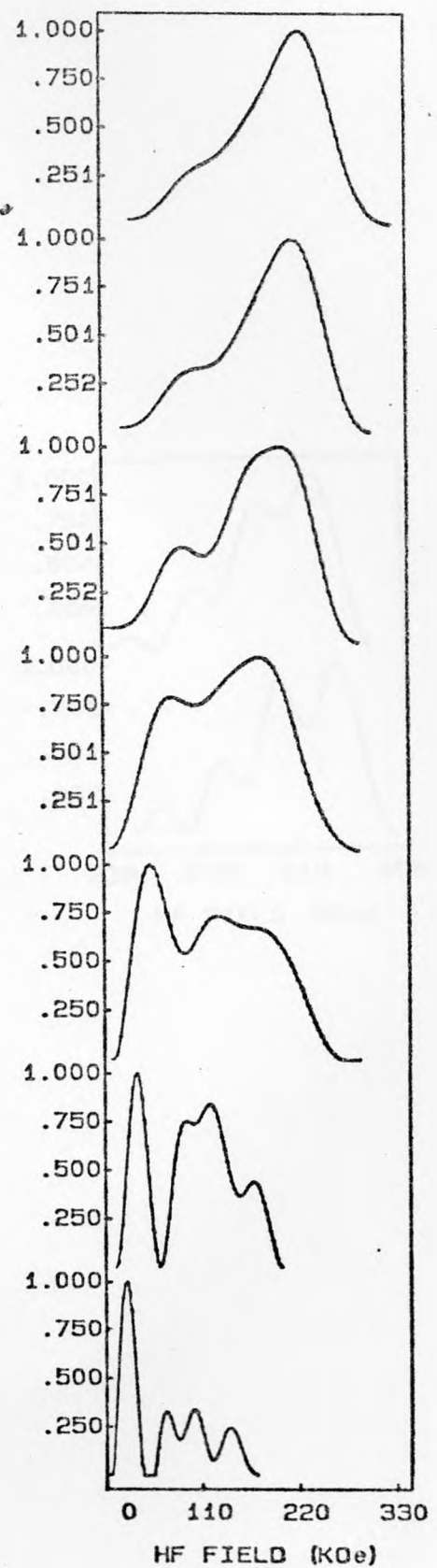
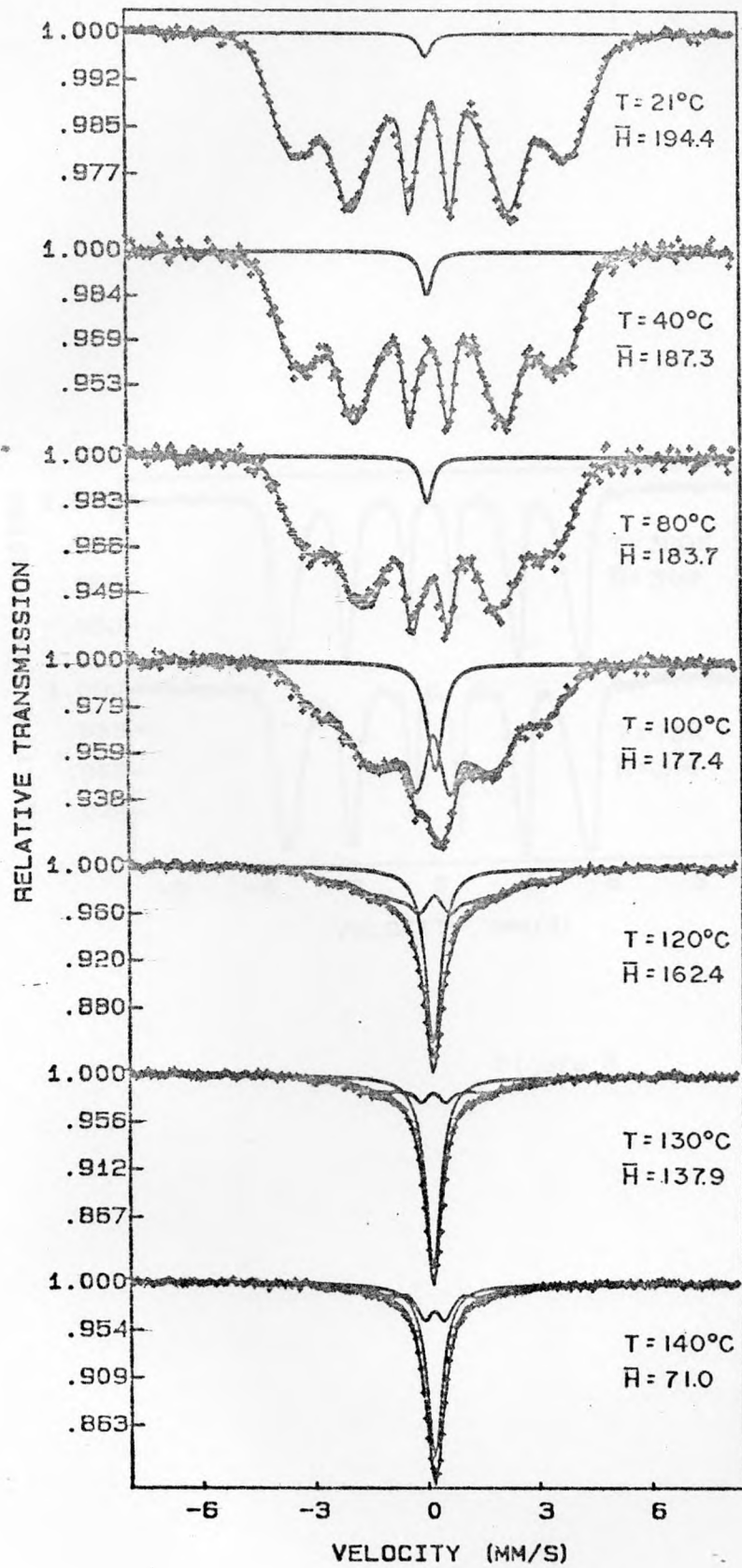


Figura 5





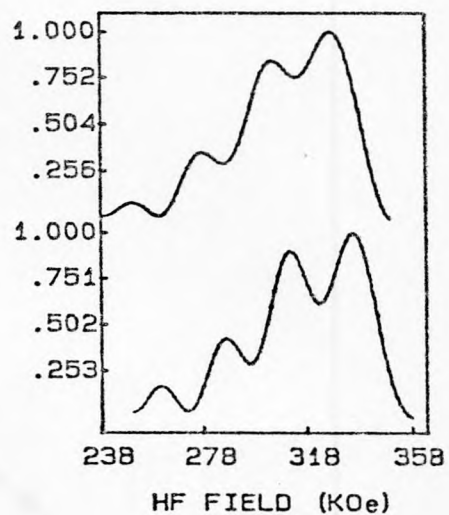
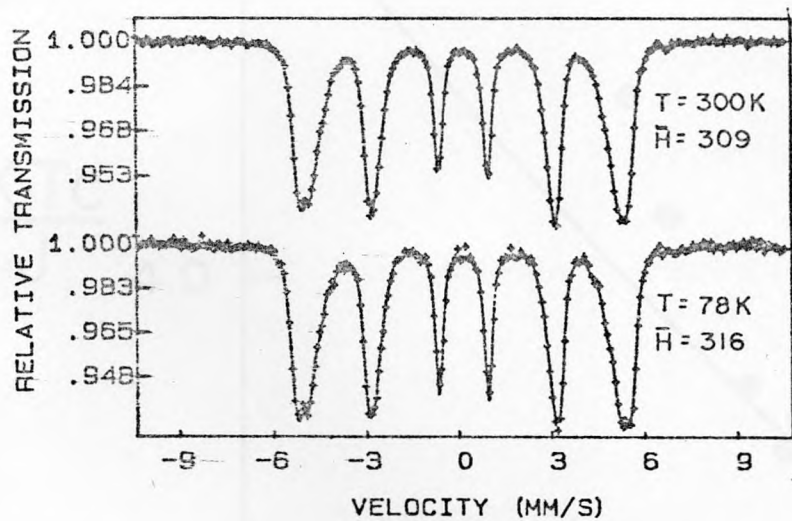


Figura 8

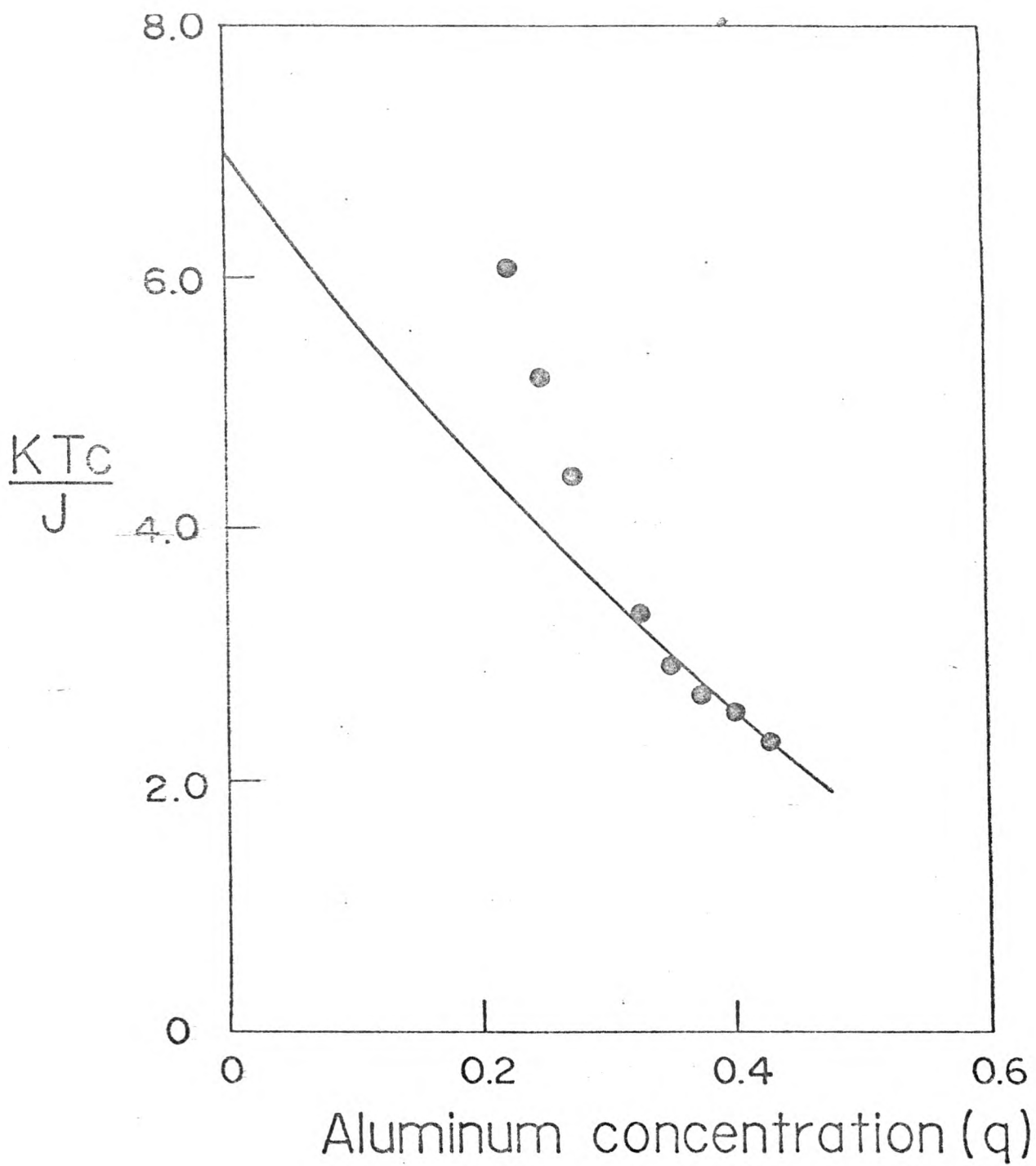


Figura 9

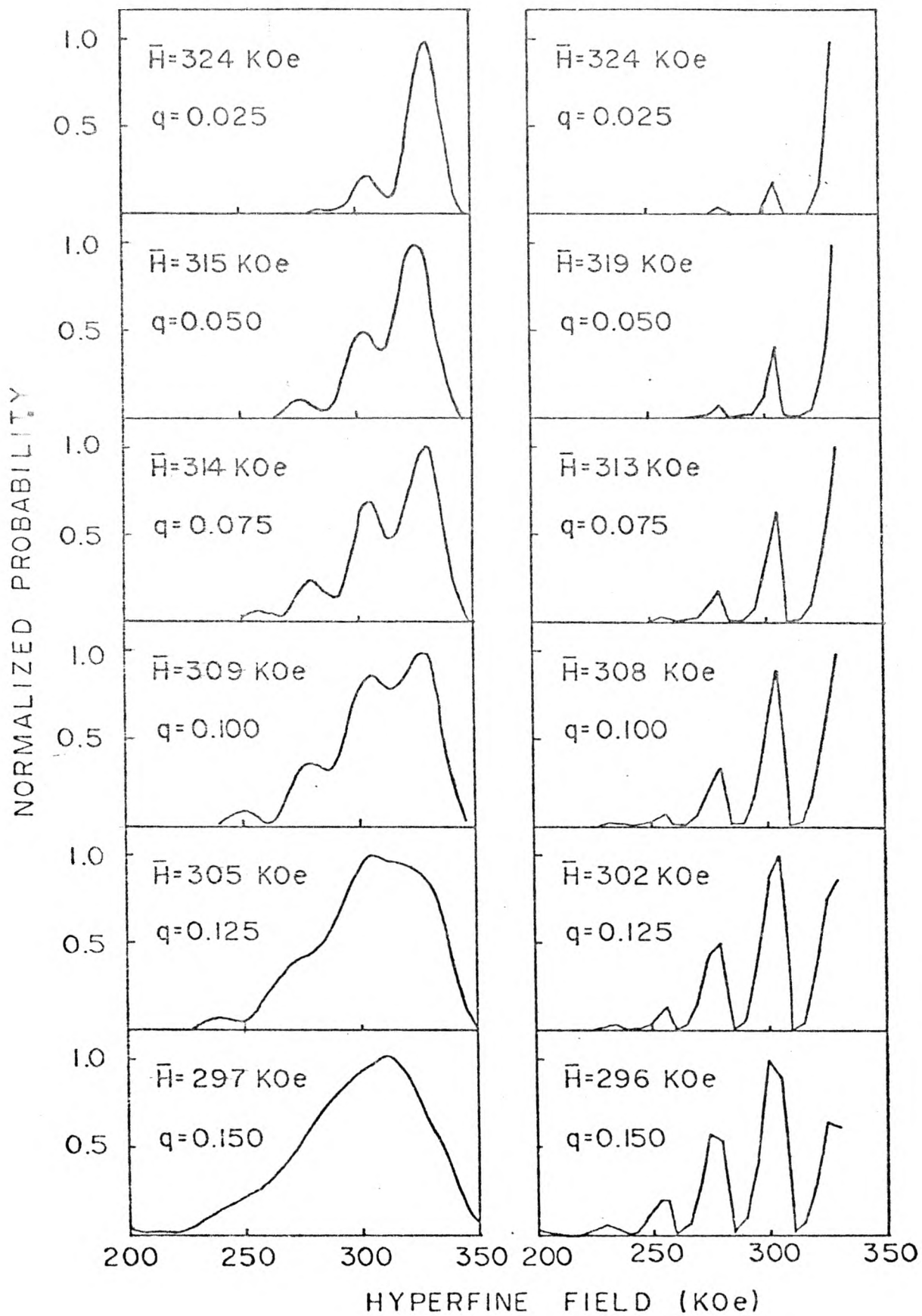


Figura 10

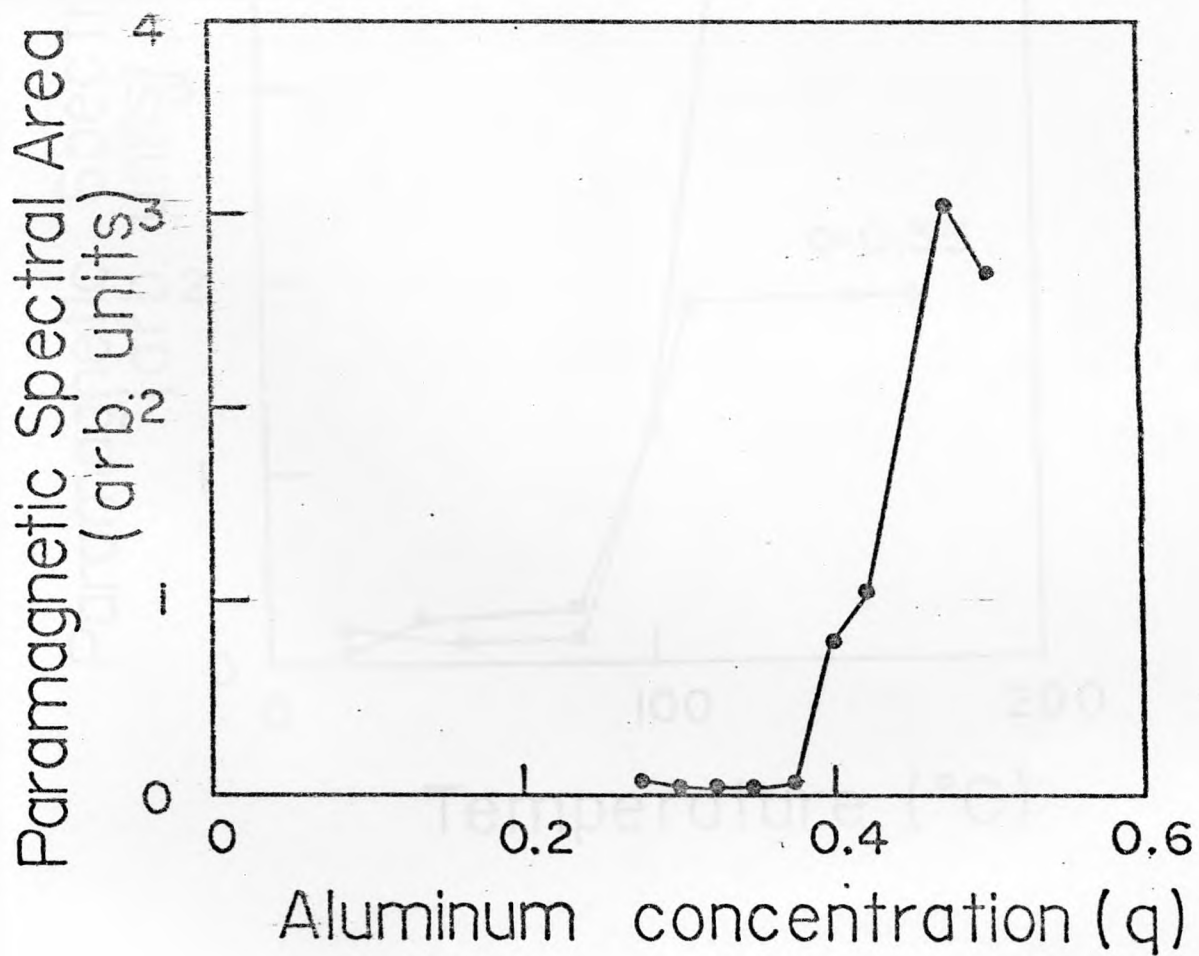


Figura 11

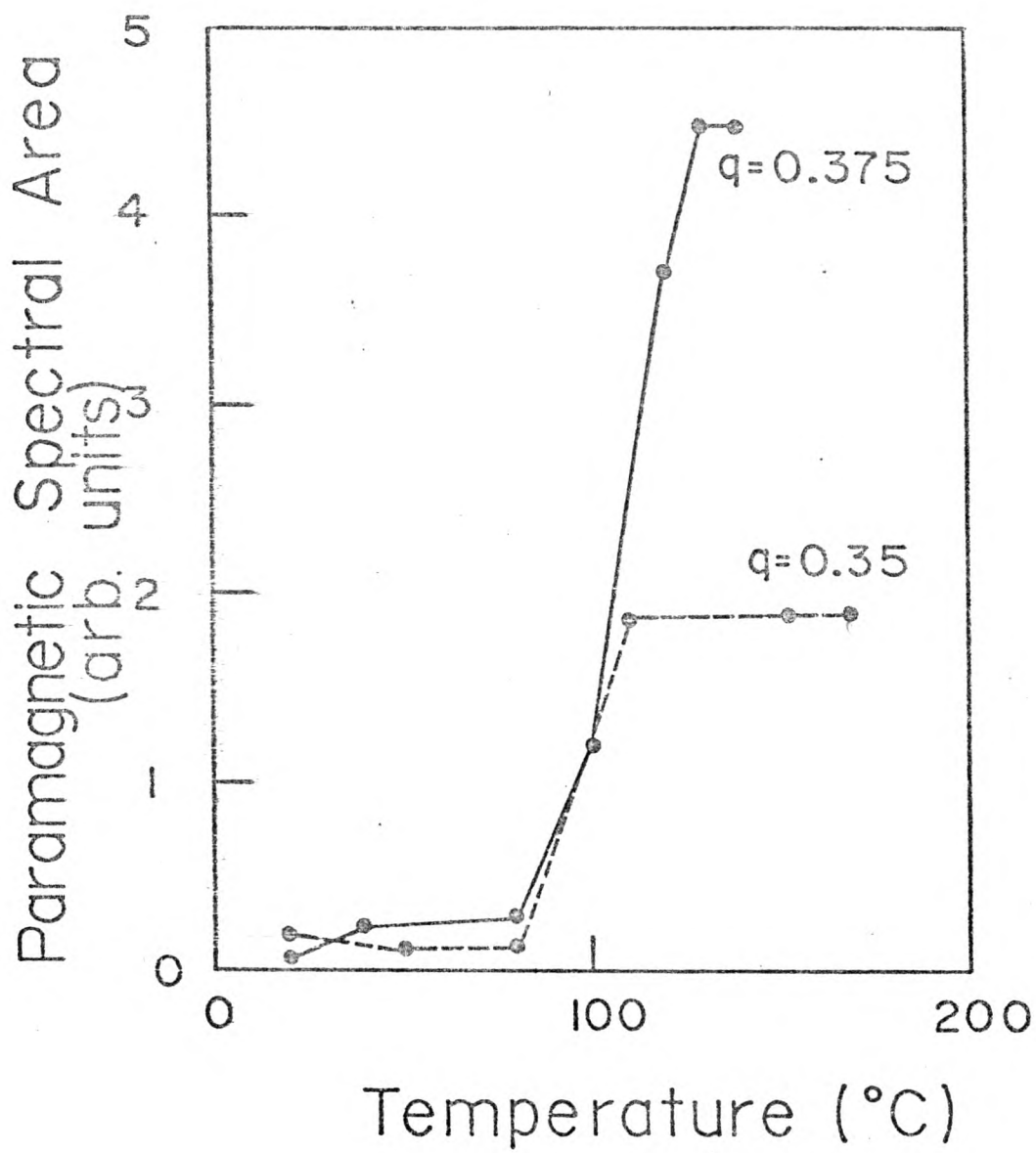


Figura 12

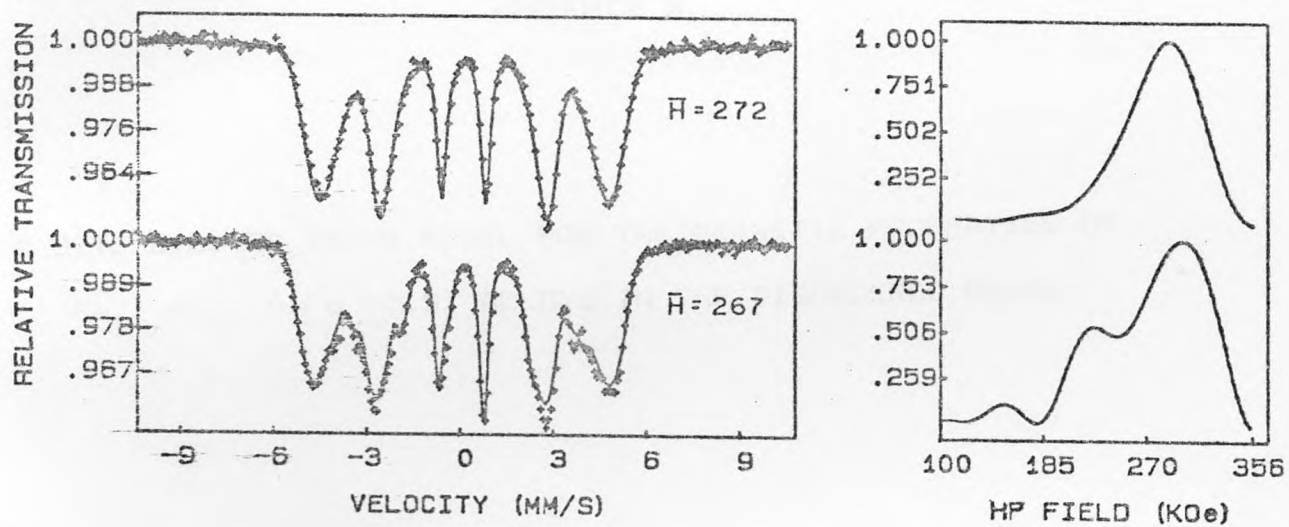


Figura 13

APPENDICE B

A SITE DILUTED ISING MODEL FOR THE MAGNETIC PROPERTIES OF
 $\text{Fe}_{1-q}\text{Al}_q$, $0 \leq q \leq 0.5$, ALLOYS IN THE DISORDERED PHASE

A SITE DILUTED ISING MODEL FOR THE MAGNETIC PROPERTIES OF

$\text{Fe}_{1-q}\text{Al}_q$, $0 \leq q \leq 0.5$, ALLOYS IN THE DISORDERED PHASE *

G. A. Pérez Alcazar, J. A. Plascak and E. Galvão da Silva
Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais,
C.P. 702, 30000 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

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

ABSTRACT

We present a theoretical study for the magnetic behaviour of disordered Fe-Al alloys on the basis of a simple site diluted Ising spin model. With the assumption that the exchange interaction J depends on the Al concentration q , we calculate the thermodynamical properties of the model through a variational method for the free energy based on the Bogoliubov's inequality. An acceptable fit to the experimental phase diagram for Al concentrations in the range $0 \leq q \leq 0.475$ is obtained. A relation between the reduced magnetic hyperfine field and the theoretical magnetization is proposed and a quite good agreement with the experimental results, at room temperature, is also achieved.

I-INTRODUCTION

The magnetic properties of Fe-Al alloys have been, experimentally, widely studied¹⁻⁴. These alloys, in the "ordered" phase, present an anomalous magnetic behaviour at an Al concentration $q \approx 0.3^1$. Some theoretical models have also been proposed in order to study the magnetic properties of Fe-Al ordered alloys. Sato and Arrott⁵ have obtained the magnetization by assuming a ferromagnetic exchange between nearest neighbour Fe atoms and an antiferromagnetic superexchange between two Fe atoms separated by an Al atom. This model, however, predicts an antiferromagnetic phase at sufficiently low temperatures which was not revealed by neutron scattering experiments⁶. Shukla and Wortis⁶ and Grest⁷ did their estimates assuming a spin glass state near the critical Al concentration. In this case, a quite good agreement with experimental data has been achieved.

More recently, an experimental study of Fe-Al alloys in the "disordered" phase have been reported for Al concentrations q in the range $0 \leq q \leq 0.5^8$. It has been showed⁸ that this system, at room temperature, undergoes a ferro- to paramagnetic phase transition at a critical Al concentration $q_c = 0.475$. It has also been noticed that the critical temperature of the ferro- to paramagnetic transition decreases as the Al concentration increases. Moreover, these alloys are all ferromagnetic and do not show the anomalous behaviour of the ordered ones.

In this work we report a possible interpretation for the experimental results of Perez Alcazar and Galvao da Silva⁹ on the basis of a simple diluted Ising spin model for the magnetic behaviour of Fe-Al alloys in the disordered phase.

II-MODEL SYSTEM

In order to obtain the thermodynamic properties of the Fe-Al disordered alloys we assume a quenched site diluted Ising model with only nearest neighbours (nn) interaction. The Hamiltonian for this model can be given by

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j, \quad (1)$$

where $J_{ij} > 0$ is the exchange parameter between neighboring spins and $\sigma_i = \pm 1$. For site dilution we have a probability distribution

$$P(\epsilon_i) = p \delta(\epsilon_i - 1) + (1-p) \delta(\epsilon_i - 0), \quad (2)$$

where p is the ferromagnetic site concentration and $J_{ij} = \epsilon_i \epsilon_j J$ with $\epsilon_i = 1$ or 0 , depending of the site i is occupied or not by a magnetic atom, respectively. The non-ferromagnetic site concentration is given by $q = 1-p$.

Some experimental evidences reinforce the choice of this model: 1) It was showed experimentally⁹ that the alloys are all ferromagnetic and the average magnetic hyperfine field gradually decreases with the increase of the Al concentration q . Also it does not show the anomalous behaviour of

behaviour of Fe-Al ordered alloys. In this way, we can assume only one type of exchange parameter, $J_{ij} \geq 0$ for that case. 2) The experimental results indicate that while the alloys are disordered the average Fe magnetic moment is constant. Moreover, theoretical calculations of Fe-Al clusters¹⁰ using the DVM method have shown that the local Fe magnetic moment presents a weaker dependence upon the number of nn Al atoms. Then, it seems to be reasonable to use a model with constant atomic spin. 3) Because the Al atom behaves like magnetic hole, the model must be site dilute. 4) Finally, we consider only nn interactions, mainly because the magnetic studies of amorphous alloys¹¹ show evidence that the exchange parameter between next nearest neighbours (nnn), J_2 , has a maximum value which is one order of magnitude smaller than that between nn, J_1 . The ferromagnetism of disordered crystalline alloys is similar to that of the amorphous ones. It was also showed⁹ that Al atoms substitute Fe atoms with higher probability in the first Fe neighbourhood. This was done by using a theoretical estimation of the probability to have different types of configurations for a complete disordered binary alloy and by associating to each arrangement one given magnetic field, by taking $J_1/J_2 = 5$. This model shows quite good agreement with the experimental results and allowed to propose the correct mechanism of substitution of Fe by Al. All these results favor strongly the choice of the Hamiltonian model (1) to describe the magnetic properties of disordered Fe-Al alloys.

III-APPROXIMATION FOR THE MODEL

The free energy of this system may be derived, approximately, via the variational technique based on Bogoliuvov's inequality¹²

$$\Phi(\gamma) = [F_0(\gamma)] \epsilon_i + [\langle H - H_0 \rangle_0] \epsilon_i \geq F, \quad (3)$$

where F is the exact free energy associated to the system defined by the Hamiltonian H , $F_0(\gamma)$ is the free energy of the trial Hamiltonian $H_0(\gamma)$ with γ standing for the variational parameters. In equation (3), $\langle \dots \rangle_0$ is the thermal average in the ensemble defined by H_0 and $[\dots]_{\epsilon_i}$ is the configurational average. Different choices of the trial Hamiltonian H lead to different approximations. In order to obtain results at least comparable to the constant-coupling approximation we will follow the procedure suggested by Ferreira et al¹³. In this case, the trial Hamiltonian H is given by

$$H_0 = - \sum_p [J_{ij} \sigma_i \sigma_j + \gamma_p (\sigma_i + \sigma_j)] - \sum_S \gamma_S \sigma_i, \quad (4)$$

where the first sum runs over n disconnected pairs of linked spins and the second sum runs over $N-2n$ free spins, N being the total number of spins. γ_S and γ_p are variational parameters (molecular fields) to be determined through the minimization of Φ and by imposing the condition that the magnetization is obtained either for a free spin or for a spin belonging to a linked pair.

The partition function for the trial Hamiltonian (4) can then be written as

$$Z_0 = Z_p^n Z_S^{N-2n}, \quad (5)$$

where

$$Z_S = 2 \cosh \beta \gamma_S; \quad Z_p = 2e^{\beta J_{ij}} \cosh \beta \gamma_p + 2e^{-2\beta J_{ij}}, \quad (6)$$

with $\beta = 1/kT$. The thermal average $\langle H - H_0(\gamma) \rangle_0$ can also be easily evaluated once there is no correlation between free spins and spins belonging to linked pairs in the trial Hamiltonian. After averaging over all the configurations we obtain

$$\begin{aligned} \phi(\gamma) = & -nkT \ln Z_p(\gamma_p) - 2nkT(1-p) \ln Z_S(\gamma_p) - (N-2n)kT \ln Z_S(\gamma_S) \\ & - pJNm^2/2 + pJnm^2 + 2\gamma_p nm + (N-2n)\gamma_S m, \end{aligned} \quad (7)$$

where the magnetization $m = [\langle \sigma_i \rangle] \epsilon_i$ is given by

$$m = \tanh \beta \gamma_S = (1-p) \tanh \beta \gamma_p + \frac{p \sinh 2\beta \gamma_p}{\cosh 2\beta \gamma_p + e^{-2\beta J}}. \quad (8)$$

Minimization of ϕ with respect to the variational parameters leads to

$$\gamma_S = z\gamma_p / (z-1), \quad (9)$$

where z is the coordination number of the lattice. We have used for the number of linked pairs of spins the value $n = Nz/2$, obtained from the matching of the first few terms of the high temperature series expansion for F and ϕ in the pure

Ising limit $p = 1$ (for further details see references 13 and 14). By assuming that $F = \min \Phi$, we have from equations (7)-(9) all the approximated thermodynamical properties of the model (1). For instance, close to the transition one has $m \approx 0$, $\gamma_s \approx 0$ and $\gamma_p \approx 0$. Then, from equations (8) and (9) we obtain the following equation for the critical temperature as a function of the concentration:

$$\beta_c J = \frac{1}{2} \ln \frac{(z-1)\rho + 1}{(z-1)\rho - 1}, \quad (10)$$

which is the same result as that obtained through the constant coupling approximation for the diluted Ising model.

IV-RESULTS AND DISCUSSION

As was showed by Pérez Alcazar and Galvão da Silva⁹, the increasing of the Al concentration q produces a linear increasing of the lattice parameter mainly due to the larger atomic size of the Al atoms. This larger distance between interacting spins reduces the exchange parameter. For amorphous alloys, Kaul¹¹ has used a dependence of the exchange parameter, J , with the distance between nearest neighbours, r , given by

$$J(r) = J_1 \exp(\alpha [(r/a_1) - 1]), \quad (11)$$

where J_1 is the maximum value of J (for $r=a_1$) and α is a constant. For Fe-Ni amorphous alloys rich in Ni the α values

are in the interval $-5.5 \leq \alpha \leq -3.3$.

In a first approximation, (11) can be written as

$$J(r) = J_1 [1 + \alpha(r-a_1)/a_1] . \quad (12)$$

By using the least square fitted expression for the lattice parameter r as a function of q° , we can write (12) as

$$J(q) = J_1 (1 + \alpha bq/a_1) \quad (13)$$

where $a_1 = 2.870 \text{ \AA}$ and $b = 0.154 \text{ \AA}$. So, in general, we can express the correlation between J and q simply by

$$J(q) = J_1 (1 - qJ_0/J_1) , \quad (14)$$

where J_0 and J_1 are parameters to be adjusted. We then assume the q dependence of the exchange interaction given by (14) in equations (7)-(10) of the last section in the same way as it was done in the study of compressible Ising systems¹⁵. In this case, the macroscopic magnetization given by (8) takes into account both effects: dilution and the variation of the exchange parameter J with the Al concentration.

In order to adjust the parameters J_0 and J_1 , we first notice that the critical temperature for the pure Fe ($q = 0$) is given by $T_c = 1040 \text{ K}$. From equation (10) we obtain $J_1 = 12.846 \text{ meV}$ which is in the range 10-50 meV for Fe, Co and Ni¹¹. In that case, $t_c = (\beta_c J)^{-1} = 6.96$ is comparable to the value $t_c = 6.35$ obtained from series expansions on a BCC lattice ($z = 8$)¹⁶. As the magnetization, at room temperature, vanishes at a critical Al concentration $q_c = 0.475^{\circ}$, we obtain from equation (8) $J_0/J_1 = 0.95$. This value implies

that $\alpha = -17.75$ which is larger than those obtained for amorphous Fe-Ni¹¹. This discrepancy is due to the larger size of Al atoms than that of the Ni atoms. In the present case, the exchange J for Fe-Al alloys decreases more rapidly than the exchange for Fe-Ni alloys. Fig. 1 shows the critical temperature as a function of q calculated from (10) (with the adjusted parameters above) together with the experimental results reported by Pérez Alcazar and Galvão da Silva⁹. Although a quite good agreement is achieved for $q > 0.3$, for $q < 0.3$ the experimental values increase more rapidly than the theoretical ones. However, as it was explained in ref. 9, the Mössbauer technique is not adequate for the measurement of large T_c because it takes a too long time to record a good spectrum. During this time there is an annealing of the sample which induces a phase decomposition with the final phase richer in iron. Then we can conclude that the T_c values given by (10) are in good agreement with the experimental data and that this is a good test for the model we have used.

It is interesting to notice that all the above results could be obtained without any assumption of the specific relation between the experimental Mössbauer magnetic hyperfine field \bar{H} and the theoretical magnetization m given by (8). However, for a further quantitative comparison of the present theoretical results with the experimental data of the hyperfine field, it is necessary to propose a suitable relation between \bar{H} and m . In order to do that, we first note that the theoretical magnetization m is a function of the nn

magnetic atoms (expressed by the dilution q) as well as a function of the distance among them (expressed by the variation of the exchange parameter with q). On the other hand, \bar{H} is essentially a local parameter which depends mainly on the effective number of magnetic nn as well as on the mean value of the local magnetic moment. In addition, as was shown by theoretical calculations of Fe-Al clusters using the DVM method¹⁰, the magnetic hyperfine field is not sensible to the expansion of the lattice. If we assume that the mean value of the local magnetic moment is proportional to the magnetization m , it is then reasonable to propose that

$$H \propto z n_{\text{eff}}^m, \quad (15)$$

where $z = 8$ and

$$n_{\text{eff}} = \left[\sum_{n=1}^z P(n,p)n \right] / z, \quad (16)$$

where $P(n,p)$ is the probability of finding n magnetic nn for a concentration p and $z n_{\text{eff}}$ gives the effective number of magnetic nn. The mean reduced magnetic field can then be expressed as

$$\bar{H}/\bar{H}(T=0, p=1) = n_{\text{eff}}^m, \quad (17)$$

where both sides of equation (17) are now dimensionless quantities.

Fig. 2 shows the reduced average magnetic Hf field as a function of the Al concentration obtained from the equation (17) at room temperature and using the values of J_0 and J_1 given above. It is also shown in that figure the experimental

data, obtained by Mössbauer spectroscopy, of the reduced average magnetic hyperfine field $\bar{H}/\bar{H}(T=0, p=1)$ where $\bar{H}(T=0, p=1) = 340 \text{ KDe}^\circ$. One clearly see that a quite good fit to the experimental data at room temperature has also been achieved in that case. This agreement certainly reinforces the assumption expressed by equations (15) and (17).

In conclusion, we can see that the present model, although simple, can give a satisfactory description of Fe-Al alloys in the disordered phase. Moreover, from the theoretical point of view, it is surprising that, with just two parameters (J_0 and J_1), the present model system can account for the main magnetic properties of these disordered alloys. We believe that the present discussion may also be extended to disordered or amorphous ferromagnetic binary alloys in which a non-magnetic atom substitute a magnetic one and dilutes the direct exchange of magnetic nearest neighbours.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to express their gratitude to Dr. F. C. de Sà Barreto for helpful reading the manuscript.

REFERENCES

- 1) A. Arrott and H. Sato, Phys. Rev. 114, 1420 (1959).
- 2) G. P. Huffman and R. M. Fisher, J. Appl. Phys. 38, 735 (1967).
- 3) I. Vincze, Phys. Stat. Sol (a) 7, K43 (1971).
- 4) M. Shiga and Y. Nakamura, J. of Phys. Soc. of Jap. 40, 1295 (1976).
- 5) H. Sato and A. Arrott, Phys. Rev. 114, 1427 (1959).
- 6) P. Shukla and M. Wortis, Phys. Rev. B. 21, 159 (1980).
- 7) G. S. Grest, Phys. Rev. B. 21, 165 (1980).
- 8) J. Pickart and R. Nathans, Phys. Rev. 123, 1163 (1961).
- 9) G. A. Pérez Alcazar and E. Galvão da Silva, to be published.
- 10) H. Chachan, E. Galvão da Silva, D. Guenzburger and D. E. Ellis, to be published.
- 11) S. N. Kaul, Phys. Rev. B 27, 5761 (1983).
- 12) H. Falk, Am. J. Phys. 38, 858 (1970).
- 13) L. G. Ferreira, S. R. Salinas and M. J. Oliveira, Phys. Stat. Sol (b). 83, 229 (1977).
- 14) J. A. Plascak, Phys. Stat. Sol. (b) 120, 215 (1983).
- 15) see, for example, S. R. Salinas, J. Phys. C7, 241 (1974).
- 16) C. Domb, "Phase Transition and Critical Phenomena", Vol.3 ed. C. Domb and M. S. Green, London Academic (1974).

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1. Critical temperature as a function of the Al concentration obtained from equation (10) and the parameters given in the text (full line). The data (dots) were taken from Ref. (9).

Fig. 2. Reduced magnetic hyperfine field as a function of Al concentration at room temperature obtained from the equation (17) and the parameters given in the text (full line). The data (dots) were taken from Ref. (9).

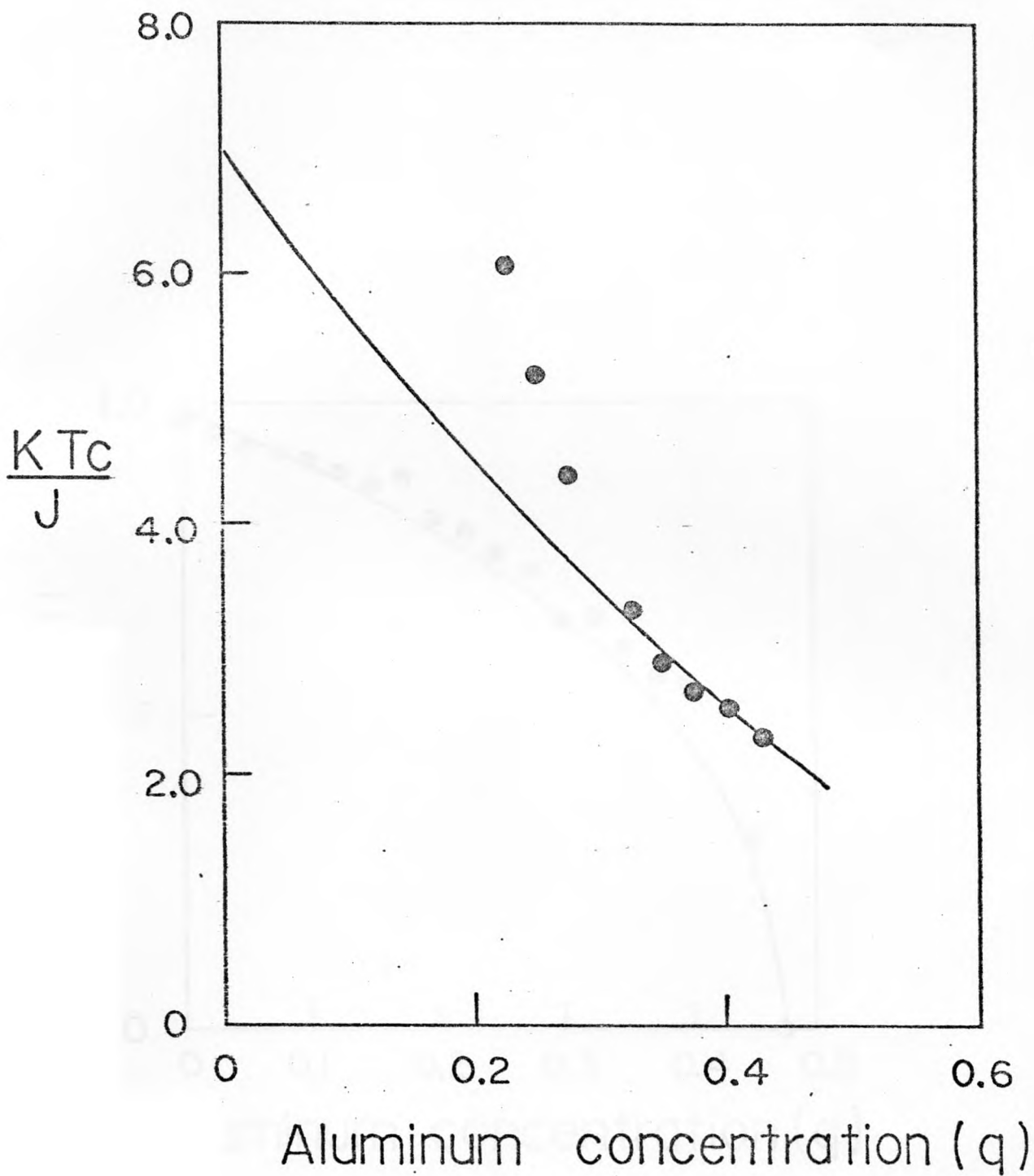


Figura 1

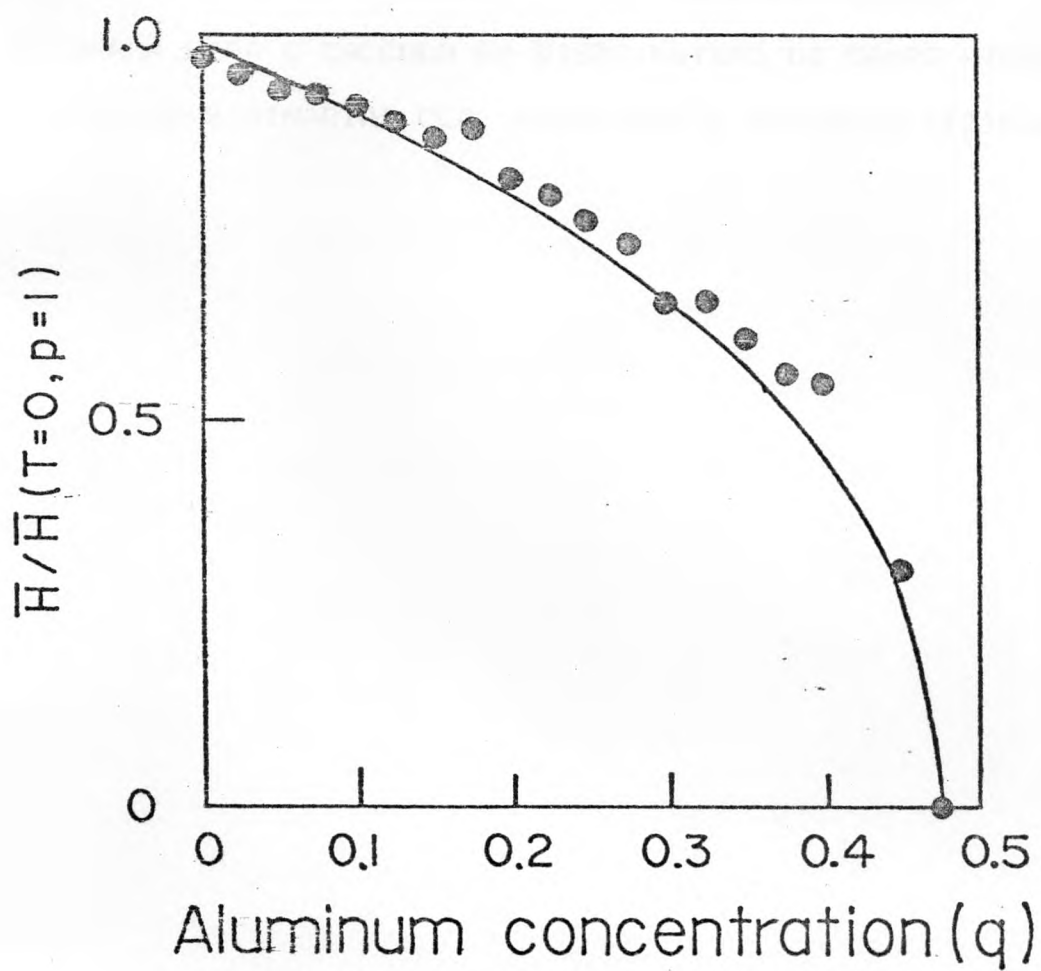


Figura 2

APENDICE C

PROGRAMA PARA O CALCULO DA DISTRIBUIÇÃO DE CAMPO HIPERFINO
EM LIGAS BINARIAS CCC. PRIMEIROS E SEGUNDOS VIZINHOS

```

REAL NF, Q
DIMENSION P(150), H(150), PI(150), D(110), NF(9), XNAME(30), SYMBOL(3)
DOUBLE PRECISION P, FBI, HA, PI
DATA SYMBOL/'-','*','/'

```

```

*****
PROGRAMA PARA O CALCULO DA DISTRIBUCAO DE CAMPO EM LIGAS *
BINARIAS BCC. PRIMEIROS E SEGUNDOS VIZINHOS.          *
*****

```

```

1  WRITE(5,20)
20  FORMAT(2X,'ENTRE COM O NOME XNAME(30A1)=')
    READ(5,21) XNAME
21  FORMAT(30A1)
    WRITE(5,22)
22  FORMAT(2X,'ENTRE COM O CONTEUDO DE SOLUTO Q(F6.3)=')
    READ(5,3) Q
    3  FORMAT(F6.3)
    WRITE(5,11)
11  FORMAT(2X,'ENTRE COM A CONSTANTE DKC(F6.3)=')
    READ(5,15) DKC
15  FORMAT(F6.3)
    WRITE(2,4) XNAME,Q
    4  FORMAT(/,2X,'NOME=',30A1,2X,'CONTEUDO DE SOLUTO=',F6.3)
    WRITE(5,17)
17  FORMAT(2X,'ENTRE COM O INTERVALO DE CAMPO DH(F6.3)=')
    READ(5,18) DH
18  FORMAT(F6.3)
    WRITE(2,90) DKC,DH
90  FORMAT(2X,'VALOR DA CONSTANTE DKC=',F6.3,'INTERVALO DE CAMPO DH='
1, F6.3)
    WRITE(5,91)
91  FORMAT(2X,'ENTRE COM A REDUCAO DO CAMPO DH1(F7.3)=')
    READ(5,92) DH1
92  FORMAT(F7.3)
    WRITE(5,93)
93  FORMAT(2X,'ENTRE COM A REDUCAO DO CAMPO DH2(F7.3)=')
    READ(5,94) DH2
94  FORMAT(F7.3)
    WRITE(2,96) DH1,DH2
96  FORMAT(2X,'REDUCAO NA PRIMEIRA=',F7.3,' REDUCAO NA SEG.='
    ,F7.3)
    H0=330.
    NF(1)=1.
    NF(2)=2.
    NF(3)=6.
    NF(4)=24.
    NF(5)=120.
    NF(6)=720.
    NF(7)=5040.
    NF(8)=40320.
    DO 2 I=1,150
    P(I)=0.0
    H(I)=0.0
2  PI(I)=0.0

```

```

*****
CALCULO DOS CAMPOS E SUAS RESPECTIVAS PROBABILIDADES *
*****

```

```

K=0
DO 8 J=1,9
J1=J-1
NL=J1
N2=J
N1=8-J1
DO 8 I=1,7
I1=I-1
ML=I1
M2=I
M1=6-I1
K=K+1
H(K)=(H0-J1*DH1-I1*DH2)*(1-DKC*Q)
IF(J.GE.2) N2=J1
IF(I.GE.2) M2=I1
IF(M1.EQ.0) M1=1
IF(N1.EQ.0) N1=1
8 P(K)=NF(8)*NF(6)*(Q**(NL+ML))*((1-Q)**(14-NL-ML))/(NF(M2)*NF(N2)*
1NF(M1)*NF(N1))
HA=0.0
DO 16 N=1,K
16 HA=HA+P(N)*H(N)
*****
ORDENA OS CAMPOS EM ORDEM DECRESCENTE E SOMA AS PROBABILIDADES *
PARA UM MESMO CAMPO. *
*****
I=1
DO 19 J=2,K
K1=J
23 IF(H(K1).GE.H(I)) GO TO 24
H2=H(I)
H(I)=H(K1)
H(K1)=H2
P2=P(I)
P(I)=P(K1)
P(K1)=P2
K1=I
I=I-1
IF(I.LT.1) GO TO 24
GO TO 23
24 I=J
19 CONTINUE
*****
SOMA TODAS AS PROBABILIDADES NO INTERVALO DEFINIDO POR DH *
*****
I=1
J=1
HL=H(I)
26 IF(I.GT.K) GO TO 27
HL=HL+DH
28 IF(H(I).GE.HL.OR.I.GT.K) GO TO 29
PI(J)=PI(J)+P(I)
I=I+1
GO TO 28
29 J=J+1

```



```

GO TO 26
27 J=J-1
   J1=J-1
   DO 30 N=1,J1
   N1=N+1
30 H(N1)=H(N)+DH
   PBI=PI(1)
   DO 31 N=1,J
   IF(PI(N).GT.PBI) PBI=PI(N)
31 CONTINUE
   DO 32 N=1,J
32 PI(N)=PI(N)/PBI
   WRITE(2,40)
40 FORMAT(/,1X,'DISTRIBUCAO DE CAMPO HIPERFINO',/)
   WRITE(2,41)
41 FORMAT(2X,'H(I)',8X,'P(I)',/)
   DO 42 I=1,J
   DO 43 IK=1,90
43 D(IK)=SYMBOL(3)
   D(30)=SYMBOL(1)
   IX1=30.+PI(I)*60.
   DO 46 N=30,IX1
46 D(N)=SYMBOL(2)
   WRITE(2,44) H(I),PI(I),(D(II),II=1,90)
44 FORMAT(1X,F7.3,2X,E12.5,1X,90A1)
42 CONTINUE
   WRITE(2,45) HA
45 FORMAT(/,1X,'CAMPO HIPERFINO MEDIO=',F6.2)
   WRITE(5,13)
13 FORMAT(2X,'DESELHA CONTINUAR?;SIM=1,NAO=0:='')
   READ(5,14) NC
14 FORMAT(I3)
   IF(NC.EQ.1) GO TO 1
100 STOP
END

```