

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DAS INTERAÇÕES HIPERFINAS NOS  
COMPOSTOS  $\text{HfFe}_{2-x}\text{Si}_x$  POR EFEITO MÖSSBAUER\*

João Edgar Schmidt

Dissertação realizada sob a orientação  
do Dr. P. James Viccaro, apresentada ao  
Instituto de Física da UFRGS em comple-  
mentação aos requisitos para a obtenção  
do título de Mestre em Ciências.

\* Trabalho parcialmente financiado pela Coordenação do Aperfei-  
çoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Banco Nacional de  
Desenvolvimento Econômico (BNDE), Conselho Nacional de Desenvol-  
vimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à  
Pesquisa do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre

1975

FT 72.80. (Pesq.)  
FT 76.80.

527. (043)  
S.349

## AGRADEÇO

Ao Dr. P. James Viccaro, pela orientação e incentivo durante a execução deste trabalho.

Ao Dr. Flavio P. Livi, pelas amostras gentilmente cedidas e pelas discussões e sugestões sobre o assunto.

Ao Dr. Paul A. Flinn, pelas proveitosas discussões.

Ao colega Heinrich Höhn, pelo auxílio prestado para o excelente funcionamento do Criostato de Hélio Líquido.

À Luisa Zafaneli, pela paciência e eficiência com que datilografou este trabalho.

A meus pais

Juan Jorge e Elinor

## RESUMO

O campo hiperfino e o gradiente de campo elétrico (GCE) foram obtidos experimentalmente, no intervalo de temperatura de  $4,2^{\circ}\text{K}$  até  $700^{\circ}\text{K}$ , através da técnica do efeito Mössbauer no  $\text{Fe}^{57}$ , para o composto intermetálico  $\text{HfFe}_2$  tipo fase de Laves e para os compostos "pseudo binários"  $\text{HfFe}_{2-x}\text{Si}_x$  com  $x=0,05;0,1;0,3$ . Nos compostos com silício, as diferenças que os seus espectros apresentam quando comparados com os do  $\text{HfFe}_2$ , são explicadas em termos das perturbações que o silício produz nas distribuições eletrônicas de carga e de spin. Através de uma análise detalhada dos espectros, chega-se a conclusão de que a estabilização da fase cúbica do  $\text{HfFe}_2$  pela adição de silício, tem origem na redução da densidade eletrônica média através de efeitos de blindagem do silício no composto. Os campos magnéticos hiperfinos obtidos para o composto  $\text{HfFe}_2$  foram  $179 \pm 2$  KOe e  $173 \pm 3$  KOe para os dois sítios magneticamente não equivalentes na estrutura C15, a  $300^{\circ}\text{K}$ . Para o composto com  $x=0,1$ , que apresentou o melhor espectro, se obteve tres campos hiperfinos:  $218 \pm 3$  KOe,  $205 \pm 3$  KOe e  $175 \pm 3$  KOe, a  $4,2^{\circ}\text{K}$ . O campo mais baixo associa-se a átomos de ferro que tem silício como vizinho mais próximo. As interações quadripolares medidas acima da temperatura Curie para o  $\text{HfFe}_2$  e para o composto com  $x=0,1$ , são respectivamente de  $-0,32 \pm 0,01$  mm/seg e  $-0,39 \pm 0,01$  mm/seg. O aumento do GCE, indicado por estes resultados, é discutido em termos de um acrescimo relativo da densidade de estados eletrônicos, devido ao abaixamento do nível de Fermi produzido pelo silício.

## ABSTRACT

Hyperfine fields and the electric field gradient (EFG) were experimentally obtained, in temperature interval of 4.2 K to 700 K for the Laves phase intermetallic compound  $\text{HfFe}_2$  and for the "pseudo" <sup>binary</sup> ternary compounds  $\text{HfFe}_{2-x}\text{Si}_x$  with  $x = 0.05; 0.1; 0.3$  using  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer effect spectroscopy. For the compounds with silicon, the differences that their spectra show when compared with those of  $\text{HfFe}_2$ , are interpreted in terms of the perturbations that silicon produce in the electronic distributions of charge and spin of  $\text{HfFe}_2$ . Through the detailed analysis of the spectra, we arrive at the conclusion that the stabilization of the cubic phase of  $\text{HfFe}_2$  (usually unstable) by silicon, originates in the reduction of the mean electronic density through screening effects of silicon in the compound. The magnetic hyperfine fields obtained at 300 K for the compound  $\text{HfFe}_2$  were  $179 \pm 2$  kOe and  $173 \pm 3$  kOe for the two magnetically non-equivalent sites in the Cl5 structure. For the compound with  $x = 0.1$ , three hyperfine fields were measured at 4.2 K:  $218 \pm 3$  kOe,  $205 \pm 3$  kOe and  $175 \pm 3$  kOe. The smallest field is associated to iron atoms that have silicon as a first nearest neighbor. The quadrupole interaction measured above the Curie temperature was  $-0.32 \pm 0.01$  mm/sec for  $\text{HfFe}_2$  increasing to  $-0.39 \pm 0.01$  mm/sec for the compound with  $x = 0.1$ . The increase in the EFG indicated by these results is discussed in terms of a relative increase of the density of electronic states due to a lowering of the Fermi level induced by the addition of silicon.

# Í N D I C E

I - INTRODUÇÃO	1
II - CONSIDERAÇÕES GERAIS	
II.1 O Efeito MÖssbauer	4
II.2 Interações Hiperfinas em Metais e Ligas	13
II.3 Intermetálicos Tipo Fases de Laves e Propriedades do $\text{HfFe}_2$	20
III - ASPECTOS EXPERIMENTAIS	26
IV - RESULTADOS	31
IV.1 Medidas em $\text{HfFe}_2$	32
IV.2 Compostos $\text{HfFe}_{2-x}\text{Si}_x$	37
IV.3 Medidas Acima da Temperatura Curie	43
V - DISCUSSÃO	46
VI - CONCLUSÕES	59
APÊNDICE	61
REFERÊNCIAS	65

## I - INTRODUÇÃO

O composto intermetálico tipo fase de Laves  $\text{HfFe}_2$  normalmente se apresenta em uma fase cúbica tipo  $\text{MgCu}_2$  (C15). No entanto, esta fase é extremamente instável, formando-se muito facilmente segregações das fases hexagonais tipo  $\text{MgNi}_2$  (C36) ou  $\text{MgZn}_2$  (C16). Com o objetivo de estabilizar a fase cúbica do  $\text{HfFe}_2$ , Livi (1974) elaborou uma série de compostos, nos quais substituiu, estequiometricamente, uma dada percentagem dos átomos de ferro por silício. Ele ainda constatou a estabilização da fase, através de medidas de raios-X e magnetometria, e chegou à conclusão de que ela se devia a uma diminuição da densidade eletrônica no  $\text{HfFe}_2$ .

A partir dos estudos realizados por Livi, nestes compostos, utilizando a técnica de correlação angular perturbada no sítio do Háfênio, surgiu a idéia de se proceder uma investigação do comportamento dos parâmetros hiperfinos no sítio do ferro em função da concentração de silício. A técnica mais apropriada para este tipo de estudo é a do efeito Mössbauer (absorção ressonante nuclear), uma vez que o isótopo  $\text{Fe}^{57}$  possui um núcleo ideal para que tal efeito ocorra.

Com este propósito, foi realizado o presente estudo, utilizando a técnica do efeito Mössbauer, pois a inclusão do silício no  $\text{HfFe}_2$  se reflete nas interações hiperfinas.

A presente dissertação tem como objetivo relatar as experiências realizadas, os parâmetros hiperfinos obtidos e as conclusões extraídas das análises destes espectros.

No Capítulo II, item II.1, apresentamos um breve relato do que vem a ser o efeito Mössbauer e como os parâmetros hiperfinos são conectados com ele. No item II.2 realizamos uma descrição das origens dos campos hiperfinos e gradientes de campos elétricos em metais e ligas. O item II.3 é dedicado a uma introdução aos compostos intermetálicos tipo fases de Laves  $AB_2$  e também a uma descrição da dependência das estruturas nas concentrações eletrônicas.

No Capítulo III descrevemos os aspectos experimentais envolvidos durante o desenvolvimento da pesquisa.

O Capítulo IV é dedicado aos espectros e resultados obtidos. No item IV.1 apresentamos as medidas no composto  $HfFe_2$  e a descrição do modelo construído para a reprodução dos dados experimentais. No item IV.2 são apresentados os dados experimentais dos compostos que contêm silício, ou seja,  $HfFe_{2-x}Si_x$  onde  $x = 0,05; 0,1; 0,3$ . Neste item também é apresentado o modelo desenvolvido para a simulação do espectro do composto com 5% de Si ( $x = 0,1$ ).

Os dados e parâmetros obtidos dos espectros acima da temperatura Curie estão transcritos no item IV.3.

No Capítulo V discutimos os parâmetros e informações obtidas dos diversos espectros. Os parâmetros hiperfinos obtidos para os compostos com silício são comparados com os do  $HfFe_2$  e, através desta comparação, chega-se a algumas conclusões com relação às distribuições de carga e de spin eletrônicos.

No Capítulo VI estão relatadas as conclusões a que chegamos a partir destas análises.



No apêndice desenvolvemos o hamiltoniano total para a interação hiperfina quadripolar mais a interação hiperfina magnética quando as duas não são colineares.

## II - CONSIDERAÇÕES GERAIS

### II.1 - Efeito Mössbauer

Desde 1929 Kuhn havia predito que a absorção ressonante de raios gama deveria ter o mesmo comportamento que a ressonância fluorescente ótica, que nada mais é que um fenômeno em que a radiação incidente e a re-emitida têm a mesma energia. Ou seja, que os raios gama emitidos por decaimento entre níveis nucleares de um dado núcleo deveria ser absorvida por um material contendo núcleos do mesmo tipo que os da fonte.

Apesar da teoria ser fundamentalmente correta, faltava comprovar experimentalmente a existência desta absorção ressonante nuclear. Durante anos as várias tentativas para tal comprovação ficaram barradas nos seguintes problemas:

a) recuo dos núcleos nos quais eram feitas as experiências;

b) alargamento das larguras de linha naturais devido ao movimento térmico dos núcleos.

Estes dois problemas se apresentam diferentemente para o núcleo e para o átomo. No átomo existe ressonância fluorescente porque a energia do fóton é da ordem de elétron-volt, que então produz uma energia de recuo menor que a largura da linha de emissão ou absorção. Existe, portanto, uma superposição das linhas satisfazendo as condições para a ressonância.

No caso nuclear, a energia de recuo é da ordem das larguras de linha, ou maior. Desta maneira, não se

tem superposição das duas linhas e não se tem ressonância. Aqui não é apenas a energia de recuo que traz problemas. Com o movimento térmico dos núcleos, a largura de linha natural aumenta de um fator  $10^6$ .

Em 1958, ainda que casualmente, Mössbauer descobriu que se o átomo faz parte de uma rede cristalina, pode-se ter as seguintes opções, classicamente:

a) se a energia de recuo  $E_r$  do átomo livre é grande em comparação com a energia de ligação do átomo no sólido (10 eV), este será deslocado de sua posição na rede (é o que gera o deslocamento da linha de absorção com relação à linha de emissão do fóton);

b) se  $E_r$  é maior que a energia (quantizada) característica de um fonon de vibração da rede, mas menor que a energia de ligação, o átomo permanecerá no seu sítio mas vai dissipar sua energia aquecendo a rede (gera alargamento de linha);

c) mas se  $E_r$  é menor que a energia de fonon teremos o caso em que a energia de recuo não pode ser dissipada nem pela energia de agitação térmica nem pelo deslocamento do átomo individual. Neste caso, a energia de recuo será dissipada pelo recuo de todo o cristal e teremos um deslocamento relativo quase nulo entre as linhas de absorção e emissão, pois a diferença de massas entre um átomo e todo o cristal é enorme, tornando  $E_r$  muito pequeno.

No entanto, usando mecânica quântica, devemos trabalhar com amplitudes. Mesmo se  $E_r \ll E_{\text{fonon}}$ , ainda existe uma pequena probabilidade que o raio gama excite o sólido e saia com energia menor que a da transição inicial.

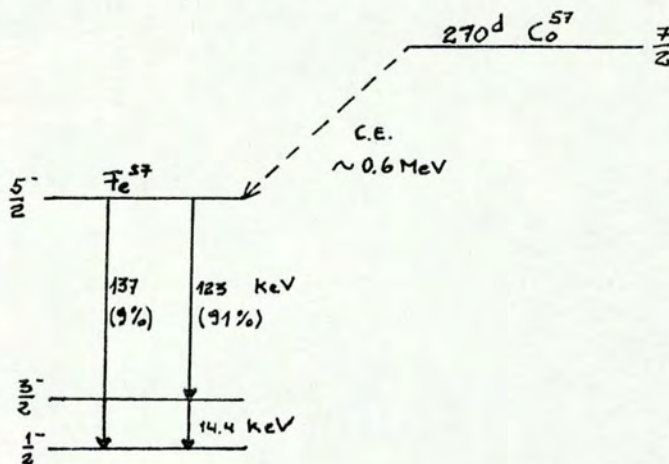
A largura de linha no  $\text{Fe}^{57}$  é da ordem de  $10^{-8}$  eV, que é seis ordens menor que o alargamento Doppler. A eliminação deste último permite observar a largura de linha que é menor que os valores característicos para as interações hiperfinas que desdo -

bram os níveis nucleares. Desta maneira pode-se estudar estas interações se a fonte de raios gama for deslocada com relação ao absorvente, de tal forma que se consiga varrer o espectro de energia dos estados nucleares no absorvente.

O sistema básico para uma experiência de Mössbauer (May 1971, Wertheim 1964) é o de uma fonte emissora cujos fônons emitidos devem passar por um absorvente e o feixe transmitido contado em um detector. Na emissão de raios gama uma fração  $f$  deles será emitida sem energia de recuo e sem alargamento devido ao movimento térmico. A fração  $(1-f)$  dos fônons sofre absorção normal no absorvente (efeito Compton e fotoelétrico, Siegbahn 1965) e a parte não absorvida é contada. Os fônons sem recuo também sofrem absorção normal e ainda uma fração  $f'$  sofre absorção ressonante. Estes fônons excitam o núcleo no absorvente e são retirados do feixe. Eles podem ser reemitidos e contados no detector mas como são emitidos em todas as direções, a fração que atinge o detector é desprezível. Essa absorção é o efeito observável.

Com a técnica do efeito Mössbauer pode-se, portanto, investigar a estrutura hiperfina dos níveis nucleares. Como esta estrutura é o resultado de várias interações entre o núcleo e o seu ambiente, podemos extrair informações a respeito da distribuição eletrônica e cristalina em torno dele.

No presente estudo está-se utilizando espectroscopia Mössbauer no  $\text{Fe}^{57}$ , cujos níveis nucleares envolvidos são o fundamental ( $I_g = 1/2$ ) e o primeiro excitado ( $I_e = 3/2$ ) separados em energia por 14,4125 KeV, conforme esquema a seguir.



PROPRIEDADES DE  $\text{Fe}^{57}$

	Estado Funda- mental	1º Estado Ex- citado
Energia (KeV)	0	14,4125
Spin e paridade	$1/2^-$	$3/2^-$
Momento magnético (nm)	0,0904	-0,1549
Momento de quadripolo (barns)	0	0,187
Meia vida	estável	$1,4 \times 10^{-7}$

Existem algumas propriedades associadas a estes níveis nucleares que permitem que eles sejam afetados pelos campos magnético e elétrico que caracterizam o ambiente, quais sejam:

a) ambos os níveis possuem momento magnético dipolar através dos quais o núcleo interage com os campos magnéticos externos produzidos de diversas maneiras;

b) o nível  $I = 3/2$  tem um momento de quadripolo elétrico que interage com o gradiente de campo elétrico produzi

do pela estrutura cristalina e distribuição dos elétrons de valência. Num metal o quadrípolo nuclear também interage com a distribuição dos elétrons de condução;

c) a distribuição volumétrica da carga nuclear difere para cada nível. Portanto, a interação eletrostática entre o núcleo e a densidade de elétrons dentro deste volume nuclear vai depender do estado nuclear, bem como da distribuição da carga eletrônica.

A interação descrita no item a) causa o desdobramento Zeeman dos estados fundamental e excitado do núcleo. O hamiltoniano que descreve esta interação é:

$$H_M = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{H}$$

$\vec{H}$  = campo magnético efetivo no núcleo

$\vec{\mu}_I$  = momento magnético nuclear

O spin nuclear  $\vec{I}$  e o momento magnético associado podem ser relacionados por:

$$\vec{\mu}_I = \mu_N \vec{I} g_I$$

$\mu_N$  = magneton nuclear =  $6,56552 \times 10^{-2} \frac{\text{mm/s}}{\text{kG}}$

$g_I$  = fator giromagnético nuclear

portanto,

$$H_M = -g_I \mu_N \vec{I} \cdot \vec{H}$$

Os autovalores podem ser calculados de  $\langle I' m_I' | H_M | I m_I \rangle$   
 o que nos dá:

$$E_M = -g_I \mu_N H m_I \quad \text{onde} \quad m_I = I, I-1, \dots, -I$$

Teremos, desta maneira,  $2I + 1$  níveis igualmente espaçados, sendo que a diferença entre níveis adjacentes é de  $\Delta M = g_I \mu_N H$ . Para o  $Fe^{57}$  o estado excitado desdobra-se em 4 sub-níveis e o fundamental em 2 sub-níveis (Fig. 1). Teoricamente podemos ter oito transições possíveis mas a regra de seleção para radiações gama tipo dipolo magnético (M1) permite apenas seis transições, ou seja,  $\Delta m_I = m_{Ie} - m_{Ig} = 0, \pm 1$ . Cálculos de probabilidade através dos quadrados dos coeficientes de Clebsh-Gordon, indicam que as 6 ressonâncias possuem 3 diferentes intensidades, na razão de 3:2:1 para amostras em pó.

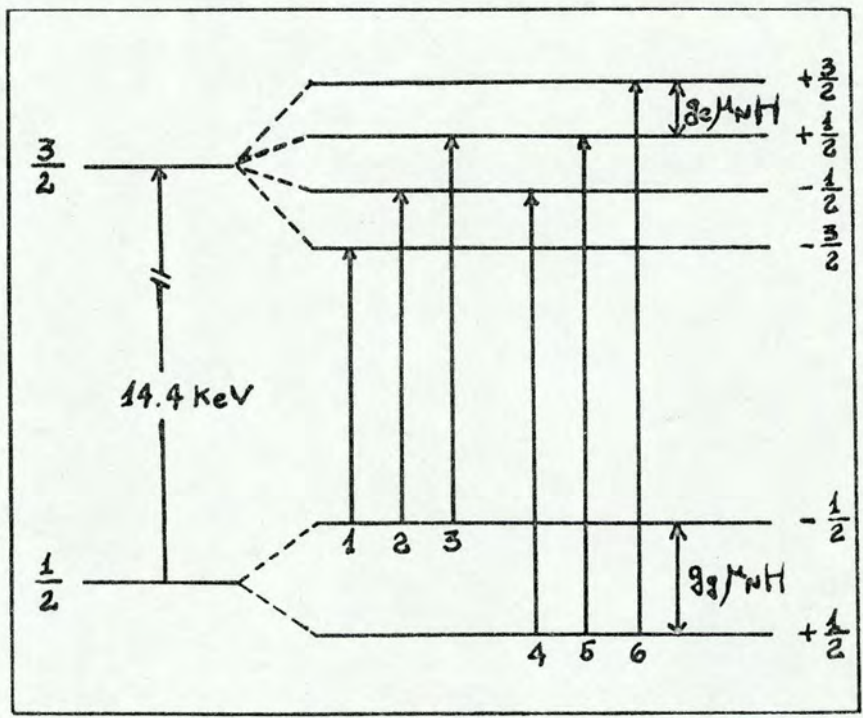


Fig. 1 - Desdobramento Zeeman para uma interação magnética no  $Fe^{57}$  e as possíveis transições.

O desvio da simetria esférica que pode apresentar a carga elétrica nuclear é expresso por uma quantidade chamada quadrípolo nuclear  $Q$ . Conforme o item b) este momento interage com a distribuição eletrônica não esférica externa ao núcleo através do gradiente de campo elétrico produzido por esta distribuição. O hamiltoniano (Vasquez, 1973) que descreve esta interação vale:

$$H_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[ (3I_z^2 - I_{op}^2) V_{zz} + (I_z I_+ + I_+ I_z) \gamma V_{zz} + (I_z I_- + I_- I_z) \xi V_{zz} + \frac{(I_+^2 + I_-^2)}{2} \eta V_{zz} + i(I_-^2 - I_+^2) V_{xy} \right] \quad (II-1.1)$$

onde  $I_{op}$  = operador spin nuclear

$I_z$  = componente z do operador spin nuclear

$I$  = spin nuclear

$V_{ij}$  = componentes do tensor gradiente de campo elétrico

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

$$\gamma = \frac{V_{xz} - iV_{yz}}{V_{zz}} \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad \xi = \frac{V_{xz} + iV_{yz}}{V_{zz}}$$

Em geral o tensor gradiente de campo elétrico é simétrico e tem traço nulo. O sistema tem que satisfazer a equação de Laplace, portanto:  $\nabla^2 V = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ .

Escolhendo um sistema de eixos principais de tal maneira que  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$  e  $V_{zz} = eq$  e todas as componentes fora da diagonal do tensor gradiente de campo elétrico se anularem, fica-se com:



$$H_Q = \frac{e^2 Qq}{4I(2I-1)} \left[ (3 I_z^2 - I_{Op}^2) + \frac{(I_+^2 + I_-^2)}{2} \eta \right]$$

Se o gradiente de campo é axialmente simétrico então  $V_{xx} = V_{yy}$  e  $\eta = 0$ .  $\eta$  é uma medida do grau de assimetria. Para simetria cúbica ou esférica o gradiente é nulo e a interação é nula.

Da mesma forma como foi feito para a interação magnética, podemos calcular os autovalores de  $H_Q$  usando  $\langle I'm' | H_Q | I'm \rangle$ .

O efeito da interação quadripolar no  $Fe^{57}$  é desdobrar o nível  $3/2$  em dois sub-níveis como na Fig. 2.

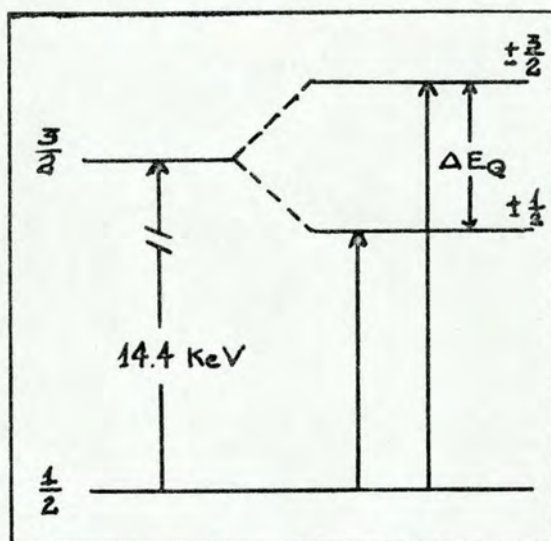


Fig. 2 - Desdobramento quadripolar.

Níveis com  $I = 0, 1/2$  são esféricamente simétricos e, portanto, não apresentam desdobramento quadripolar.

O deslocamento isomérico (Wertheim, 1964) descrito no item c), surge do fato de que a densidade de carga do núcleo interage eletrostáticamente com a densidade de carga do átomo. Esta interação de Coulomb será diferente para o núcleo no estado fundamental e no estado excitado por causa do diferente raio nuclear em cada caso.

O deslocamento  $\bar{\epsilon}$  é calculado baseado na existência de uma diferença na interação, ao considerarmos o núcleo como pontual ou como sendo uma esfera de raio  $R$ , que nos dois casos têm a mesma carga.

O deslocamento em energia será, então:

$$\delta E = \frac{2}{5} \pi z e^2 |\psi(0)|^2 R^2$$
 onde  $\psi(0)$  é a função eletrônica no núcleo.

Como podemos ver,  $\delta E$  depende do raio nuclear que pode diferir para diferentes níveis. Como é a diferença em energia entre os níveis que se observa, a radiação gama terá o seu valor inicial  $E_0$  alterado por:

$$\delta E_{\text{ex}} - \delta E_{\text{fu}} = \frac{2}{5} \pi z e^2 |\psi(0)|^2 (R_{\text{ex}}^2 - R_{\text{fu}}^2)$$

Os deslocamentos dos níveis se manifestam diferentemente para o emissor e o absorvente, conforme a Fig. 3.

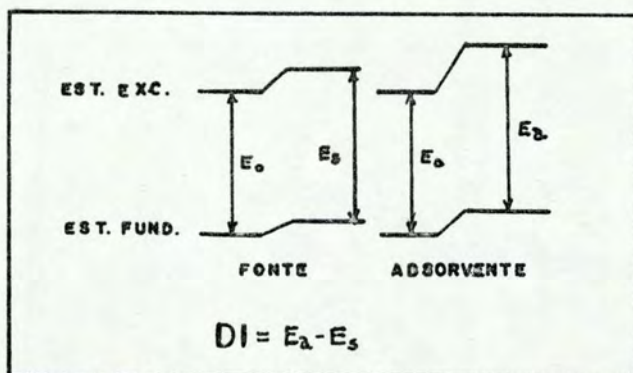


Fig. 3 - Deslocamento isomérico

Segue que o deslocamento isomérico  $\delta$  é a diferença entre as energias de transição da fonte e do absorvente:

$$\delta = \frac{2\pi}{5} ze^2 \left| |\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2 \right| \left| R_{ex}^2 - R_{fu}^2 \right|$$

Se

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{ex} - R_{fu}}{R}$$

teremos

$$\delta = \frac{4\pi}{5} ze^2 R^2 \left( \frac{\Delta R}{R} \right) \left| |\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2 \right|$$

Da expressão acima, pode-se extrair informação com relação à diferença dos raios nucleares dos estados excitado e fundamental, se conhecermos o comportamento da densidade de estados, e vice-versa.

## II.2 Interações Hiperfinas em Metais e Ligas

Metais são distintos dos outros sólidos por suas altas condutividades elétrica e térmica. Desde que o elétron foi descoberto em 1897, admitiu-se que a corrente elétrica em metais é conduzida por elétrons, os quais em teorias modernas são distribuídos em bandas de energia. Os elétrons em torno de um núcleo vão gerar campos magnéticos e gradientes de campos elétricos que irão interagir com o momento magnético e o momento de quadripolo nucleares.

O campo magnético hiperfino  $H$  que atua nos núcleos de metais e ligas tem diversas origens, e pode ser desdobrado nas seguintes contribuições (Van der Woude e Sawatsky, 1974) :

$$H = H_C + H_{con} + H_{nloc} + H_L + H_{Dip}$$

$H_c$  é o campo hiperfino do contato de Fermi que é causado pela polarização em spin dos elétrons 1s, 2s, 3s do caroço ( $Fe^{57} = (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^6 4s^2$ ) (Freeman e Frankel, 1967; Rado e Suhl, 1965). Pode ser escrito como:

$$H_c = (8\pi/3) g_e \mu_N \vec{S} \sum_n \{ |\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2 \}$$

$g_e$  = fator giromagnético do elétron

$\vec{S}$  = spin-total do ion

$|\psi_{ns}(0)|^2$  = densidade de probabilidade de elétrons-s no núcleo com spin para cima ( $\uparrow$ ) ou para baixo ( $\downarrow$ )

Esta contribuição vem do termo de troca que surge na teoria de Hartree-Fock que leva em conta a antissimetria da função de onda no cálculo da energia de muitos elétrons. A interpretação física deste fenômeno origina-se do fato deste termo de troca atuar como uma força atrativa entre elétrons de spins paralelos modificando a distribuição espacial de spin e resultando em uma densidade de spin efetiva no núcleo. Os elétrons-s são os únicos que têm a função de onda não nula no núcleo.

Para o caso do ferro metálico existe uma interação de troca atrativa entre os spins para cima dos elétrons-s e a camada 3d que tem spin resultante para cima, enquanto que uma interação repulsiva entre a camada 3d e os elétrons-s de spin para baixo se faz presente. Desta maneira as partes radiais das funções de onda dos dois tipos de elétrons-s vão ser diferentes, uma sendo empurrada para o núcleo e a outra puxada para fora. Com isto teremos  $H_c$  negativo, ou seja, contrário ao

spin total dos 3d.

O momento magnético para o ferro metálico é  $2,2 \mu_B$ , dos quais entre 2 e  $2,2$  provêm dos elétrons 3d não pareados. A ordem de grandeza de  $H_C$  é em torno de  $-350$  KOe conforme concluíram Van der Woude e Sawatsky (1974), após compararem diversas estimativas suas e de outros pesquisadores (Freeman e Watson, 1960; Duff e Das, 1971; Stearns, 1972). Esta contribuição devido à polarização dos elétrons s do caroço é a principal responsável pelo campo no núcleo.

A contribuição  $H_{con}$  provêm da polarização de spin dos elétrons 4s de condução. É provocada por duas fontes que subdividem  $H_{con}$  em

$$H_{con} = H_{con,nloc} + H_{con,loc}$$

$H_{con,loc}$  é associado a efeitos de polarização e hibridização devido aos elétrons 3d não pareados do átomo central, ou seja, é uma contribuição local. Se os elétrons 3d se tornam itinerantes é impossível definir rigorosamente  $H_{con,loc}$  e  $H_{con,nloc}$  separadamente. Ainda no caso do ferro metálico, Stearns (1972) concluiu que apenas 4% dos elétrons 3d são itinerantes. Podemos, portanto, considerar esses elétrons como essencialmente localizados.

Foram feitas estimativas para o valor de  $H_{con,nloc}$ , do estudo de ligas de FeSi e FeAl. Nestas experiências, achou-se um acréscimo em H de aproximadamente  $+25$  KOe nos átomos de ferro ( $H_{hip}$ (Ferro) =  $-340$  KOe) que tinham uma impureza não magnética como vizinho mais próximo. Isto significa que o átomo

de Fe que antes se encontrava no sítio agora ocupado pela impureza contribuía com um campo de -25 KOe para os seus vizinhos ferro mais próximos. Como um átomo de ferro no metal tem 8 vizinhos temos  $H_{con,nloc} = -200$  KOe.

Se forem consideradas contribuições de outros vizinhos mais afastados, este valor cai para  $\sim -150$  KOe (Stearns, 1972). Através de cálculos de banda (Duff e Das, 1971), calculou-se que  $H_{con}$  vale +33 KOe. Fazendo a diferença entre  $H_{con,nloc}$  e  $H_{con}$  obtêm-se  $H_{con,loc} = +183$  KOe.

$H_{nloc}$  é um campo não local produzido pelos vizinhos, que tanto pode ser via distorção de superposição dos orbitais dos elétrons-s do caroço ou através de campos dipolares produzidos por momentos localizados nos vizinhos.

$$H_{nloc} = H_{nloc,sup} + H_{nloc,dip}$$

$H_{nloc,sup}$  só vai ser diferente de zero para o orbital  $d_{3z^2-r^2}$  se o eixo z for tomado na direção da ligação. Um valor calculado para o ferro metálico é de  $H_{nloc,sup} = 10$  KOe, ou seja, da ordem da largura de linha.

$H_{nloc,dip}$  é devido a momentos magnéticos situados nos vizinhos. Este termo é nulo para o ferro metálico porque existe simetria cúbica.

$H_L$  é a contribuição orbital devida a um momento magnético orbital no átomo central. Para o ferro metálico,  $H_L$  é da ordem de 60 KOe e este valor não deve variar muito quando se passa a analisar diferentes ligas de Fe.

$H_{Dip}$  é o campo magnético dipolar do átomo em estudo ,

que é nulo para o ferro puro. Para ligas, no entanto, as funções de onda 3d podem ser levemente distorcidas por causa da perda da simetria cúbica. Portanto, impurezas induzem, de certa maneira, campos dipolares no átomo central. Estas contribuições são da ordem de 10 KOe.

A origem do gradiente de campo elétrico no núcleo vem da distribuição de carga (tanto eletrônica como nuclear) em torno do mesmo e é dado por:

$$e_q = 2 \int \rho(\underline{r}) \frac{1}{r^3} P_2^0(\cos \theta) d\tau$$

É conveniente considerar o gradiente de campo em metais como sendo a soma das contribuições de três fontes (segundo Watson et al (WGY), 1965):

1) contribuição da rede  $q_{\text{rede}}$ , que vem das cargas nucleares e eletrônicas externas a uma esfera atômica desenhada em torno do sítio nuclear em questão;

2) uma contribuição local  $q_{\text{loc}}$ , que vem dos elétrons de condução dentro da esfera;

3) contribuições de Sternheimer provenientes das distorções do caroço iônico.

O desenho da esfera em torno do sítio nuclear no qual queremos calcular  $q$ , está na Fig. 4.

O raio da esfera pode ser escolhido de tal forma que as esferas se toquem para vizinhos mais próximos.

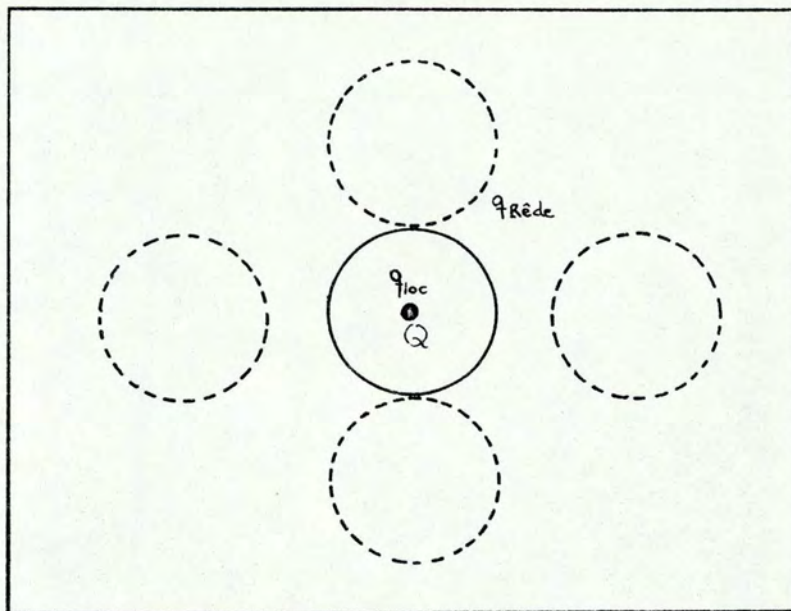


Fig. 4

A primeira contribuição  $q_{rede}$ , originada da região fora da esfera, é:

$$eq_{rede} = 2 \int_{\substack{\text{fora da} \\ \text{esfera} \\ \text{atômica}}} \rho(\underline{r}) \frac{1}{r^3} P_2^0(\cos \theta) d\tau$$

onde  $\rho$  é a densidade de carga nuclear mais a densidade de carga eletrônica.

A segunda contribuição vem dos elétrons de condução dentro da esfera atômica:

$$eq_{loc} = 2 \int_{\substack{\text{esfera} \\ \text{atômica}}} \rho_{con}(\underline{r}) \frac{1}{r^3} P_2^0(\cos \theta) d\tau$$

Se  $R$  = Estados de elétrons de condução ocupados, então:



$$eq_{loc} \equiv 2 \sum_i^R \int_{\text{esfera atômica}} \rho_i(\underline{r}) \frac{1}{r^3} P_2^0(\cos \theta) d\tau$$

onde  $\rho_i$  é a densidade de carga do elétron de condução  $i$ .

WGY associaram qualitativamente  $q_{loc}$  com a densidade de estados  $\eta(E_F)$  próximos ao nível de Fermi. Afirmaram que a principal fonte de gradiente de campo para  $q_{loc}$  vem do fato de que existe uma redistribuição dos estados ocupados na superfície de Fermi na presença de potenciais cristalinos não cúbicos. No caso de metais de transição (ou sítios de metais de transição em intermetálicos) existe uma alta densidade de estados  $\eta(E_F)$  que permite uma repopulação substancial.

Finalmente, existem contribuições dos elétrons das camadas fechadas do caroço no sítio considerado. Em primeira aproximação estas camadas são esféricas e não contribuem para  $q$ , mas elas podem ser distorcidas sob influência do ambiente não esférico em que se encontram, e interagir, desta forma, com o momento de quadripolo nuclear. Estas interações podem ser levadas em conta em termos dos fatores de antiblindagem de Sternheimer  $\gamma_\infty$  e  $R_Q$  (Sternheimer e Foley, 1953, 1956, 1963). Ou seja, se escreve  $q$  como:

$$q = q_{rede} (1 - \gamma_\infty) + q_{loc} (1 - R_Q)$$

$R_Q$  é, em geral, menor que 1 e  $\gamma_\infty$  para o  $Fe^{+3}$  é -9,03 (Ray, Faesul e Das, 1974).

Em muitos casos, as contribuições devidas às distorções são muito maiores do que as fontes que as originaram, além disso  $q_{loc}$  é em torno de 100 vezes maior que  $q_{rede}$ .

### II.3 Intermetálicos Tipo Fases de Laves e Propriedades do HfFe<sub>2</sub>

O HfFe<sub>2</sub> pertence ao grupo de compostos que tem composição tipo AB<sub>2</sub> (Westbrook, 1967, e Laves e Witte, 1936) chamadas de fases de Laves, assim denominadas por ter sido F. Laves quem investigou intensivamente as suas propriedades.

Laves chamou de composto intermetálico q-nário a uma fase no sistema de q componentes ABCD ... tendo: a) ou um intervalo de homogeneidade que não se estende a uma outra fase com menos do que q componentes; b) ou sem intervalo de homogeneidade, isto é, sua composição não pode ser variada sem que se introduza uma mudança de estrutura cristalina.

As fases de Laves cristalizam em 3 tipos de estruturas diferentes: MgCu<sub>2</sub>, MgZn<sub>2</sub> e MnNi<sub>2</sub>. A primeira é cúbica, enquanto que as outras duas são hexagonais.

A estrutura MgCu<sub>2</sub> (C15) tem vinte e quatro átomos por célula unitária (oito átomos A e dezesseis átomos B) (Fig. 5) e pertence ao grupo espacial Fd3m - O<sub>h</sub><sup>7</sup>. Os átomos de cobre (círculos claros) ocupam os cantos de tetraedros e têm simetria de ponto  $\bar{3}m$  (trigonal).

Pela figura vemos que os átomos de Cu são cristalograficamente equivalentes e os eixos três estão dispostos nas direções <111>. Os átomos de magnésio ocupam posições da estrutura tipo diamante e têm simetria de ponto  $\bar{4}3m$  (cúbico).

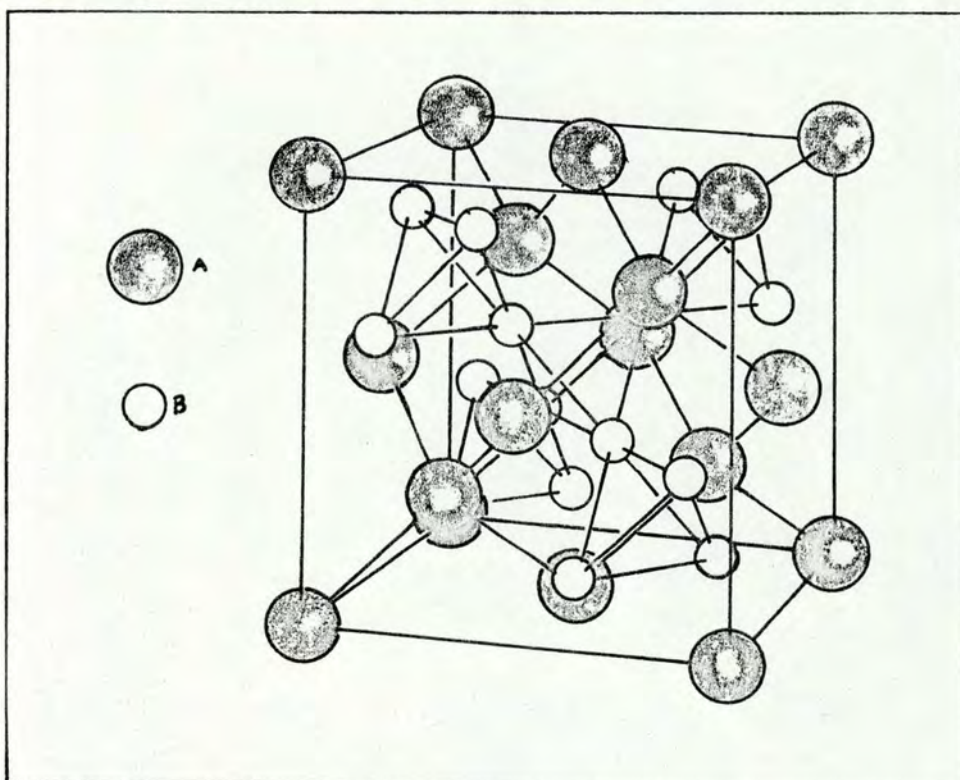


Fig. 5

Outra maneira de representar a estrutura é desdobrá-la em duas redes interpenetrantes. Os átomos tipo B estão nos cantos dos tetraedros ligados canto a canto (Fig. 6a) e os átomos A, que têm estrutura tipo diamante, ocupam os interstícios entre os tetraedros. Cada átomo B tem um número de coordenação assim distribuído: oito átomos B como vizinhos mais próximos; seis átomos A como segundos vizinhos; 12 átomos B como terceiros vizinhos.

A estrutura tipo  $\text{MgZn}_2$  (C14) contém doze átomos por célula e sua simetria é  $P6_3/mmc - D_{6h}^4$ . Os átomos B estão arranjados em tetraedros ligados alternadamente canto a canto e base a base (Fig. 6b). Os átomos A, que são maiores, ocupam os interstícios deixados pelos tetraedros.

A estrutura tipo  $MgNi_2$  (C36) tem vinte e quatro átomos por célula unitária e pertence também ao grupo espacial  $P6_3/mmc - D_{6h}^4$ . A distribuição dos tetraedros é vista na Fig. 6c. Aqui existe uma mistura de dois tipos de estrutura para os átomos A: cúbica, do tipo diamante, e hexagonal, do tipo wurtzita do  $MgZn_2$ .

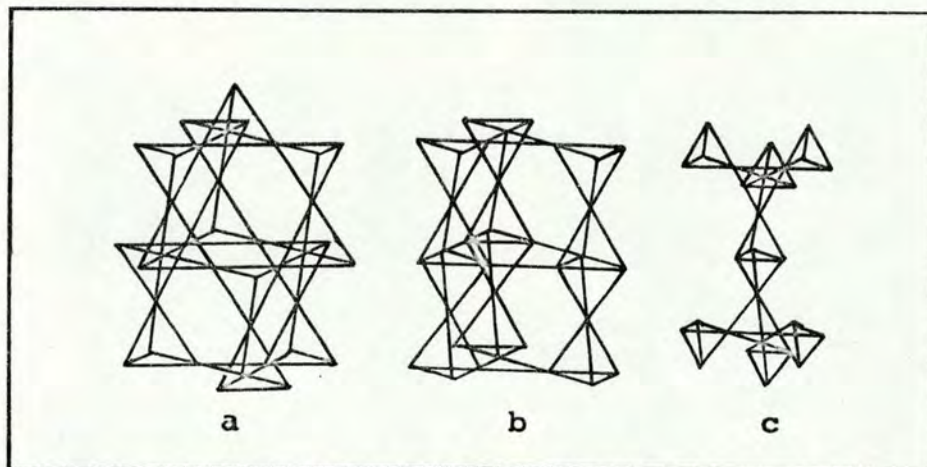


Fig. 6

Na tabela II-1 elaborada por Livi (1974), temos todos os dados cristalográficos referentes às estruturas mencionadas.

Considerando os átomos A e B como esferas rígidas, uma estrutura de Laves ideal requer que a razão entre seus diâmetros seja igual a  $d_A/d_B = 1,225$ . Na prática, esta razão pode variar de 1,05 até 1,68 e a formação dos compostos ainda ocorre. No entanto, dentro do intervalo de variação da razão dos diâmetros, verifica-se que a concentração eletrônica de valência (número total de elétrons fora das camadas fechadas (no átomo livre), dividido pelo número de átomos), determina qual das três estruturas de Laves se forma em sistemas pseudo-binários.

ESTRUTURA	Grupo Espacial	Tipo de Átomo	Nº de Átomos	Notação de Wyckoff	Simetria de Ponto	Posições Equivalentes
		Mg	4	f	3m	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z.$
C 12	$P6_3/mmc$	Zn (1)	2	a	$\bar{3}m$	$0, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2}.$
(MgZn <sub>2</sub> )	$D_6^4 h$	Zn (2)	6	h	mm	$x, 2x, \frac{1}{4}; 2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}; x, \bar{x}, \frac{1}{4}; \bar{x}, 2\bar{x}, \frac{3}{4}; 2x, x, \frac{3}{4}; \bar{x}, x, \frac{3}{4}$ origem no centro ( $\bar{3}m1$ ).
						$(0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) +$
C 15	(Fd3m)	Mg	8	a	$\bar{4}3m$	$0, 0, 0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}.$
(Cu <sub>2</sub> Mg)	$O_h^7$	Cu	16	d	$\bar{3}m$	$(\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}); (\frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}); (\frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}); (\frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}).$ origem em $\bar{4}3m$ , a $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ do centro ( $\bar{3}m$ ).
		Mg (1)	4	e	3m	$0, 0, z; 0, 0, \bar{z}; 0, 0, \frac{1}{2} + z; 0, 0, \frac{1}{2} - z.$
		Mg (2)	4	f	3m	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z.$
C 36	$P6_3/mmc$	Ni (1)	6	g	2/m	$\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$
(MgNi <sub>2</sub> )	$D_6^4 h$	Ni (2)	6	h	mm	$x, 2x, \frac{1}{4}; 2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}; x, \bar{x}, \frac{1}{4}; \bar{x}, 2\bar{x}, \frac{3}{4}; 2x, x, \frac{3}{4}; \bar{x}, x, \frac{3}{4}.$
		Ni (3)	4	f	3m	como acima, origem em ( $\bar{3}m1$ )

TABELA II.1

rios de  $MgCu_2$  e  $MgZn_2$  com Al e Si. Laves e Witte (1936) acharam que estes sistemas têm estrutura tipo:  $MgCu_2$  se tiverem  $1,33 \rightarrow 1,71$  elétrons de valência por átomo;  $MgNi_2$  se tiverem  $1,81 \rightarrow 1,89$   $e_{val}/at.$ ; e  $MgZn_2$  para  $1,81 \rightarrow 2,01$   $e_{val}/at.$  Este comportamento está mostrado na Fig. 7.

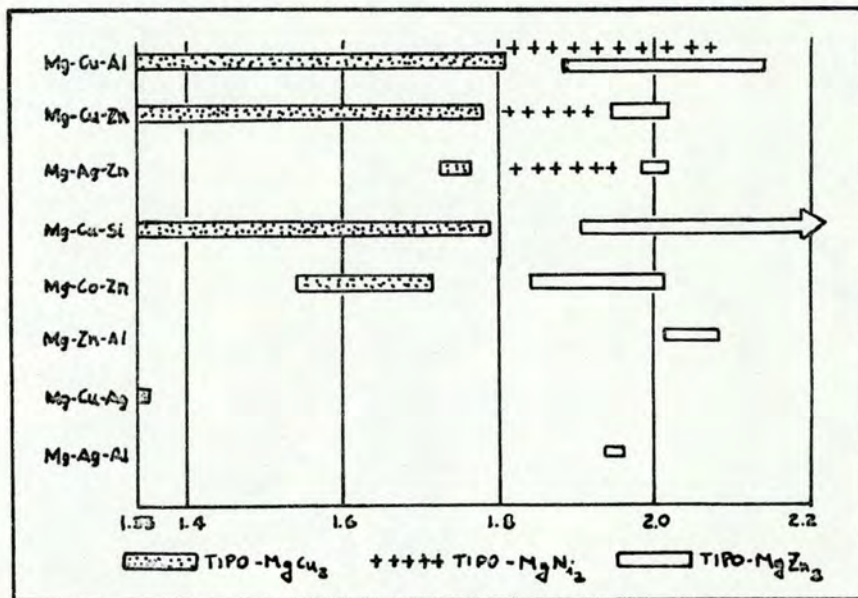


Fig. 7 - Intervalos de homogeneidade em termos da concentração eletrônica de várias ligas ternárias de magnésio (Laves e Witte, 1936).

Pode-se notar da Fig. 7 que a concentração máxima de elétrons em cada tipo de estrutura, em todos os sistemas, é mais ou menos a mesma, sugerindo que apenas um certo número de estados eletrônicos permitidos estão à disposição para serem preenchidos. Isto pode ser conectado diretamente com a zona de Brillouin e sugere que uma nova estrutura irá se formar para acomodar elétrons adicionais.

Livi (1974) determinou que o composto intermetálico  $\text{HfFe}_2$  podia existir em duas fases simultâneas, uma do tipo  $\text{MgCu}_2$ , mais abundante e instável, e outra provavelmente tipo  $\text{MgNi}_2$  hexagonal. Com o objetivo de estabilizar a fase cúbica, Livi elaborou amostras em que substituiu parte dos ferros por silício. A comprovação desta estabilização foi realizada por raios-X e por medidas de magnetometria, que evidenciavam que a forma da curva evoluía, com o aumento do silício, para a forma típica do  $\text{ZrFe}_2$ , que apresenta uma estrutura cúbica (C15) bem definida e estável.

### III - ASPECTOS EXPERIMENTAIS

As amostras utilizadas foram obtidas por Livi (1974). A preparação destes compostos foi dificultada porque apresentam altos pontos de fusão ( $1700^{\circ}\text{C}$  para o  $\text{HfFe}_2$ ). Foram fundidas em fornos de indução e de arco nesta sequência em atmosfera de Argônio. Após, foram feitos recozimentos à alta temperatura em vácuo melhor que  $10^{-3}$  Torr, depois de aplicar sucessivas lavagens de argônio para garantir a não interação com o ambiente.

Ainda Livi, realizou espectros de raios-X para se certificar da fase em que se encontravam os compostos. Notou que, à medida que adicionava silício, a fase cúbica estabilizava, em detrimento da fase hexagonal não desejada.

Ao iniciarmos o trabalho, a primeira preocupação foi em relação à obtenção de bons espectros. A geometria usada nas experiências foi a do tipo transmissão, ou seja, o sistema consistia em medir a radiação ressonante que passasse através de um absorvente, como função da velocidade relativa entre a fonte e o absorvente. Desta maneira se obtinha a forma da linha de ressonância. Desde que a grande utilidade do efeito Mössbauer depende da medida de tais ressonâncias, foi investigada qual a melhor situação geométrica para a obtenção da melhor forma de linha.

Sabe-se que em um material podem existir absorção ressonante (efeito Mössbauer) e absorção não ressonante, na qual o fóton é absorvido através de efeitos de absorção de massa ordinários. A absorção não ressonante é, obviamente, indesejada ,



pois provoca diminuição do efeito ressonante.

Os dois tipos de absorção dependem da espessura do material absorvente, mas de maneira diversa. Margulies e Ehrman (1961) estudaram a dependência da transmissão na espessura de ferro metálico (monocristal), levando em conta estes dois tipos de absorção e chegaram à conclusão de que a dependência tem a forma da Fig. 8.

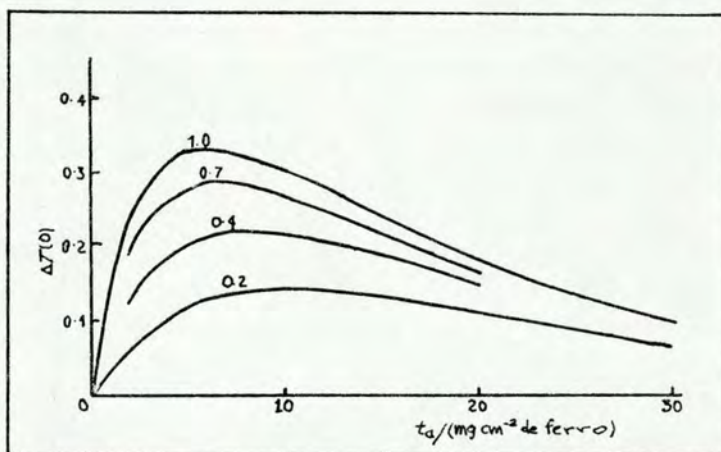


Fig. 8 - Transmissão em função da espessura.

A máxima transmissão situa-se nos máximos das curvas. Cada curva corresponde a uma dada probabilidade de absorção ressonante sem recuo.

Utilizando este método, obtivemos teoricamente o valor ideal da espessura para o  $Hf_2Fe_2$ . Este valor foi de aproximadamente  $3\text{mg/cm}^2$  de Fe. Note-se que este valor é para a forma de um monocristal.

Experimentalmente usou-se amostras em pó e, para se verificar a dependência da transmissão na espessura neste caso, usaram-se várias espessuras. O que se constatou foi que a percentagem do efeito era pequena para  $3\text{mg/cm}^2$  Fe (1,01%) e aumen

tava, sem alargamento de linha, até  $13\text{mg}/\text{cm}^2$  Fe (2,03%). A partir desta espessura e até os  $25\text{mg}/\text{cm}^2$  Fe investigados, o efeito permanecia constante, mas a largura das ressonâncias aumentava. Desta maneira, experimentalmente se chegou a um valor para a espessura do absorvente muito maior do que a ideal. Esta discordância deve-se, provavelmente, ao fato de se usar amostras em pó que contêm furos e grãos cujas dimensões ultrapassam a espessura ideal.

Todas as cápsulas utilizadas na obtenção dos espectros deste trabalho contiveram  $13\text{mg}/\text{cm}^2$  Fe, mesmo para amostras com silício.

Os dados à temperatura ambiente e acima da temperatura Curie, foram coletados usando um espectrômetro de aceleração constante acoplado a um analisador multicanal Northern, utilizado no modo "multiscaler". A linearidade do espectrômetro situava-se no intervalo de 0,5% até 95% da forma da onda triangular. Os raios gama eram detectados em um cristal de NaI (Tl) (0,1 mm) acoplado em uma fotomultiplicadora EMI modelo 6097.

Para medidas à temperatura ambiente usou-se cápsulas de Plexi-glass de área interna  $\pi \text{ cm}^2$ . Estas cápsulas eram embutidas em um suporte que estava fixo à mesa na qual se encontravam o oscilador eletro-mecânico e a fotomultiplicadora.

Os espectros acima da temperatura Curie eram obtidos substituindo-se o suporte descrito acima, por um forno especialmente construído pelo Dr. P. James Viccaro para este fim. Este forno consiste de um pequeno cilindro (~ 3 cm de diâmetro) de Nitreto de Boro (NB), em torno do qual se encontra enrolada a resistência. Neste mesmo cilindro, dentro do qual se

instala a cápsula, também de NB, com a amostra, estão acoplados dois terminais de termopares. Um diretamente sobre a cápsula para medidas precisas, e o outro mais próximo à resistência, para controle mais sensível e rápido da variação de temperatura com a corrente aplicada. Este cilindro está fixado por hastes de aço inoxidável no interior de um recipiente de alumínio, também cilíndrico, de diâmetro aproximado de 15 cm, fechado nos extremos, e no qual se faz vácuo e levagens de argônio para prevenir oxidações. As paredes do cilindro externo têm espessura de 1 cm, dentro das quais foram construídos canais por onde percorre água para a refrigeração. As tampas deste cilindro possuem janelas de Mylar blindadas com folhas de alumínio (0,0001") de alta pureza, para permitir a passagem do feixe de raios gama.

O controle da temperatura era realizado por um controlador de temperatura construído por Livi e Brito (1974).

Para medidas à baixa temperatura se usou outro sistema eletrônico para a coleta de dados, mas com os mesmos princípios anteriormente descritos. O analisador multicanal era da marca Packard. As cápsulas de Plexi-glass eram imersas em Hélio líquido no interior do criostato marca Harwell.

Para controle de linearidade e de estabilidade, foram realizadas medidas de calibração antes e após cada experiência. O padrão de calibração usado foi uma lâmina de ferro metálico de 0,0005".

A fonte radioativa utilizada em todas as experiências foi  $\text{Co}^{57}$  em Cu, de 27 mC de atividade inicial.

Após a obtenção dos espectros se procurava fazer um ajuste de uma curva teórica através do método dos mínimos quadrados. Foi utilizado um programa de computador basicamente desenvolvido pelo Dr. A. Vasquez (não publicado), adaptado para este trabalho.

## IV - RESULTADOS

O objetivo inicial da espectroscopia Mössbauer que nos propusemos a realizar, foi o de obter os campos hiperfinos no sítio do ferro e tentar relacionar estes resultados com uma possível distribuição de carga e de spin em torno do núcleo do  $\text{Fe}^{57}$ .

A análise dos dados foi realizada sempre tomando o composto  $\text{HfFe}_2$  como ponto de partida, uma vez concluído o estudo sobre ele. Em outras palavras, os parâmetros hiperfinos obtidos para os compostos com silício foram comparados com os do  $\text{HfFe}_2$ .

Se os campos magnéticos forem comparados, tem-se a informação a respeito da perturbação da distribuição de spin no cristal, enquanto que comparando deslocamentos isoméricos e interações quadripolares tem-se informação com relação a perturbações na distribuição de carga.

Portanto, com o objetivo de comparar estes parâmetros, obteve-se espectros à temperatura ambiente. No entanto, por não possuímos informação com relação ao comportamento da temperatura Curie com a concentração de silício, achou-se conveniente também obter e comparar espectros à temperatura de Hélio líquido. A esta temperatura pode-se comparar os campos magnéticos hiperfinos, pois devem estar saturados.

Por fim, foram realizadas medidas acima da temperatura Curie, com o propósito de obter a interação quadripolar.

#### IV.1 Medidas em $\text{HfFe}_2$

Primeiramente analisaremos o espectro do  $\text{HfFe}_2$ . Olhando para as Figs. 12.a e 13.a percebe-se que o espectro apresenta todos os seis picos, cada um com duas ressonâncias superpostas. Para se entender o que está acontecendo vamos analisar a estrutura cristalina e as possíveis orientações relativas entre o campo magnético e o gradiente de campo elétrico. O espectro é essencialmente devido à fase cúbica, uma vez que a fase hexagonal perfaz apenas 10% do total.

Tomando então o espectro como sendo da fase cúbica, pode-se ter as seguintes direções de magnetização preferenciais:  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  (Fig. 9).

A direção do gradiente de campo elétrico para os átomos de ferro é o do eixo ternário dos tetraedros que, por sua vez, coincide com a direção  $\langle 111 \rangle$ .

Se a direção da magnetização for  $\langle 111 \rangle$ , tem-se as seguintes características para os sítios ocupados pelos átomos de ferro: existem dois tipos de sítios magneticamente não equivalentes, que chamaremos I e II; no sítio tipo I o gradiente de campo forma um ângulo de  $\theta_I = 70^\circ 32'$  com a direção de magnetização  $\langle 111 \rangle$ ; no sítio tipo II o ângulo é nulo,  $\theta_{II} = 0^\circ$  (Fig. 9).

Pode-se perceber também que, desta maneira, existe dentro de uma célula unitária uma relação de três átomos de ferro com características do sítio I para um átomo de ferro para o outro sítio. Num espectro Mössbauer, estes ferros vão aparecer como dois conjuntos de seis ressonâncias diferentemente posicionadas e com intensidades relativas 3:1.

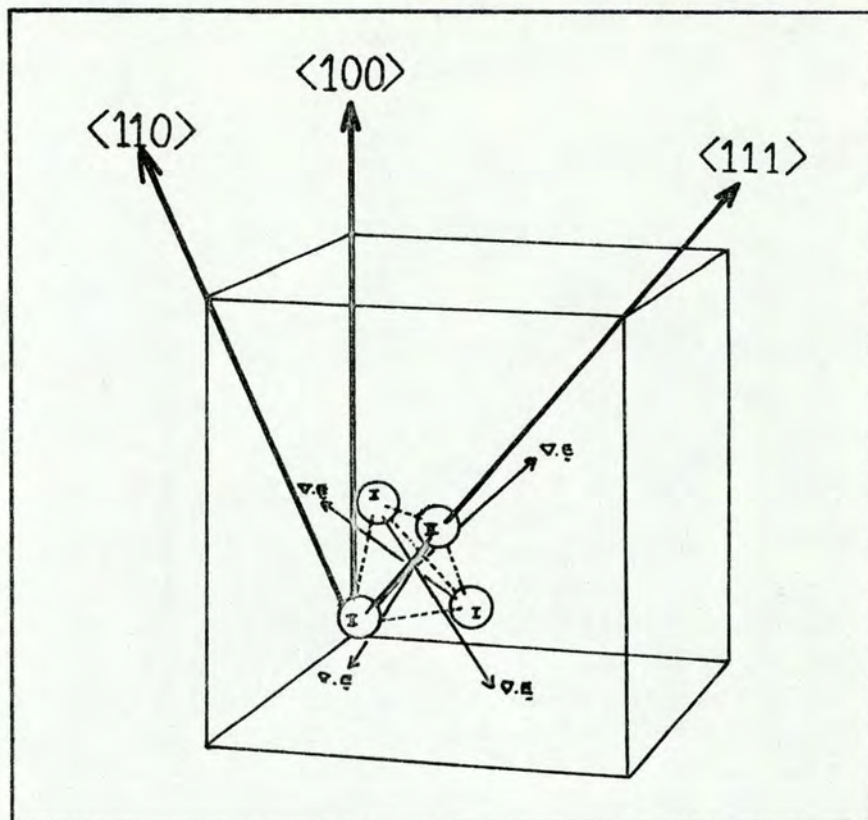


Fig. 9 - Direções dos gradientes de campo elétrico e magneti -  
zação.

Para a magnetização na direção  $\langle 110 \rangle$  aparecem também dois tipos de sítios com ângulos  $\theta_I = 35^\circ 16'$  e  $\theta_{II} = 90^\circ$  com a diferença que neste caso, os dois sítios estarão igualmente populados. Num espectro experimental devem aparecer novamente dois conjuntos de seis ressonâncias, mas com iguais intensidades.

Se a magnetização tem direção  $\langle 100 \rangle$  todos os sítios são equivalentes, esperando-se então apenas um conjunto de seis ressonâncias aparecendo no espectro.

Observemos agora a Fig. 10.b, onde estão reproduzidos os dados experimentais e a curva ajustada. Presumiu-se que existem ressonâncias conforme estão marcadas na Fig. por 1 até

12. Existem pares de linhas (exemplo 1 e 2, 3 e 4, etc) que estão relativamente bem resolvidas. Ao se efetuar o ajuste, o computador forneceu uma relação de áreas entre estes pares de 2,4:1. Conforme a análise das orientações dos campos que se fez acima, isto está próximo de 3:1. Portanto, é provável que o campo hiperfino tenha direção  $\langle 111 \rangle$ . No entanto, se algumas ressonâncias estão bem resolvidas, outras não estão, e estas não permitem uma avaliação segura dos parâmetros hiperfinos.

Com o objetivo de relacionar os dados experimentais com a situação física, construiu-se um modelo, do qual se procurou extrair a direção de magnetização, campos hiperfinos e interações quadripolares.

O modelo consistiu no cálculo teórico das posições dos picos, partindo-se de duas posições bem definidas nos dados experimentais, supondo-se que a direção de magnetização fosse  $\langle 111 \rangle$ . Cada uma das posições iniciais correspondia a um tipo de sítio de Ferro.

As amplitudes de cada conjunto de seis ressonâncias foram fixadas pela relação 3:2:1:1:2:3 e a razão da amplitude entre os dois conjuntos de 3:1.

O cálculo da energia das posições foi realizado através da diagonalização do hamiltoniano total, sem aproximações:

$$H_t = -g_r \vec{H} \cdot \vec{I}_{\mu_N} + H_Q$$

Neste cálculo deve-se levar em consideração que o gradiente de campo e o campo magnético formam entre si um ângulo diferente de zero. O desenvolvimento do hamiltoniano total está descrito no apêndice.



#### IV.2 Compostos $\text{HfFe}_{2-x}\text{Si}_x$

Neste e nos próximos itens passaremos a analisar o efeito do silício no composto "pseudo binário"  $\text{HfFe}_{2-x}\text{Si}_x$ .

Em primeiro lugar está-se supondo que o silício entra no composto substituindo os átomos de ferro. Chega-se a esta conclusão por questões de tamanho e de estequiometria. A análise foi realizada nos espectros a  $4,2^\circ\text{K}$  (Fig. 13) por estes estarem melhor resolvidos. O composto com 2,5% at de Si (Figs. 12.b e 13.b) não apresenta grandes alterações quando comparado com o  $\text{HfFe}_2$ . Somente aparecem alargamentos de linha e um pequeno aumento dos campos magnéticos dos ferros que "sentem" o ambiente de  $\text{HfFe}_2$ . Na Tabela IV.2 estão escritos os campos hiperfinos obtidos para este composto.

$\text{HfFe}_{1,95}\text{Si}_{0,05}$	$\theta_I = 70^\circ 32'$	$\theta_{II} = 0^\circ$	TEMP ( $^\circ\text{K}$ )
$H_{\text{hip}}$ (kOe)	$200 \pm 3$	$186 \pm 6$	300
$H_{\text{hip}}$ (kOe)	$220 \pm 3$	$207 \pm 6$	4,2

Tabela IV.2

Do composto com 5% at. de Si pode-se extrair informações mais expressivas. Fazendo uma análise do espectro deste composto que reaparece na Fig. 11.b vê-se que ainda existem átomos de ferro que sentem quase exclusivamente o ambiente de  $\text{HfFe}_2$  como se o silício não estivesse influenciando. Isto se nota pelo fato de que a primeira linha da esquerda para a di-

Na Fig. 10.a vê-se os espectros calculados para os dois sítios dentro deste modelo, e na Fig. 10.c está desenhada a envolvente obtida da soma dos dois espectros em 10.a.

O modelo e o ajuste estão em muito boa concordância, existindo apenas uma pequena discrepância com relação às amplitudes. Isto se explica porque no modelo usou-se a relação ideal para as amplitudes entre os seis picos de um dado conjunto, enquanto que os dados experimentais trazem consigo problemas de saturação por excesso de espessura da amostra e por interferência da fase hexagonal.

Desta maneira, concluiu-se que a magnetização tem direção  $\langle 111 \rangle$ . Achou-se dois valores para o campo magnético de cada sítio que diferem entre si de alguns KOe, conforme mostra a Tabela IV.1. Esta diferença é em geral atribuída a uma distribuição de campos dipolares diferente para os dois sítios (Bowden, 1973; Bowden et al, 1968).

HfFe <sub>2</sub>	$\theta_I = 70^\circ 32'$	$\theta_{II} = 0^\circ$	TEMP (°K)
H <sub>hip</sub> (kOe)	179 ± 2	173 ± 3	300
H <sub>hip</sub> (kOe)	204 ± 3	199 ± 3	4,2
$\Delta E_Q$ (mm/s)	-0,41	-0,41	300 (MOD)

Tabela IV.1

O  $\Delta E_Q$  que aparece na Tabela IV.1 foi extraído do modelo.

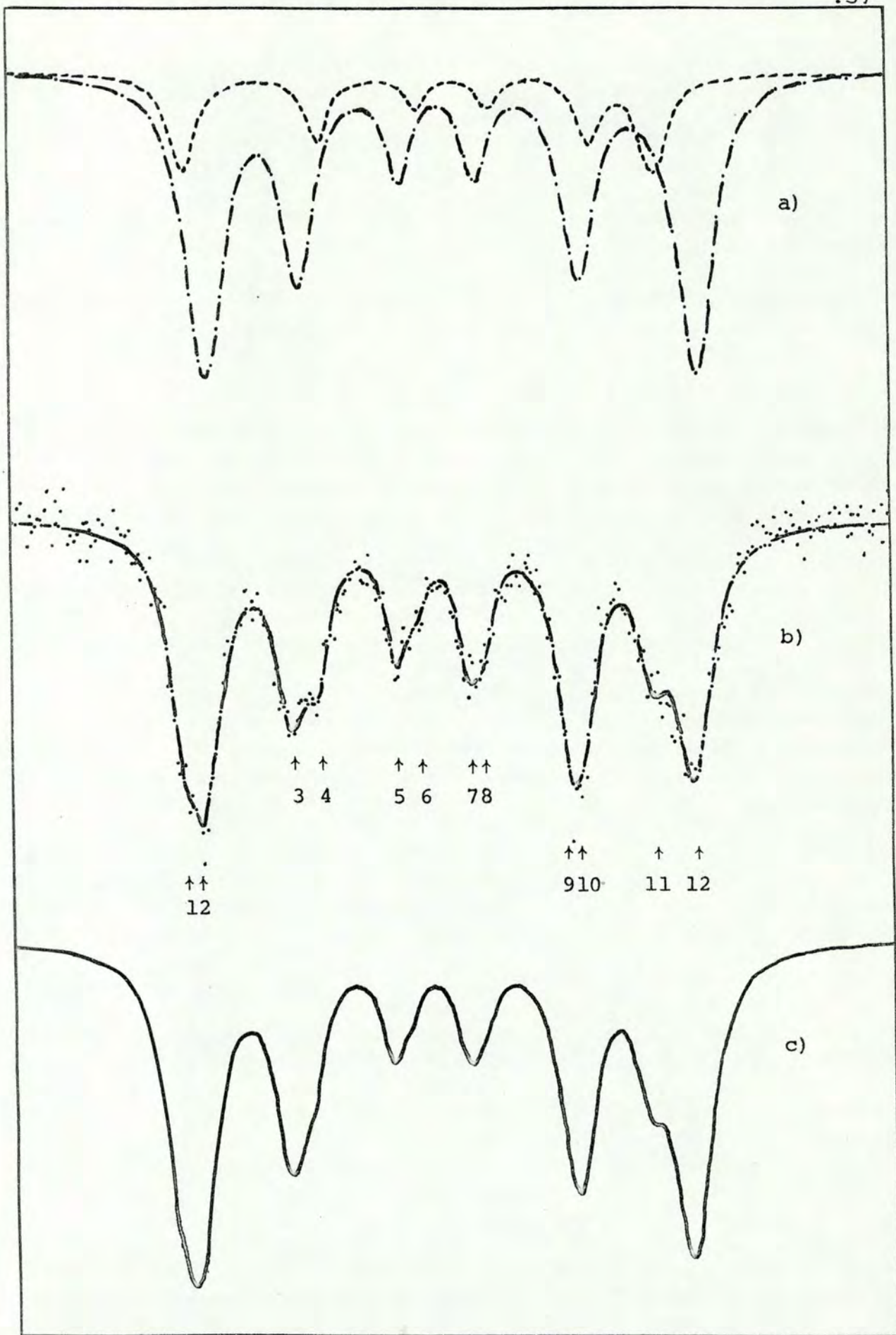


Fig. 10 - Análise espectral do HfFe<sub>2</sub>

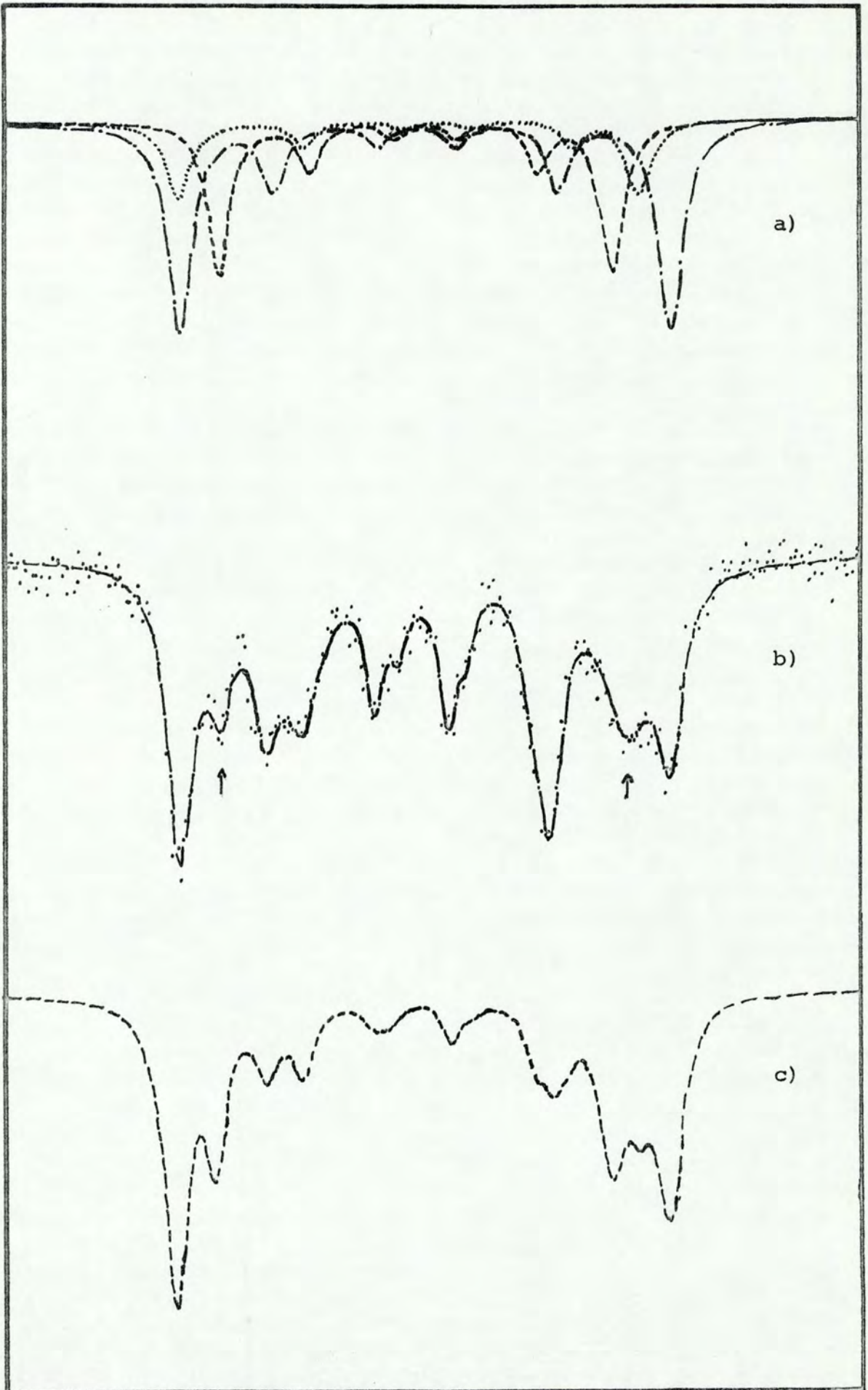


Fig. 11 - Análise espectral do  $\text{HfFe}_{1.9}\text{Si}_{0.1}$

reita não se alterou em intensidade em comparação com as outras. Este fato leva a concluir que ainda existem duas ressonâncias se somando nela. Percebe-se também que as únicas alterações que aparecem são as linhas indicadas pelas setas.

Fazendo um cálculo do número de átomos de ferro que sentem um silício como vizinho mais próximo, chega-se à conclusão de que 70% dos ferros dentro da amostra não devem ter silício como primeiro vizinho mais próximo, e 30% tem um silício. Isto leva a uma razão entre as duas situações de 7:3 ou 2,33:1. A razão entre as áreas das linhas 1+2 e 3 (1+2 são as duas ressonâncias consideradas no primeiro pico dos dados experimentais) calculadas pelo ajuste é de 2,4:1.

Pode-se concluir que os picos que aparecem a mais no espectro são devidos aos ferros que têm um silício como vizinho mais próximo.

O passo seguinte foi analisar o sistema da mesma forma como havia sido feito para o  $\text{HfFe}_2$  anteriormente, através de um modelo. Os ferros que não tem silício como vizinho mais próximo produzem um espectro com a mesma forma do  $\text{HfFe}_2$  puro, o que indica que não houve alteração do ângulo entre o campo magnético e o gradiente de campo elétrico. Apenas houve um aumento efetivo dos campos magnéticos para os dois sítios do ferro.

Os ferros com silício mais próximo têm as seguintes características: o gradiente de campo deve estar, para estes átomos, na direção da impureza; o campo magnético é menor para eles. O gradiente de campo estará, portanto, na direção das diagonais da face do cubo. O ângulo entre todas as diagonais das faces e a direção de magnetização  $\langle 111 \rangle$  foi calculado, chegando-se

a um único ângulo de  $\theta_{Si} = 35^{\circ}16'$ . Com isto, é de se esperar que todos os Fe com um Si como vizinho mais próximo apresentem um único espectro de seis linhas. Usando este ângulo e fazendo de  $\Delta E_Q$  e  $\Delta M$  parâmetros, obtêm-se as Figs. 11.a e 11.c. novamente existe uma discrepância de amplitudes, porém o interessante é a forma da curva e as posições dos picos comparados com a curva ajustada aos dados experimentais. Pode-se concluir, desta maneira, que nesta amostra temos pelo menos tres espectros distintos.

Os parâmetros e campos extraídos deste estudo estão transcritos na Tabela IV.3.

$Fe_{1,9}Si_{0,1}Hf$	$\theta_I = 70^{\circ}32'$	$\theta_{II} = 0^{\circ}$	$\theta_{Si} = 35^{\circ}16'$	TEMP ( $^{\circ}K$ )
$H_{hip}$ (Koe)	$196 \pm 3$	$183 \pm 5$	$159 \pm 7$	300
$H_{hip}$ (Koe)	$218 \pm 3$	$205 \pm 3$	$175 \pm 3$	4,2

Tabela IV.3

Por fim, resta analisar o espectro da amostra com 15% at de Si (Figs. 12.d e 13.d). Destes dados, poucas informações se pode tirar. Entre elas, vê-se que o espectro devido aos átomos de ferro em ambiente puro de  $HfFe_2$  desapareceu, mas ainda existe um vestígio de ferros com um silício mais próximo.

As Figs. 12.d e 13.d devem ser neste caso, a soma de vários espectros devido a um ou mais sílícios próximos. Outra evidência é que quanto mais silício, menores serão os campos magnéticos. Não existe espectro de raios-X para este composto.

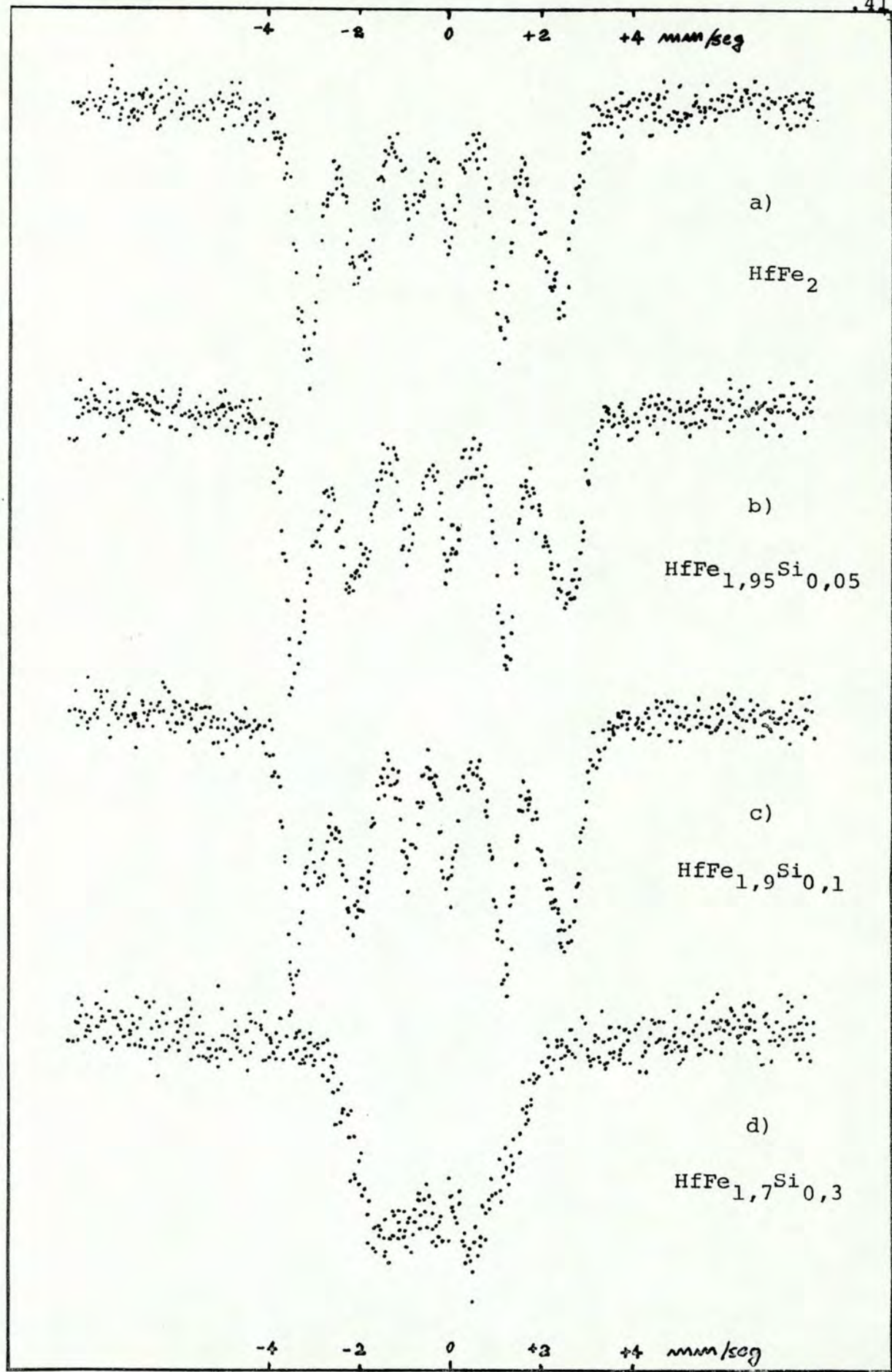


Fig. 12 - Espectros a 300°K

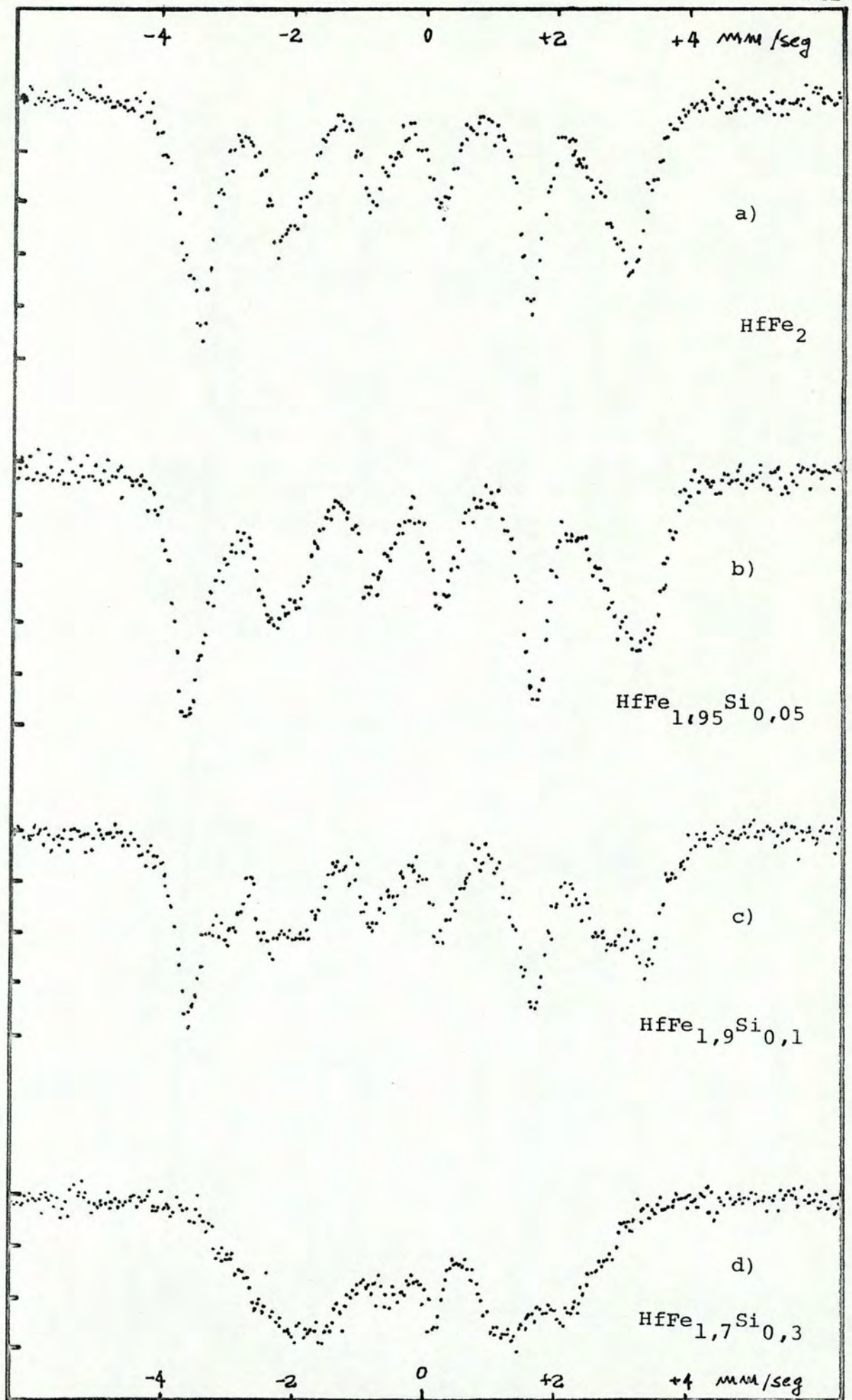


Fig. 13 - Espectros a  $4,2^{\circ}\text{K}$



Entre as medidas à temperatura ambiente e a  $4,2^{\circ}\text{K}$ , existe um aumento do campo magnético, como era de se esperar pela função de Brillouin.

#### IV.3 Medidas Acima da Temperatura de Curie

Destas medidas (espectros das Figs.14.a, b, c, d) pode-se tirar o valor de  $\Delta E_Q$  com mais precisão. Acima da temperatura Curie desaparece o desdobramento Zeeman.

Com a inclusão do silício no  $\text{HfFe}_2$ , o  $\Delta E_Q$  sofre um aumento na direção do composto com 5% de Si e depois cai para um valor menor.

Aparentemente não existe, neste caso, diferenciação entre ferros que têm silício mais próximo e os outros, porque a interação quadrupolar parece ser única. Pode ser que existam duas interações, mas uma delas estaria mascarada pela largura do desdobramento inicial (ver Tabela IV.4). Na Tabela abaixo estão discriminados os valores dos  $\Delta E_Q$  e as temperaturas em que foram obtidos os espectros. Na Fig. 15 estão colocados os  $\Delta E_Q$  em função da concentração de Si.

	$\Delta E_Q$ (mm/s)	TEMP ( $^{\circ}\text{K}$ )	Largura (mm/s)
$\text{HfFe}_2$	$-0.32 \pm 0.01$	$648 \pm 1$	0,31
$\text{HfFe}_{1.95}\text{Si}_{0.05}$	$-0.38 \pm 0.01$	$682 \pm 1$	0,34
$\text{HfFe}_{1.9}\text{Si}_{0.1}$	$-0.39 \pm 0.01$	$699 \pm 1$	0,32
$\text{HfFe}_{1.7}\text{Si}_{0.3}$	$-0.31 \pm 0.01$	$514 \pm 1$	0,36

Tabela IV.4

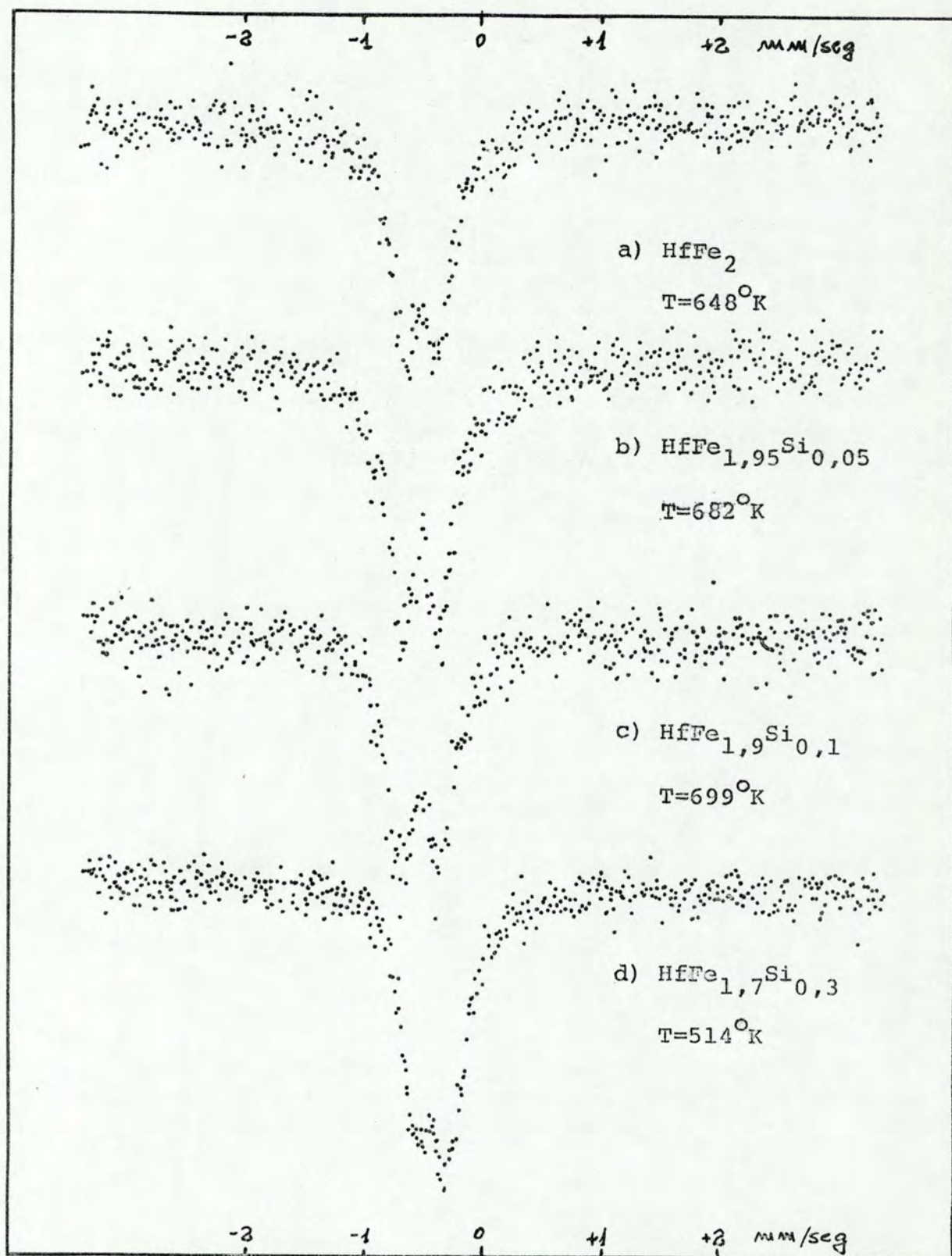


Fig. 14 - Espectros acima da temp. Curie

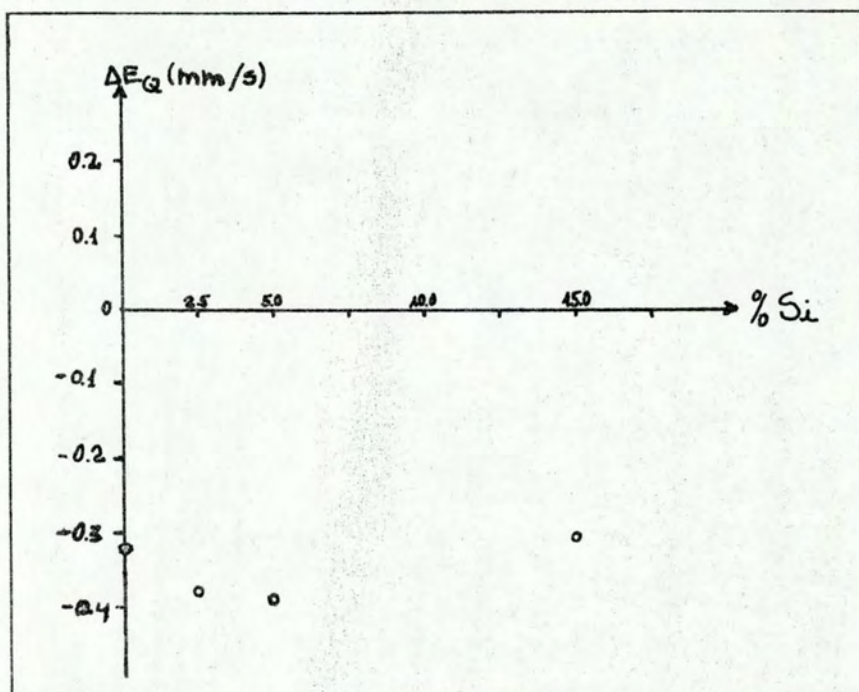


Fig. 15 -  $\Delta E_Q$  em função da concentração.

Os erros dos pontos na figura acima são das dimensões dos círculos.

## V - DISCUSSÃO

Nesta altura, convém comparar os valores de campo magnético hiperfino do  $\text{HfFe}_2$  obtidos por outros pesquisadores, com os resultados deste trabalho (Tabela V.1).

Os resultados obtidos por estas pessoas, em geral vêm acompanhados de restrições quanto à sua confiabilidade, uma vez que os espectros por elas analisados se encontravam muito difusos. Isto, em geral, é atribuído a uma grande mistura das duas fases, a cúbica e a hexagonal. Queremos acreditar que os resultados desta dissertação sejam os melhores até o momento, pela excelência das amostras e pelo estudo cuidadoso que se realizou dos espectros.

Na Tabela abaixo também estão relacionadas as populações relativas entre os dois sítios e as temperaturas nas quais foram obtidos os espectros.

	H(I) = $70^{\circ}32'$	H(II) = $0^{\circ}$	P(I)/P(II)	TEMP (K)
JHA et al (1972)	190 KOe	170 KOe	1,25:1	300
GUIMARÃES (1969)	$230 \pm 3$ KOe	$210 \pm 2$ KOe	~3:1	78
LIVI et al (1975)	$184 \pm 2$ KOe	$176 \pm 3$ KOe	2,5:1	300
ESTE TRABALHO	$179 \pm 2$ KOe	$173 \pm 3$ KOe	2,4:1	300
ESTE TRABALHO	$204 \pm 3$ KOe	$199 \pm 3$ KOe	2,4:1	4,2

Tabela V.1 - Campos hiperfinos do  $\text{HfFe}_2$

A diferença entre os dados de Livi et al e os deste trabalho a 300 K, tem origem no grau de precisão com que foi tratado o hamiltoniano. Os primeiros foram obtidos usando a aproximação  $eqQ/\mu_I H \ll 1$  e os nossos usando o hamiltoniano total sem aproximação (apêndice).

Existe, como já havíamos mencionado anteriormente, uma diferença entre os campos dos dois sítios do ferro. Muitos pesquisadores têm constatado esta diferença em uma série de outros compostos intermetálicos e os dois campos diferem de aproximadamente 7%, o que não pode ser explicado apenas por considerações de interações quadripolares.

Após estudar este problema, Bowden et al (1968) e Bowden (1973), chegaram à conclusão de que as diferenças podem ser atribuídas a duas causas:

- a) ao não alinhamento do eixo quadripolar elétrico axial - mente simétrico, com o do campo magnético interno;
- b) a campos dipolares locais que podem ou não ser colineares com a direção de magnetização.

O item a) corresponde a apenas um tratamento mais rigoroso para o cálculo das energias quando o campo magnético forma um ângulo diferente de zero com o gradiente de campo elétrico.

O item b) leva em conta que no hamiltoniano magnético as contribuições dipolares não têm necessariamente a mesma direção que a magnetização, gerando uma pequena anisotropia.

Wertheim e Wernick (1963) fizeram o seguinte estudo a respeito da origem dos campos hiperfinos nos intermetálicos de fase de Laves. Se compararmos os campos magnéticos hiperfinos obtidos para os intermetálicos (variam de 170 KOe até 230 KOe)

com os de ligas do grupo metálico 3d (que variam de 340 KOe (ferro) até 260 KOe (cobre-níquel)), vemos que os intermetálicos possuem campos menores. A diferença pode ter duas origens: pode ser devida a uma diferente polarização dos elétrons de condução; ou pode também resultar, em parte, de um decréscimo no momento da camada d do Fe.

Os dois pesquisadores constataram que praticamente não existe diferença entre os deslocamentos isoméricos dos compostos intermetálicos e das ligas de ferro com metais do grupo 3d. Este fato indica que as configurações dos ferros nos dois casos são similares. Além disso, notaram que, para diversos compostos, os campos hiperfinos quase não variavam com a alteração do componente A de  $AFe_2$ . Este comportamento requer que a configuração dos átomos de Fe nestes compostos seja a mesma. Isto significa que praticamente toda a polarização dos elétrons de condução é devida aos átomos de ferro com mínima participação dos átomos A.

Portanto, a partir dos campos hiperfinos e dos deslocamentos isoméricos, chegaram à conclusão de que a banda d associada com a sub-rede de ferros nos intermetálicos tem propriedades similares às do ferro metálico.

Como complementação, medidas de magnetização confirmaram que as propriedades magnéticas macroscópicas dos átomos de ferro nestes compostos são parecidas às do ferro metálico.

Em resumo, podemos considerar as origens dos campos hiperfinos nos compostos intermetálicos como sendo as mesmas do ferro metálico.

O Háfrio não carrega momento magnético, sendo, portanto, o campo efetivo produzido totalmente pela sub-rede dos átomos de Fe.

A introdução do silício no composto  $\text{HfFe}_2$  provoca uma série de alterações nos campos hiperfinos, as quais devem ser associadas a alguns dos termos da expressão geral do campo efetivo reescrita abaixo:

$$H = H_c + H_{\text{con}} + H_{\text{nloc}} + H_L + H_{\text{Dip}}$$

Constatou-se, especialmente no composto com 5% de Si, que:

- a) o campo que se está considerando como devido a ferros que sentem ambiente de  $\text{HfFe}_2$  aumentou;
- b) o campo originado pelos ferros com um silício mais próximo diminuiu.

Deve-se alertar para o fato de que os ferros do item a) sentem efetivamente a presença do silício por mais atenuada que esta seja.

Após o exame das várias contribuições, chegou-se à conclusão de que aquelas que podem sofrer alterações para explicar a diminuição do campo são,  $H_{\text{con,nloc}}$  e, talvez, uma pequena contribuição dipolar insignificante, originada pela distorção que se deve à impureza (Van der Woude e Sawatzky, 1974).

A variação de  $H_{\text{con,nloc}}$  pode ter suas origens: uma devido à ausência do átomo de ferro que foi substituído pelo silício não magnético, e a outra devido aos diferentes potenciais que sentem elétrons de condução com diferentes spins. A primeira, e principal, é gerada essencialmente pela falta do ferro que

possuía spin e que contribuía negativamente para o campo hiperfino através da polarização dos elétrons de condução. A segunda origem pode ser ilustrada pelo método da Daniel-Friedel (1963). Neste modelo, a impureza é imaginada ser um potencial quadrado de tal maneira a tornar efetiva a blindagem da carga adicional  $\Delta Z$ , introduzida por ela ( $\Delta Z$  = diferença de elétrons de valência entre a impureza e o átomo de ferro). O potencial é obviamente proporcional ao  $\Delta Z$ . Da física clássica sabe-se que um condutor, um campo elétrico de longo alcance não pode existir, ou seja, o excesso de carga será blindado localmente pelos elétrons móveis. Esta blindagem está, no entanto, condicionada à existência da interação de polarização de spin que trata das duas orientações de spin diferentemente. Se considerarmos os spins 3d como para cima, então no modelo isto vai aparecer como um potencial adicional  $V_T$ , de tal maneira que os elétrons de condução de spin para baixo sentirão um potencial mais atrativo do que aqueles com spin para cima. Na Fig. 16 estão esquematizadas as duas situações.

Em outras palavras, a interação de troca produz um abaixamento em energia da semi-banda de condução com spins para cima, enquanto o contrário ocorre para a outra semi-banda de spins para baixo.

Uma vez que o potencial é proporcional a  $\Delta Z$  e depende de  $V_T$ , tem-se as seguintes situações (Fig. 17):

a)  $\Delta Z$  pequeno: significa  $V(\Delta Z)$  pequeno e, neste caso, normalmente ocorre que  $V(\Delta Z) \lesssim V_T$ . Com isto, a impureza será principalmente blindada com elétrons com spin para baixo. Portanto, é de se esperar que a partir disto exista uma contribuição po-



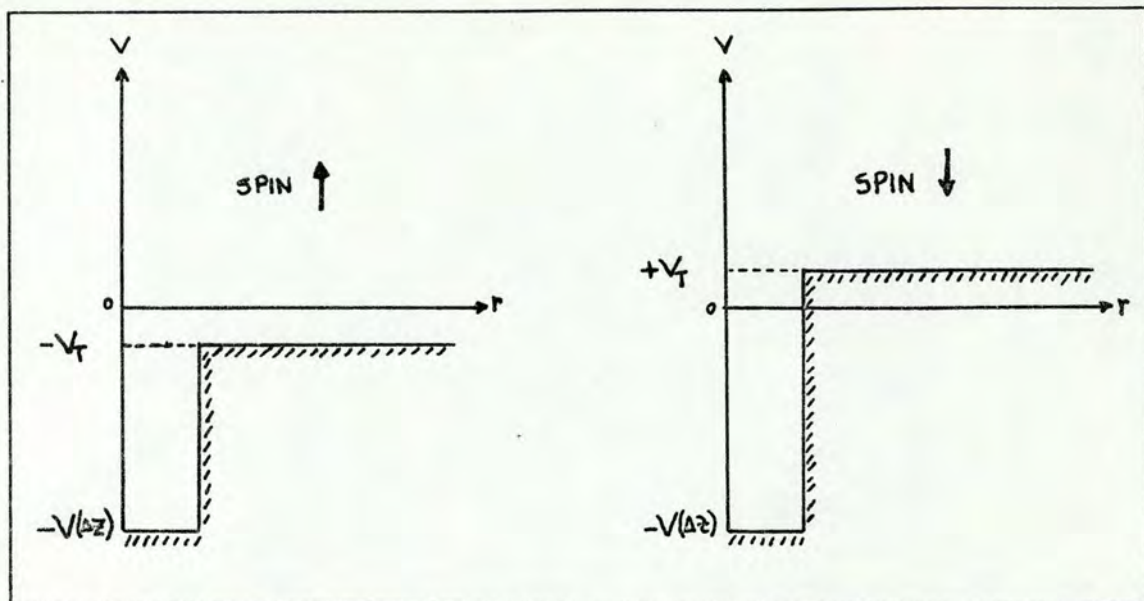


Fig. 16

sitiva para o campo (que é negativo no total), no sítio do ferro, por uma menor probabilidade de presença destes tipos de elétrons no núcleo.

b) Se  $\Delta Z$  é grande,  $V(\Delta Z) > V_T$ . Assim, os dois tipos de elétrons 4s vão participar igualmente da blindagem.

Deve-se salientar que dentro da banda s existe um maior número de elétrons com spin para cima. Então o campo na impureza deve ser positivo e nos átomos de ferro vizinhos isto deve se refletir como uma contribuição negativa (diminuição da positiva que os elétrons para cima provocavam).

Supondo que o silício entrega os seus 4 elétrons  $3s^2 3p^2$  para a banda, então  $\Delta Z = 3$ , o que é considerado grande. Desta maneira, ter-se-ia a contribuição descrita no item b). No entanto, na Tabela V.2 a seguir (Van der Woude e Sawatzky, 1974) estão relacionadas as variações de campo para diversas ligas de ferro com impurezas não magnéticas. Nota-se que as variações não dependem do tipo de impureza, ou seja, não dependem de  $\Delta Z$ .

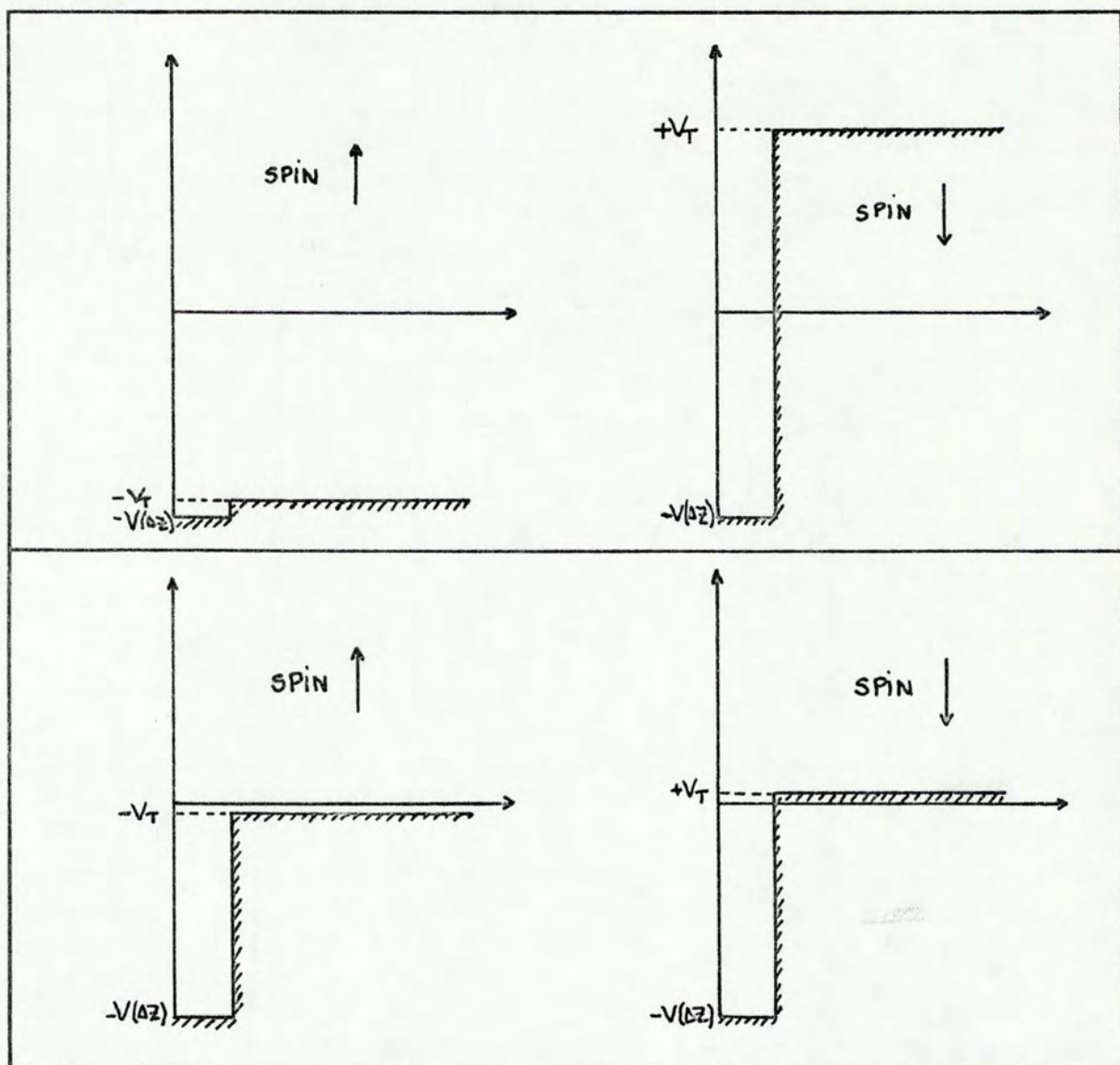


Fig. 17

IMPUREZA	$\Delta H$	$\Delta Z$
As	-25.1	4
Sb	-21.3	4
Si	-26.0	3
Ge	-23.0	3
Sn	-22.1	3
Al	-22.5	2
Ga	-20.0	2

Tabela V.2

Portanto, a redução do campo se deve principalmente à ausência do Fe que foi substituído por um Si. Não se pode tirar nenhuma conclusão a respeito da influência da blindagem no campo.

Uma descrição mais real do modelo para a blindagem e seus efeitos na densidade de carga foi desenvolvida por Kohn e Vosko (1960).

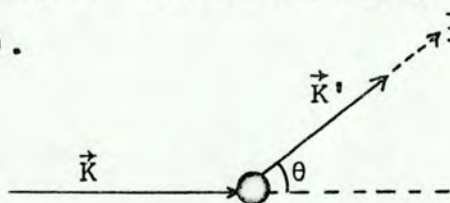
Basicamente eles assumiram que, inicialmente, existe um cristal representado por um potencial  $U(\vec{r})$  periódico e que os elétrons são descritos por funções de onda tipo funções de Bloch. Quando se introduz uma impureza, surge um potencial perturbador  $U'(\vec{r})$ . Os elétrons serão agora descritos pela equação de Schrödinger:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) + U'(\vec{r}) \right] \psi = E \psi$$

Quer-se obter a solução desta equação e analisar a forma assintótica dela. Ou seja, o que se está fazendo é uma teoria de espalhamento para funções tipo Bloch. Em completa analogia com a teoria do espalhamento de uma onda plana, acha-se

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) + \left[ f(\vec{k}, \vec{k}')/r \right] \phi_{\vec{k}'}(\vec{r})$$

onde  $\phi_{\vec{k}}$  = funções tipo Bloch não perturbadas e  $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$  e  $\vec{k}' = k'(\vec{r}/r)$ .



Assume-se que  $f(\vec{k}, k')$  depende sô da magnitude de  $\vec{k}$  e do ângulo  $\theta$  entre  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$ .  $f_k(\theta)$  pode ser expandido em esféricos harmônicos:

$$f_k(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) (e^{2i\eta_{\ell}(k)} - 1) P_{\ell}(\cos \theta)$$

$\eta_{\ell}$  = deslocamentos de fase que dependem do potencial.

Para  $\vec{r}$  grande o excesso de densidade eletrônica será:

$$\Delta\rho_k(\underline{r}) = |\psi_k(\underline{r})|^2 - |\phi_k(\underline{r})|^2$$

Calculando os termos desta equação chega-se ao resultado final:

$$\Delta\rho_k(r) = - \left(\frac{1}{4\pi^2}\right) \left(\frac{1}{r^3}\right) \{ \exp(2ik_f r) [\mu_{k_F}(\vec{r})]^2 k_F f_{k_F}(\pi) + \text{CTE} \}$$

onde  $\vec{k}_F$  = vetor de onda no nível de Fermi

$\mu_k$  = função de Bloch

Em termos do resultado de Friedel ( $\mu_{k_F}(\vec{r}) = 1$ , ondas planas) teremos:

$$\Delta\rho_{\text{FRIEDEL}} = A \frac{\cos(2k_F r + \phi)}{r^3}$$

onde

$$A = \frac{1}{2\pi^2} \left( \left\{ \sum_{\ell} (2\ell+1) [-\text{sen } \eta_{\ell} \cos(\eta_{\ell} - \ell\pi)] \right\}^2 + \left\{ \sum_{\ell} (2\ell+1) [-\text{sen } \eta_{\ell} \text{sen}(\eta_{\ell} - \ell\pi)] \right\}^2 \right)^{1/2}$$

$$\phi = \tan^{-1} \frac{\sum_{\ell} (2\ell+1) \text{sen } \eta_{\ell} \cos(\eta_{\ell} - \ell\pi)}{\sum_{\ell} (2\ell+1) \text{sen } \eta_{\ell} \text{sen}(\eta_{\ell} - \ell\pi)}$$

Como se pode ver, a densidade de carga dos elétrons que fazem a blindagem da impureza, além de diminuir com fator  $1/r^3$ , tem agora um comportamento oscilatório. Este comportamento dá origem a gradientes de campo elétrico que podem atuar nos momentos quadripolares.

Nos espectros de alta temperatura constatou-se que não existem dois tipos de gradientes de campo atuando sobre ferros diferentes. Portanto, é de se pensar que a densidade de carga em torno da impureza deve decrescer rapidamente de tal maneira que esta produza apenas um efeito da ordem da largura de linha nos ferros primeiros vizinhos. Como o  $\Delta E_Q$  aumentou na série com Si, supõe-se que a densidade de carga em todo o cristal, de modo geral, diminuiu, e em torno das impurezas aumentou (na ordem do raio atômico).

De acordo com o que foi desenvolvido no Capítulo II.3 vimos que um abaixamento da densidade eletrônica deve estabilizar a fase se esta for instável. Estudos do sistema  $Zr(Fe_{1-x}Co_x)_2$  efetuados por Hilscher e Kirchmayr (1975) revelaram que aumentando a concentração de Co, maior número de elétrons se adicionam ao sistema (aumente a concentração) e o nível de Fermi é deslocado, presumivelmente, de uma alta densidade de estados para uma região de baixa densidade. No nosso caso estamos supondo que a concentração eletrônica diminuiu, o que deslocaria o nível de Fermi de uma região de baixa densidade de estados para uma região de mais alta densidade. O  $\Delta E_Q$  e, portanto, o gradiente de campo elétrico, aumentou na série com silício. No Capítulo II.2 vimos que o gradiente de campo elétrico é proporcional à densidade de estados

$\eta(E_F)$ , de onde se conclui que o modelo acima é coerente.

Cabe salientar que o comportamento do silício é, de certa forma, inesperado. Ele deveria atuar como doador de elétrons, como normalmente atua em compostos iônicos e covalentes. No entanto, no  $\text{HfFe}_2$  atua como se fosse um sumidouro de elétrons, que provavelmente têm origem na blindagem que se faz necessária. Gupta, Rajan e Beck (1960) notaram que a adição de Si em fases  $\sigma$  de elementos de transição estabilizam esta fase em concentrações eletrônicas maiores do que aquelas nas quais a fase normalmente ocorre. Eles explicam o resultado atribuindo ao silício uma tendência de atuar como aceitador de elétrons.

Nós interpretamos este comportamento como sendo devido à forte blindagem do silício pelos elétrons de condução. Esta blindagem causa uma redução, em média, da densidade eletrônica.

Uma tentativa para explicar o aumento do campo magnético nos sítios que não tem silício como vizinho mais próximo, pode ser feita se forem levadas em conta oscilações de spin. Existem resultados experimentais obtidos em ligas de FeSi e FeAl por Stearns (1972), Cranshaw (1972) e outros, em que mostram a variação de campo magnético para vizinhos ferro de um silício (buraco magnético), em função da distância dele. Esta variação tem um comportamento senoidal decrescente. Entre as teorias que existem para explicar estas variações estão as de RKKY (Ruderman e Kittel, 1954; Kasuya, 1957, Yosida, 1957), Blandin e Caroli (1966), Grüner et al (1972). Em todos eles o comportamento senoidal é o mesmo, variando apenas a função decrescente de  $r$  desde  $r^{-4}$  até  $r^{-2}$ , respectivamente. Na Fig. da página seguinte tem-se desenhados a forma da curva que se traçou para

esta variação de campo em função das distâncias das diversas camadas de vizinhos, e os dados experimentais de Stearns e Cranshaw.

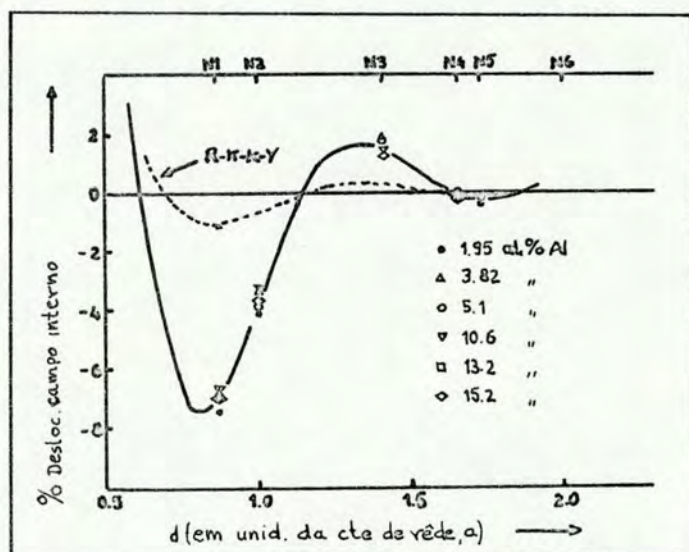


Fig. 18 - Percentagem relativa dos deslocamentos do campo magnético interno medidos em um átomo de  $Fe^{57}$ , causados quando se coloca Al em várias camadas vizinhas.

No caso do  $HfFe_{1,9}Si_{0,1}$  talvez ocorra que a camada  $N_2$  de segundos vizinhos já esteja na parte positiva da curva, lugar ocupado por  $N_3$  na figura acima.

Num modelo simples, grosseiro e apenas qualitativo, pode-se supor que os dois dados extraídos com relação ao campo magnético para primeiros vizinhos mais próximos e para aqueles que são segundos vizinhos mais próximos de um silício, podem ser colocados como na figura seguinte, numa analogia com FeSi e FeAl.

O composto com 5% de Si tem 0,8 silícios por célula uni-  
tária, o que não nos permite ter vizinhos de 3ª ordem ou mais.

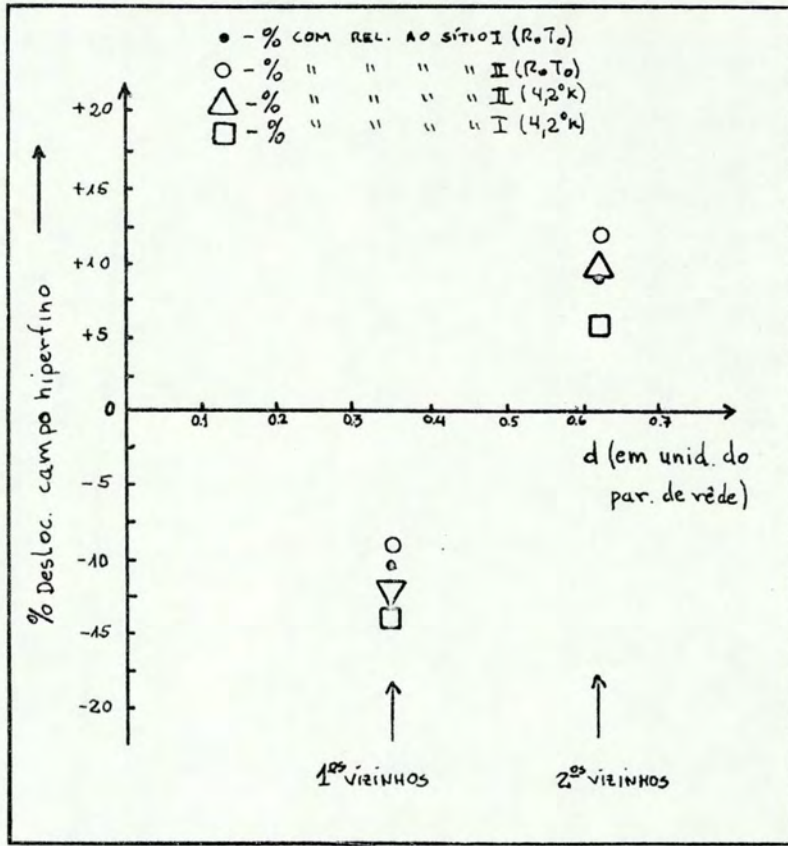


Fig. 19



## CONCLUSÕES

A partir do estudo das interações hiperfinas realizado no composto intermetálico  $\text{HfFe}_2$  e das perturbações produzidas pela substituição estequiométrica de ferro por silício neste composto, chegou-se a uma série de conclusões sobre as variações que ocorrem nas densidades de spin e de carga no composto, no nível de Fermi e na densidade de estados eletrônicos neste nível.

Para o composto  $\text{HfFe}_2$  concluímos que os campos hiperfinos para os dois sítios magneticamente não equivalentes são  $179 \pm 3$  kOe e  $173 \pm 3$  kOe, onde o primeiro corresponde ao ângulo de  $70^\circ 32'$  entre a magnetização e o gradiente de campo elétrico, e o segundo ao ângulo de  $0^\circ$ . Da mesma forma se concluiu que a direção de magnetização é  $\langle 111 \rangle$  o que concorda com Livi et al (1975).

Comparando os campos hiperfinos obtidos para o  $\text{HfFe}_2$  e para o  $\text{HfFe}_{1,9}\text{Si}_{0,1}$ , chegou-se à conclusão de que o decréscimo do campo hiperfino devido a átomos de ferro que têm um silício como primeiro vizinho mais próximo ( $159 \pm 7$  kOe), é essencialmente devido à falta do momento magnético do ferro que foi substituído pelo silício.

Ainda no composto  $x = 0,1$  foi determinado que os campos hiperfinos dos átomos de ferro que têm silício como segundo vizinho mais próximo aumentaram. Este fato foi associado a uma oscilação de spin, sendo esta interpretação a-

penas qualitativa. A oscilação apresenta o seu primeiro zero em torno do valor  $0,5 a_0$ , a partir da impureza, onde  $a_0$  é o parâmetro de rede.

Livi et al (1975) constataram através de raios-X a estabilização da fase cúbica nos compostos com silício. Notaram também que o parâmetro de rede do  $HfFe_2$  não se alterava com a inclusão de silício. Com isto concluíram que a estabilização da fase cúbica se deve a uma redução do número de elétrons de valência por átomo, ou seja, a uma redução da densidade eletrônica média nos compostos.

Notou-se que o gradiente de campo elétrico aumentou para o composto com  $x = 0,1$  e, além disto, permaneceu único dentro da largura de linha. Este último fato, nos levou a concluir que a extensão da blindagem, que acontece no silício e que provoca a redução da densidade eletrônica média, é da ordem do raio atômico.

Como a concentração eletrônica baixou, o nível de Fermi também sofre um abaixamento. O gradiente de campo elétrico é proporcional à densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi. Como o gradiente aumentou, concluiu-se que a densidade de estados também aumentou. Isto está de acordo com a análise de susceptibilidade magnética realizado por Hilscher et al (1975), na qual eles concluíram que, aumentando a concentração de Co (doador de elétrons) no sistema  $Zr(Fe_{1-x}Co_x)_2$ , aumenta a concentração eletrônica e desloca o nível de Fermi para uma densidade de estados mais baixa.

## APÊNDICE

## INTERAÇÕES HIPERFINAS MAGNÉTICA E QUADROPOLAR CONJUNTAS

Neste Apêndice calcularemos as energias da interação magnética e quadrupolar somadas, considerando o hamiltoniano total sem aproximações.

Supomos o caso particular em que o sistema tem simetria axial em torno do eixo z, ou seja,  $\eta$  na equação II.1.1 será nulo uma vez que  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$  e  $V_{xx} = V_{yy}$ . Portanto, os hamiltonianos magnético e quadrupolar podem ser escritos como:

$$H_M = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{H}; \quad H_Q = \frac{e^2 Qq}{4I(2I-1)} \left[ 3I_z^2 - I_{op}^2 \right]$$

e o hamiltoniano total

$$H_t = H_M + H_Q$$

Numa situação em que o campo magnético forma um ângulo  $\theta$  qualquer com o eixo principal do gradiente de campo elétrico, tomado como sendo na direção z do sistema de coordenada (figura 20), teremos:

$$H_t = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{H} + H_Q$$

$$H_t = -g\mu_N \left[ I_x H_x + I_y H_y + I_z H_z \right] + H_Q$$

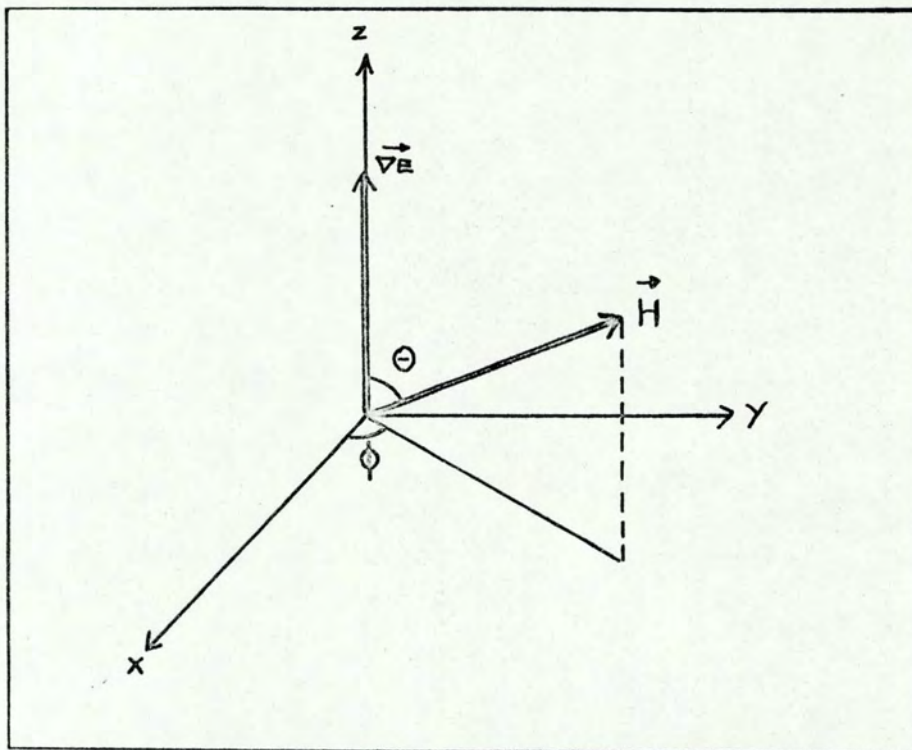


Fig. 20

substituindo

$$I_x = \frac{1}{2} (I_+ + I_-) \quad \text{e} \quad I_y = \frac{1}{2i} (I_+ - I_-)$$

$$H_t = -g\mu_N \left[ \frac{1}{2} (I_+ + I_-) H_x + \frac{1}{2i} (I_+ - I_-) H_y + I_z H_z \right] + H_Q$$

Pelo sistema proposto  $H_x = H \text{ sen } \theta \text{ cos } \phi$

$$H_y = H \text{ sen } \theta \text{ sen } \phi$$

$$H_z = H \text{ cos } \theta$$

Entrando com estas expressões em  $H_t$  sai facilmente que:

$$H_t = -g\mu_N H \left[ \frac{\sin \theta}{2} (I_+ e^{-i\phi} + I_- e^{-i\phi}) + I_z \cos \theta \right] + H_Q$$

mas para qualquer angulo  $\phi$  devemos ter a mesma situação, por -  
tanto, escolhamos  $\phi = 0$  e

$$H_t = -g\mu_N H \left[ \frac{\sin \theta}{2} (I_+ + I_-) + I_z \cos \theta \right] + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[ 2I_z^2 - I_{op}^2 \right]$$

Os valores esperados do hamiltoniano para as diversas transi -  
ções saem de  $\langle Im_I^0 | H_t | Im_I \rangle \equiv \langle H_t \rangle$ .

Usando

$$I_{\pm} |Im_I\rangle = \sqrt{(I \pm m_I)(I \pm m_I + 1)} |I, m_I \pm 1\rangle$$

$$I^2 |Im_I\rangle = I(I+1) |Im_I\rangle$$

$$I_z |Im_I\rangle = m_I |Im_I\rangle$$

chegaremos a

$$\begin{aligned} \langle H_t \rangle = & -g\mu_N H \left[ \frac{\sin \theta}{2} \left( \sqrt{(I-m_I)(I+m_I+1)} \langle Im_I^0 | I, m_I + 1 \rangle + \right. \right. \\ & \left. \left. + \sqrt{(I+m_I)(I-m_I+1)} \langle Im_I^0 | I, m_I - 1 \rangle \right) + m_I \langle Im_I^0 | Im_I \rangle \cos \theta \right] \\ & + \frac{e^2 q Q}{4I(2I+1)} \left[ 3m_I^2 \langle Im_I^0 | Im_I \rangle - I(I+1) \langle Im_I^0 | Im_I \rangle \right] \end{aligned}$$

Para o  $F_e^{57}$  com  $I = 3/2$ , teremos:

$m' \rightarrow$	3/2	1/2	-1/2	-3/2	$m$ $\downarrow$
$\langle H_t \rangle =$	$-\Delta M \frac{3}{2} \cos \theta + \frac{\Delta E_Q}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} [\Delta M \sin \theta]$	0	0	3/2
	$-\frac{\sqrt{3}}{2} \Delta M \sin \theta$	$-\frac{1}{2} \Delta M \cos \theta - \frac{\Delta E_Q}{2}$	$-\Delta M \sin \theta$	0	1/2
	0	$-\Delta M \sin \theta$	$\frac{1}{2} \Delta M \cos \theta - \frac{\Delta E_Q}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} \Delta M \sin \theta$	-1/2
	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2} \Delta M \sin \theta$	$\frac{3}{2} \Delta M \cos \theta + \frac{\Delta E_Q}{2}$	-3/2

$$\text{com } \Delta M = g\mu_N H \quad \text{e} \quad \frac{\Delta E_Q}{2} = \frac{e^2 q Q}{4}$$

Os autovalores extraídos da matriz efetuando sua diagonalização, correspondem às energias dos níveis do desdobramento Zeeman mais o desdobramento quadripolar.

## REFERÊNCIAS

1. Blandin A. e Caroli B., *J.Chem.Sol.* 27, 503 (1966).
2. Bowden G.J., *J. of Phys.* 3F (12), 2206 (1973).
3. Bowden G.J., Bunbury D. St. P., Guimarães A.P. e Snyder R.E., *J. Phys. C (Sol. St. Phys.)* Vol. 1, Série 2, 1376 (1968).
4. Cranshaw T.E., *J. Phys. F Metal Phys.* 2, 615 (1972).
5. Daniel E. e Friedel J., *J. of Phys. and Chem. of Sol* 24, 1601 (1963).
6. Duff K.J. e Das T.P., *Phys.Rev.* B3, 192 e 2294 (1971).
7. Freeman A.J. e Watson R.E., *Phys.Rev.Lett.* 5, 489 (1960).
8. Freeman A.J. e Frankel R. B., Hyperfine Interactions, ed (Ac. Press - 1967).
9. Grüner G., *Sol. st. Comm.* 7, 1421 (1969).
10. Grüner G., Vincze E. e Cser L., *Sol. St. Comm.* 10, 347(1972).
11. Guimarães A., Tese de Doutorado, Manchester, U.K.(1969).
12. Gupta K.P., Rajan N.S. e Beck P.A., *Trans.Met.Soc.Aime* 218, 617 (1960).
13. Hilscher G.R. e Kirchmayr E., *Phys.St.Sol.* (a) 29, K 169 (1975).
14. Jha S., Ching Lu Lin, Blizzard M. e Boolchand P. *Int.Conf. on Appl. of the Möss. Effect*, (Israel), pg.F-21 (1972).
15. Kasuya T., *Theoret.Phys. (Kyoto)* 16, 45 (1957).
16. Kohn W. e Vosko S.H., *Phys. Rev.* 119, 912 (1960).
17. Kuhn W., *Phyl. Mag.* 8, 625 (1929).
18. Laves F. e Witte H., *Metalwirtschaft* 14, 645 (1936); 15, 840 (1936).
19. Livi F.P., Tese de Doutorado, IF-UFRGS (1974).
20. Livi F.P. e Brito R., a ser publicado (1974).

21. Livi F.P. e Rogers J.D., a ser publicado (1975).
22. Margulies S. e Ehrman J.R., Nuc.Inst. and Met. 12,131 (1961).
23. May L., Introduction to Mössbauer Spectroscopy, ed (Plenum Press, 1971).
24. Mössbauer R.L., Z. Physik 151, 124 (1958).
25. Rado & Suhl, Magnetism II A, ed (Ac. Press, 1965) pg. 224.
26. Ray S.N., Faesul Lee e Das T.P., Phys. Rev. 9A, 93 (1974).
27. Ruderman M.A. e Kittel C., Phys.Rev. 96, 99 (1954).
28. Stearns M.B., Phys.Rev. 129, 1136 (1963).
29. Stearns M.B., Phys.Rev. 6B, 3326 (1972).
30. Sternheimer R.M. e Foley H.M., Phys.Rev. 92, 1460 (1953);  
idem 102, 731 (1956); idem 132, 1637 (1963).
31. Siegbahn K., Alpha, Beta and Gamma-Ray Spectroscopy, ed (North-Holland, 1965).
32. Van der Woude F. e Sawatsky G.A., Phys.Rep. (Secção de Phys. Lett.) 12, nº 5, 335 (1974).
33. Vasquez A., Tese de Doutorado, IF-UFRGS (1973).
34. Wertheim G.K. e Wernick J.H., Phys.Rev. 125, 1937 (1963).
35. Wertheim G.R., Mössbauer Effect: Principles and Applications ed (Ac. Paperbacks, 1964).
36. Westbrook J.H., Intermetallic Compounds, ed (Willey N.Y., 1967).
37. Yosida K., Phys. Rev. 106, 893 (1957).