



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

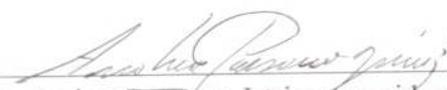
**Luiz Fernando Cótica**

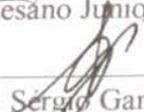
**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E  
MAGNÉTICAS DE COMPOSTOS  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{17-x}\text{MT}_x)$**

Este exemplar compreende a redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno Luiz Fernando Cótica

Maringá, 12 de fevereiro de 2001.

Banca Examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Andrea Paesano Junior - presidente

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Sérgio Gama

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Eduardo Di Mauro

---

Maringá-PR., Fevereiro - 2001.

## Abstract

Permanent magnetic materials have been extensively studied aiming to improve their magnetic performance. Usually, substitutional elements are introduced in binary compounds in order to attain optima intrinsic magnetic properties in pseudo-binary solid solutions.

In this sense, the present work investigated systematically the structural and magnetic properties of the compounds  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{MT}_x$ , where  $\text{MT} = \text{Ti}, \text{Zr}$  and  $\text{Hf}$ . The samples with different concentrations were prepared by arc melting followed by thermal annealing and characterized by x-ray diffraction, thermomagnetic analysis and, mainly, by Mössbauer spectroscopy.

Particularly, for the system  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ , the lattice parameters, the Curie temperature and the hyperfine fields were determined as a function of concentration in the range  $0 \leq x \leq 2.0$ . The results showed that: (i) the solubility limit of titanium in the compound is  $x = 0.8$ , (ii) the Curie temperature increases from  $130^\circ\text{C}$  for the binary compound up to  $620^\circ\text{C}$ , for that maximum titanium concentration, (iii) the substitution of iron by titanium gives rise to a magnetic interaction at room temperature with a weighted average magnetic hyperfine field increasing up to  $156 \text{ kOe}$  for  $x = 0.8$ . The analysis of the relative subspectral areas obtained from Mössbauer spectra reveal a preferential occupation of titanium by the 6c site at the same time that the 9d site is avoided. Possible correlations between magnetic and structural properties are discussed.

## Resumo

Materiais magnéticos permanentes têm sido extensivamente estudados com o objetivo de melhorar o desempenho magnético dos mesmos. Um dos métodos utilizados, é a introdução de elementos substitucionais em compostos binários objetivando uma otimização das propriedades magnéticas intrínsecas em soluções sólidas pseudo-binárias. Neste contexto, desenvolvemos no presente trabalho uma investigação sistemática das propriedades estruturais e magnéticas de compostos do tipo  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{MT}_x$ , onde  $\text{MT} = \text{Ti}, \text{Zr}$  e  $\text{Hf}$ . Amostras com diferentes concentrações foram preparadas em forno a arco, tratadas termicamente e caracterizadas por difração de raios-X, análise termomagnética e, principalmente, por espectroscopia Mössbauer. Particularmente, para o sistema  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ , foram determinados os parâmetros de rede, a temperatura de Curie e os parâmetros hiperfinos em função da concentração no intervalo  $0 \leq x \leq 2.0$ . Os resultados mostram que: (i) o limite de solubilidade do titânio no composto é  $x = 0.8$ , (ii) a temperatura de Curie cresce de  $13^\circ\text{C}$ , para o composto binário, até  $62^\circ\text{C}$ , para  $x=0.8$ , (iii) a substituição do ferro pelo titânio origina, a temperatura ambiente, uma interação magnética hiperfina com os campos magnéticos hiperfinos crescendo até um valor médio de  $156\text{kOe}$ , para a máxima concentração de titânio. As áreas subespectrais relativas obtidas nos ajustes dos espectros Mössbauer indicam, dentro do intervalo de solubilidade do titânio, uma ocupação preferencial pelo sítio 6c ao mesmo tempo em que o sítio 9d é evitado. Possíveis correlações entre propriedades magnéticas e estruturais são discutidas.

“A todos que algum dia desejaram o êxito deste  
trabalho.”

## Agradecimentos

São nestas horas que se faz justiça às pessoas que sempre estão ao nosso lado em nossa jornada. Mas, também, se cometem as grandes injustiças. Peço que me perdoem as pessoas que contribuíram para o sucesso deste trabalho e não foram lembradas neste momento.

Ao Prof. Dr. Andrea Paesano Jr., pela grande dedicação e paciência que teve ao me orientar neste trabalho, pois sem seu auxílio e experiência não seria possível o desenvolvimento deste.

Aos professores do grupo de materiais do DFI (Marlete, Maurício e César) pelo seu essencial apoio na realização deste trabalho.

Ao Centro Tecnológico da Marinha (CTM-Aramar), na pessoa do C.F. Luciano Pagano e, também, Selma Luiza Silva, pelas medidas de difração de raios-X apresentadas neste trabalho.

À CAPES, pelo suporte financeiro na realização deste trabalho.

Ao Dr. Roberto Câmara de Araújo, pelo seu essencial apoio nas minhas visitas ao LMBT no Instituto de Física Gleb Wataghin.

Aos amigos da pós-graduação, em especial aos colegas do grupo (Célia, Enio, Shalimar, Nica e Barco) pelo seu auxílio e companheirismo nos momentos de dificuldade.

Aos funcionários do departamento de física, sempre dispostos a auxiliar na solução de problemas técnicos encontrados. Em especial à Akiko, que nunca mede esforços em auxiliar os alunos.

Agradecimentos especiais aos meus pais e todos os meus familiares que me deram força e apoio nas horas mais difíceis.

A todos o meu sincero reconhecimento pelos seus esforços,

Luiz Fernando Cótica

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>01</b>
<b>2</b>	<b>Materiais Magnéticos Duros</b>	<b>05</b>
2.1	Introdução .....	05
2.2	Um Pouco de História .....	06
2.3	Os Compostos $TR_2MT_{17}$ .....	11
2.4	Efeitos de Elementos Substitucionais e Intersticiais nos Sistemas $TR_2MT_{17}$ .....	17
2.5	A Espectroscopia Mössbauer Aplicada ao Estudo dos Sistemas $TR_2Fe_{17}$ .....	21
<b>3</b>	<b>O Efeito Mössbauer</b>	<b>29</b>
3.1	Conceitos Físicos Básicos .....	29
3.1.1	Formato e Largura Natural da Linha .....	29
3.1.2	Ressonância nuclear .....	30
3.1.3	Efeitos de Recuo .....	32
3.1.4	O Efeito Mössbauer .....	36
3.2	As Interações Hiperfinas .....	37
3.2.1	Introdução .....	37
3.2.2	Interação Hiperfina Elétrica .....	38
3.2.3	Interação Hiperfina Magnética .....	48
3.2.4	Interações Hiperfinas Combinadas .....	50
3.3	Intensidades Relativas das Linhas de Ressonância ..	54
3.3.1	Probabilidades de Transição .....	54
<b>4</b>	<b>Preparação e Caracterização das Amostras</b>	<b>57</b>
4.1	Preparação das Amostras .....	57
4.2	Caracterização das Amostras .....	58
4.2.1	Difração de Raios-X .....	59
4.2.2	Análise Termomagnética .....	59

4.2.3	Espectroscopia Mössbauer .....	60
4.3	Metodologia de Ajuste dos Espectros Mössbauer .....	66
<b>5</b>	<b>Resultados</b>	<b>69</b>
5.1	Introdução .....	69
5.2	Difração de Raios-X .....	69
5.3	Análise Termomagnética .....	81
5.4	Espectroscopia Mössbauer .....	84
<b>6</b>	<b>Análise dos Resultados</b>	<b>94</b>
6.1	Difração de Raios-X .....	94
6.2	Análise Termomagnética .....	96
6.3	Espectroscopia Mössbauer .....	97
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>104</b>
<b>8</b>	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>105</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Desde os anos sessenta, uma nova classe de magnetos permanentes formados por uma combinação de terras-raras (TR) e metais de transição 3d (MT) vem ocupando o mercado mundial na forma de vários compostos. Apesar das gerações anteriores de magnetos permanentes (ferritas de bário e estrôncio) ainda constituírem a maior fração do volume de magnetos permanentes comercializados, os magnetos terra-rara - metal de transição (TR-MT) já são responsáveis por uma boa parte de um mercado que movimentava aproximadamente 3 bilhões de dólares por ano. Tudo isto, devido a uma melhor performance exibida por esta nova classe de materiais, revelada pelo seu produto energia ( $[BH]_{máx} \approx 30-40$  MGOe ou  $240-315$  kJ/m<sup>3</sup>), uma ordem de magnitude maior que os antigos magnetos. A desvantagem relativa, entretanto, é o alto custo desta nova geração de materiais.

O primeiro magneto comercial TR-MT foi o composto  $\text{SmCo}_5$ , desenvolvido originalmente em 1967, nos laboratórios Philips da Holanda, por K. H. J. Buschow e seus colaboradores. Eles obtiveram um  $[BH]_{máx} \approx 8$  MGOe ( $65$  kJ/m<sup>3</sup>). A princípio, a grande coercividade observada nestes compostos foi associada com a sub-rede do cobalto. No entanto, vários estudos posteriores mostraram que a razão para o sucesso destes compostos estava na combinação dos elementos 3d e 4f: os primeiros, por possuírem alta magnetiza-

ção de saturação e temperaturas de Curie apropriadas e, os últimos, por fornecerem anisotropia magnetocristalina efetiva ao material, levando a fortes coercividades.

Na esteira destes, surgiram os compostos  $TR_2MT_{17}$ , (onde  $MT = Fe, Co$  e  $Ni$ ;  $TR = Y$  e lantanídeos, exceção feita ao próprio lantânio) que são muito estáveis e possuem uma das maiores razões  $MT/TR$  entre todas as fases estáveis  $TR-MT$ . Isto implica em uma grande magnetização de saturação ( $M_S$ ) para esta família de compostos, também conhecida como fase 2-17.

Apesar do sucesso comercial do  $SmCo_5$ , nos anos setenta e início dos anos oitenta a segunda geração de magnetos de alta performance baseados na estequiometria  $TR_2MT_{17}$  foi extensivamente estudada por vários grupos de pesquisa. Entre eles, por exemplo, citemos Mishra e colaboradores e Hadjipanays e colaboradores, que estudaram compostos  $TR-MT$  do tipo  $Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_z$  com  $z = 7.0-7.7$  [01]. O  $[BH]_{máx}$  obtido destes estudos alcançou o valor de 33MGOe (260 kJ/m<sup>3</sup>).

Infelizmente, as fases  $TR_2MT_{17}$  possuem eixo-fácil planar, que não favorece a coercividade e origina baixas temperaturas de Curie. Isto é atribuído ao fato de que dois dos dezessete átomos 3d ocupam *dumbbell sites*, que exibem acoplamentos antiferromagnéticos. Isto desencorajou as pesquisas nas fases  $TR_2MT_{17}$  por muito tempo.

Na procura de novas fases sem os sítios *dumbbell* originou-se a terceira geração dos magnetos  $TR-MT$ . Em 1984, Sagawa e colaboradores desenvolveram um composto baseado na fase intermetálica  $Nd_2Fe_{14}B$ , que constitui o melhor magneto permanente de alta performance encontrado no mercado.

Em 1990, entretanto, um fato chamou novamente a atenção para as fases  $TR_2MT_{17}$ . Coey e Sun [02] descobriram que a incorporação de átomos intersticiais de nitrogênio produzia consideráveis melhoras nas propriedades magnéticas duras do sistema  $TR_2Fe_{17}$ . Compostos tendo como intersticiais átomos de carbono também apresentaram estas melhoras.

Nestes compostos intersticiais, as distâncias ferro-ferro são aumentadas se comparadas com as encontradas nos compostos binários originais, um acréscimo que, supostamente, causa o aumento na temperatura de Curie.

Infelizmente, estes compostos intersticiais, que apareceram como sendo promissores materiais magnéticos permanentes, são termodinamicamente instáveis e decompõe-se em nitretos e carbetos de terra-rara e  $\alpha$ -Fe nas altas temperaturas características da sinterização. Portanto, o processamento destes compostos para a fabricação de dispositivos é problemático.

Uma alternativa para se aumentar as distâncias de ligação é forçar a rede a se expandir através da troca dos átomos de ferro por átomos de elementos que possuam raios atômicos maiores. Examinando alguns trabalhos encontrados na literatura [03-15] verifica-se que a investigação em sistemas pseudo-binários concentra-se fortemente em substitucionais de gálio, alumínio e silício.

Surpreendentemente, poucos estudos sistemáticos de propriedades magnéticas são encontrados na literatura onde o ferro é substituído por metais de transição (à exceção de Mn, Co, Cr e Ni). Menor ainda é o número de trabalhos que investigam estes materiais privilegiando o estudo das interações hiperfinas. A Espectroscopia Mössbauer, no entanto, é extremamente adequada para conduzirmos estes estudos nestes sistemas, pois o ferro (i.e., o  $^{57}\text{Fe}$ ) funciona como uma sonda local, oferecendo informações sobre a vizinhança eletrônica e magnética. Além disto, e muito importante, é uma técnica de análise disponível localmente no DFI/UEM.

Assim, neste contexto, no presente trabalho investigamos o composto  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{MT}_x$  (onde, M = Ti, Zr e Hf) caracterizando-o através da difração de raios-X, da análise termomagnética e da espectroscopia Mössbauer. Particularmente para o substitucional titânio, foram determinados os parâmetros de rede ( $a, c$ ), a temperatura de Curie e os parâmetros hiperfinos em função da concentração ( $x$ ).

Por tratar-se de uma investigação onde o objeto de estudo são ímãs permanentes, no Capítulo 2 traçamos um breve histórico dos materiais magnéticos permanentes, além de descrever estrutural e magneticamente a fase 2-17, como reportado na literatura. São apresentados alguns dados pertinentes ao sistema  $TR_2Fe_{17}$  previamente publicados por outros autores e importantes para a posterior análise dos resultados desta pesquisa.

No Capítulo 3, por tratar-se da técnica de caracterização mais extensivamente utilizada neste trabalho, descrevemos resumidamente os princípios da espectroscopia Mössbauer.

Detalhes da preparação das amostras produzidas, bem como especificações referentes às técnicas de caracterização, são colocados no Capítulo 4. Também neste capítulo, pelo papel determinante que representam no contexto desta pesquisa, são indicados os critérios de ajuste dos espectros Mössbauer e de designação dos diferentes sítios de ferro individualizados por esta espectroscopia.

No Capítulo 5, são mostrados os resultados obtidos através das técnicas de caracterização. Gráficos e tabelas que traduzem estes resultados são dispostos sistematicamente.

Entretanto, uma análise detalhada dos resultados obtidos é feita no Capítulo 6.

E, finalmente, no Capítulo 7 arrolamos objetivamente as conclusões do presente trabalho.

## Capítulo 2

# Os Materiais Magnéticos Duros

### 2.1 Introdução

O propósito de um material magnético é fornecer um campo magnético em uma região particular do espaço. Um campo magnético pode ser produzido por uma corrente em um condutor ou por pólos em um magneto. Para um grande número de aplicações, magnetos permanentes são a melhor opção, porque eles produzem um campo constante sem o gasto contínuo de energia elétrica e sem gerar calor. Um magneto é fundamentalmente um dispositivo armazenador de energia. Esta energia é nele armazenada no momento da sua primeira magnetização, permanecendo indefinidamente no magneto, se este for devidamente produzido e manuseado. A energia de um magneto, que é principalmente a energia de seu campo externo, está sempre disponível para o uso e não é drenada por uso repetitivo, como a de uma bateria, porque um magneto não realiza trabalho em sua vizinhança. Em resumo, o magnetismo é permanente.

No início, e por um longo tempo, a única aplicação de magnetos permanentes foram agulhas de bússola. Hoje, as aplicações de mag-

netos na indústria, aplicações domésticas e em automóveis, formam uma grande lista de utilidades. Em um carro popular, por exemplo, existem aproximadamente 20 dispositivos baseados em magnetos permanentes. Em carros mais sofisticados, este número passa de 30. Poderíamos tentar listar todas as aplicações dos magnetos permanentes mas isto é praticamente impossível, pois esta lista seria enorme e provavelmente desatualizada. Mesmo assim, podemos listar algumas aplicações:

- equipamentos rotativos (motores, geradores, etc.);
- dispositivos posicionadores (medidores, discadores de telefones, contadores, etc.);
- chaves e controladores;
- meios de armazenamento de informações (discos e fitas magnéticas);
- separadores (para beneficiamento de minérios e remoção de ferro);
- prendedores (dispositivos de segurança, brinquedos, etc.).

Para um material ser candidato a aplicações como magneto permanente de alta energia, ele deve satisfazer três requerimentos básicos: (i) alta magnetização de saturação ( $M_S$ ), (ii) alta temperatura de Curie ( $T_C$ ) e (iii) um grande campo de anisotropia magneto-cristalina uniaxial ( $H_a$ ).

Na próxima seção apresentamos um resumo de alguns fatos, que marcaram a história dos materiais magnéticos, seguindo o excelente texto de revisão apresentado por K.H.J. Buschow [16].

## 2.2 Um Pouco de História

Os materiais magnéticos e suas aplicações são conhecidos há vários séculos e muitas das primeiras histórias sobre materiais magnéticos são tratadas com um caráter místico, associadas com as estranhas forças que eles exibiam. O material mais conhecido pela humanidade eram pedaços de rochas com comportamento magnético que continham  $Fe_3O_4$ . Estas rochas eram conhecidas na antiga Grécia e, como eram encontradas com maior abundância na região

da Magnésia, ficaram denominadas como magnetita.

Uma das primeiras aplicações para materiais magnéticos metálicos foi introduzida por William Gilbert, em 1600, na forma de agulha de bússola metálica. Já o primeiro material magnético feito em grande escala foi o aço de carbono, que foi desenvolvido durante a última parte do século XIX. Um progresso substancial veio com o aparecimento do aço de cobalto ou aço de Honda, em que aproximadamente 35% do ferro no aço Fe-W-C era substituído por cobalto. Devido ao alto preço do cobalto comparado com o ferro, aplicações tecnológicas deste novo tipo de material magnético permanente, praticamente, não existiram. Um passo mais adiante foi dado principalmente com a introdução do aço MK (também conhecido como *alnico*), em 1932, por Mishima (uma liga de Fe e Ni com pequenas quantidades de Co e Al). Não somente o preço, de aproximadamente um terço daquele do aço de Honda, mas também a sua performance como um material magnético permanente, foi melhor que a do aço de Honda.

A melhora nas propriedades magnéticas duras resulta, principalmente, da formação de uma micro-estrutura específica que pode ser obtida através de um tratamento térmico específico. Os magnetos de aços MK fabricados desta forma são considerados os precursores dos famosos magnetos Ticonal II, desenvolvidos em 1936.

Considerável liberdade na composição e no tratamento térmico deste sistema de ligas levou a uma otimização das propriedades magnéticas que, dois anos mais tarde, levaram ao aparecimento do Ticonal G. As microestruturas destes últimos magnetos não eram mais isotrópicas (como no Ticonal II), mas anisotrópicas. Um procedimento peculiar neste processo consiste de um tratamento térmico na presença de um campo magnético, para que o crescimento colunar de partículas ricas em ferro ao longo da direção  $\langle 100 \rangle$  possa ser realizado. Nos magnetos do tipo *alnico* mencionados acima, a anisotropia magnética é originada do formato típico dos precipitados ricos em ferro presentes na microestrutura. De fato, a máxima anisotropia magnética é limitada pela diferença no fator de desmagnetização entre a direção longa e a direção curta dos precipitados

ricos em ferro.

Ressalte-se, no entanto, que anisotropias magnéticas muito maiores podem ser obtidas em materiais de estrutura cristalina fortemente anisotrópica (simetria hexagonal ou tetragonal). Assim, em 1936, foi descoberto que no composto tetragonal  $\text{CoPt}$  a força coerciva era devida, principalmente, à presença de alta anisotropia magnetocristalina. Então, nos anos 60, compostos hexagonais cobalto-terra-rara do tipo  $\text{TRCo}_5$  fizeram sua estréia como materiais magnéticos permanentes. O composto  $\text{GdCo}_5$  foi descrito como tendo propriedades magnéticas duras extraordinárias por Hubbard e colaboradores, em 1960. O interesse por este composto permaneceu, de certa forma, modesto, devido à baixa magnetização deste, que é associada com a ligação antiparalela entre as subredes de magnetização do Gd e do Co. Nenhuma dureza magnética significativa, entretanto, foi encontrada em vários compostos de terras raras leves (por exemplo, o  $\text{NdCo}_5$ ) para que a ligação fosse ferromagnética e a magnetização fosse alta. Esta, provavelmente, deve ser a razão para que somente anos mais tarde Strnat e colaboradores, em 1967, descobrissem as excelentes propriedades magnéticas do  $\text{YCo}_5$ , incluindo uma enorme anisotropia magnetocristalina, alta temperatura de Curie e alta magnetização.

Inicialmente, pensava-se que a anisotropia magnetocristalina extremamente grande era devida à subrede do cobalto. Por esta razão, os esforços para preparar magnetos permanentes com grandes forças coercivas e grandes produtos energia foram focalizados em compostos do tipo  $\text{YCo}_5$  e  $\text{LaCo}_5$ , onde os componentes TR são não-magnéticos. Mais tarde, foi reconhecido que consideráveis vantagens poderiam ser derivadas da anisotropia da subrede dos terras-raras. Mas, de todos os elementos TR, somente o samário provou ser conveniente. Neste caso, virtualmente, não existe perda na magnetização de saturação devido ao acoplamento antiparalelo entre os spins dos TR e do cobalto, como é comumente observado nos compostos de metais 3d e terras-raras pesadas.

A inspeção de outros compostos binários TR-Co sugeriu que resultados melhores poderiam ser obtidos em compostos ricos em

cobalto que possuem alta magnetização de saturação, como os  $\text{TR}_2\text{Co}_{17}$ . De qualquer forma, a anisotropia da subrede do cobalto nestes compostos demonstra não ser uniaxial, embora a estrutura cristalina dos compostos  $\text{TR}_2\text{Co}_{17}$  seja derivada do composto  $\text{TRCo}_5$ . Podemos imaginar a sua construção através da substituição de um par de átomos de cobalto no sítio da terra-rara a cada três células unitárias. Os então chamados átomos de cobalto “*dumbbell*” são comumente considerados como responsáveis por uma anisotropia magnética desfavorável da subrede do cobalto nos compostos  $\text{TR}_2\text{Co}_{17}$ .

Um casamento entre a alta magnetização de saturação do  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  e a alta dureza magnética do  $\text{SmCo}_5$  foi obtida através de um cuidadoso controle da cinética da reação de precipitação em um material de composição aproximada  $\text{SmCo}_{7.7}$ , em que alguns dos átomos de cobalto foram substituídos por átomos de ferro e pequenas quantidades de cobre e zircônio. Altas forças coercivas foram obtidas através da aplicação de um tratamento de endurecimento por precipitação, o que resultou na formação de partículas bipiramidais da fase 2-17 (rica em ferro e cobalto) ao mesmo tempo com uma lâmina de uma fase mais rica em Samário. A alta coercividade é devida à parede de domínio fixada pela lâmina. Produtos energia da ordem de 33 MGOe ( $260 \text{ kJ/m}^3$ ) foram alcançados.

No entanto, os principais componentes dos materiais magnéticos permanentes descritos acima (samário e cobalto) são comparativamente caros. Por esta razão, muitos esforços foram feitos durante os anos 70 para se usar compostos baseados em ferro ao invés de compostos baseados em cobalto. Infelizmente, compostos binários TR-Fe com a estrutura  $\text{CaCu}_5$  não existem. Entretanto, compostos do tipo  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ , que são isotópicos com os  $\text{TR}_2\text{Co}_{17}$ , existem.

De qualquer forma, nestes compostos, dois dos dezessete átomos 3d ocupam o sítio “*dumbbell*”, acima mencionado, e têm um efeito desfavorável nas propriedades magnéticas. Acoplamentos antiferromagnéticos de momentos são frequentemente atribuídos à relativamente pequena separação entre vizinhos próximos de ferro, associada a estes sítios. Estes possuem uma prejudicial influência nas temperaturas de Curie, que variam desde 238 K no  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  até 476

K no  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ . A anisotropia da subrede 3d no  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$  é também desfavorável, uma vez que é favorecido um plano fácil mais do que um eixo fácil. Além disso, não podem ser esperadas influências benéficas de um campo cristalino induzido pela anisotropia da terra-rara. O campo cristalino no  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$  é tal que um eixo fácil de magnetização  $c$  da subrede da TR só pode ser esperado para um dos dois sítios cristalográficos TR no  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ , quando  $\text{TR} = \text{Er}, \text{Tm}$  e  $\text{Yb}$ . Somente no  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  a anisotropia da TR é suficiente para contrabalancear a anisotropia de plano fácil da subrede do ferro. Em compensação, o  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  é menos conveniente para aplicações práticas devido à baixa magnetização causada pelo acoplamento antiparalelo entre a subrede do terra-rara e a subrede do ferro.

Finalmente, em 1989, uma nova possibilidade foi encontrada para superar a baixa temperatura de Curie e a baixa anisotropia induzida pelo campo cristalino dos compostos  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ . Isto deu-se através de ligações com carbono (carbeto) e, em 1990, através da combinação com nitrogênio (nitreto).

Alguns anos antes, porém, um evento já tinha começado a mudar drasticamente esta situação. Em 1984, dois relatos independentes apareceram na literatura científica descrevendo a preparação e as propriedades de uma nova série de materiais magnéticos permanentes obtidos através da combinação do Nd, Fe e B. Tratava-se de um composto intermetálico ternário, com estrutura tetragonal e magneticamente duro. A fórmula de composição corresponde a  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e, por isso, ficou conhecido ordinariamente como fase 2-14-1.

Existem duas importantes características associadas com esta série de compostos. Em primeiro lugar, ela é baseada em ferro, que é muito mais barato do que o cobalto. Em segundo lugar, este composto possui uma estrutura cristalina que nos leva a uma interação de campo cristalino na qual não o Sm, mas, sim, o Nd e Pr produzem uma anisotropia uniaxial suficiente para aplicações em magnetos permanentes, como uma consequência do acoplamento ferromagnético entre o Nd (Pr) e os momentos do ferro e do, comparativamente grande, momento do Nd (Pr). As forças coercivas

atingidas em materiais baseados em Nd-Fe-B não são superiores às alcançadas pelos magnetos baseados em Sm-Co, mas existe uma evidente melhoria na indução magnética.

Os resultados de numerosas investigações mostram que muitas das deficiências dos materiais Nd-Fe-B podem ser resolvidas através de vários tipos de adições e modificações nos processos de fabricação. Paralelo a estes desenvolvimentos, foram descobertas outras séries de compostos ternários com propriedades promissoras para aplicações em magnetos permanentes. Estes compostos ternários incluem o tetragonal  $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ , isomorfo com o  $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , e, mesmo os já apontados compostos hexagonais ou romboedrais  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$  e  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ .

Um extenso número de outras redes ternárias podem, também, ser incluídas entre os compostos mais extensivamente estudados nos últimos anos. Duas séries importantes são caracterizadas através das fórmulas de composição  $\text{TRFe}_{12-x}\text{T}_x$  (onde T = Al, Ti, V, Cr, Mo, W e Si) e  $\text{TR}_3\text{Fe}_{29-x}\text{T}_x$  (onde T = Al, Ti e Cr).

A procura por séries e materiais melhorados anda lado a lado com um grande número de investigações em áreas da física fundamental. Estas investigações compreendem não somente propriedades magnéticas, termodinâmica, cinética, estrutura cristalina, transições de fase e efeitos de superfície mas também propriedades eletrônicas e estrutura de bandas. O número de ferramentas utilizado para estudar todas estas propriedades é impressionante. Os métodos experimentais aplicados envolvem praticamente todas as técnicas conhecidas atualmente pelos cientistas de estado sólido. Entre estes estão ressonância magnética nuclear, ressonância paramagnética, o efeito Mössbauer dirigido a uma variedade de núcleos, *muon spin resonance*, foto-emissão de raios-x e espectroscopia Auger, difração de neutrons e de raios-x, calorimetria, dilatométrica, metalografia tradicional, microscopia eletrônica e, com certeza, vários tipos de medidas de propriedades magnéticas, incluindo medidas em campos magnéticos fortes.

### 2.3 Os Compostos $\text{TR}_2\text{MT}_{17}$

As fases 2-17 existem para o ítrio e todos os lantanídeos, exceto para o próprio lantânio [17]. Elas são, em geral, formadas periteticamente em altas temperaturas ( $\sim 1000$  °C) (ver a Figura 2.1, para o caso em que TR = Pr) e duas estruturas cristalográficas podem ser produzidas [17]. Nos casos em que MT = Fe e Co, para os terras-raras leves, exceto o cério, os compostos cristalizam-se na forma romboedral do tipo  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  e, para as pesadas, na forma hexagonal (tipo  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ). Para o cério e alguns lantanídeos centrais, ambas as estruturas podem ser formadas. No caso do MT = Ni, somente a estrutura hexagonal é observada. Na Tabela 2.1 são mostradas as estruturas dos sistemas  $\text{TR}_2\text{MT}_{17}$  para MT = Fe, Co e Ni.

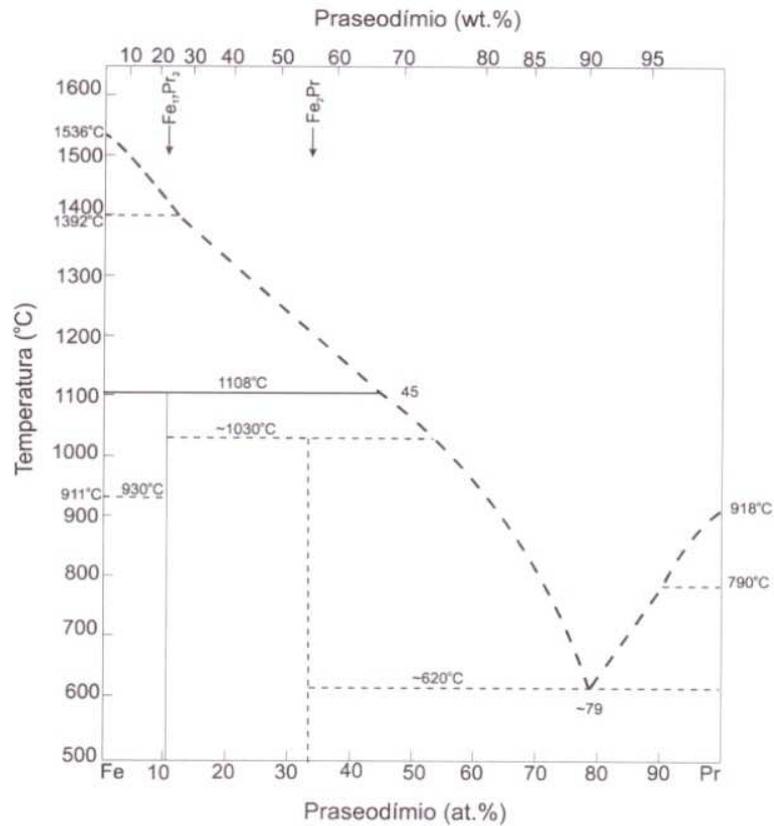


Figura 2.1 - Diagrama de fases para o sistema Fe-Pr [18]

Composto	Fe	Co	Ni
Ce <sub>2</sub> MT <sub>17</sub>	R e H	R e H	—
Pr <sub>2</sub> MT <sub>17</sub>	R	R	—
Nd <sub>2</sub> MT <sub>17</sub>	R	R	H
Sm <sub>2</sub> MT <sub>17</sub>	R	R e H	H
Eu <sub>2</sub> MT <sub>17</sub>	—	—	H
Gd <sub>2</sub> MT <sub>17</sub>	R e H	R e H	H
Tb <sub>2</sub> MT <sub>17</sub>	R e H	R e H	H
Dy <sub>2</sub> MT <sub>17</sub>	H	R e H	H
Ho <sub>2</sub> MT <sub>17</sub>	H	R e H	H
Er <sub>2</sub> MT <sub>17</sub>	H	H	H
Tm <sub>2</sub> MT <sub>17</sub>	H	H	H
Yb <sub>2</sub> MT <sub>17</sub>	H	H	H
Lu <sub>2</sub> MT <sub>17</sub>	H	H	H
Y <sub>2</sub> MT <sub>17</sub>	R e H	R e H	H

Tabela 2.1 - Estruturas dos sistemas TR<sub>2</sub>MT<sub>17</sub> [19].

A célula unitária hexagonal possui 38 átomos, sendo 4 do terra-rara (TR) e 34 do metal de transição (MT). No caso da estrutura romboedral, a célula elementar possui 57 átomos: 6 do terra-rara e 51 do metal de transição. Ambas estruturas são derivadas da estrutura do SmCo<sub>5</sub> (cujo modelo é a do CaCu<sub>5</sub>) (ver Figura 2.2) pela substituição ordenada de cada terceiro átomo de terra-rara no plano basal por um par (“*dumbbell*”) de átomos do metal de transição [17]. Quando as camadas substituídas são empilhadas na sequência *abcabc*, resulta a estrutura romboedral tipo Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>. Se, por outro lado, a sequência de empilhamento é *ababab*, então é formada a estrutura hexagonal tipo Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>. As duas estruturas são mostradas na Figura 2.3. Na Tabela 2.2 podemos observar os parâmetros posicionais, os parâmetros de rede, as distâncias médias de ligação entre os átomos e o grupo espacial para o composto Pr<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>.

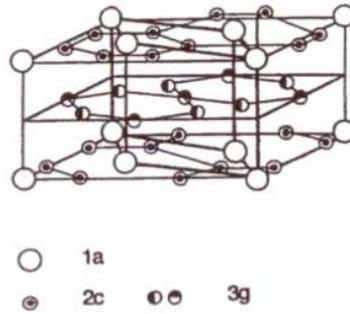


Figura 2.2 - Estrutura cristalográfica do tipo  $\text{CaCu}_5$ .

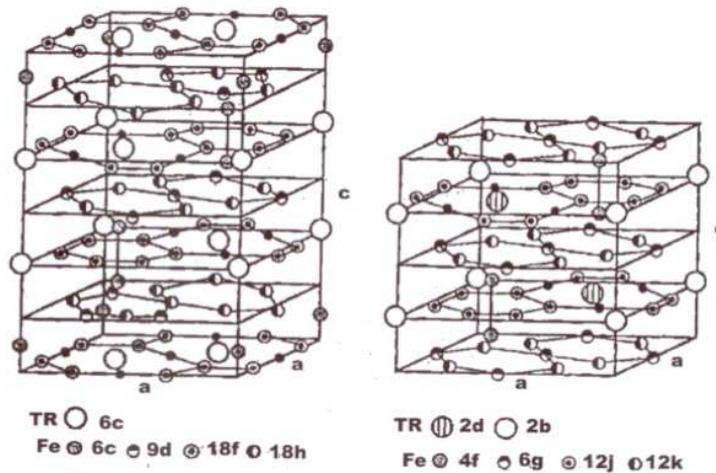


Figura 2.3 - Estruturas cristalográficas dos sistemas  $\text{TR}_2\text{MT}_{17}$ . À esquerda: romboedral do tipo  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ; à direita: Hexagonal do tipo  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ .

Os compostos  $\text{TR}_2\text{MT}_{17}$ , com  $\text{MT} = \text{Fe}$  e  $\text{Ni}$ , apresentam baixa temperatura de Curie ( $T_C$ ) para todos os terras-raras. Na Tabela 2.3 são mostradas as  $T_C$ 's, as magnetizações de saturação ( $M_S$ ) e os parâmetros de rede para  $\text{MT} = \text{Fe}$  [17]. Podemos, então, observar que, no caso  $\text{MT} = \text{Fe}$ , a mais alta  $T_C$  ocorre para o  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$  (477 K) e a mais baixa para o  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  (210 K). Para  $\text{MT} = \text{Ni}$  e qualquer terra-rara, as  $T_C$ 's são todas mais baixas que a  $T_C$  do  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ .

Parâmetros de rede		Distância média de ligação, Å		
a, Å	8.621	Fe, 6c até	Fe,6c	2.412
c, Å	12.518		Fe, 9d	2.640
c/a	1.452		Fe, 18f	2.754
V, Å <sup>3</sup>	805.0		Fe, 18h	2.652
Parâmetros posicionais		Fe, 9d até	Pr, 6c	3.111
Pr, 6c, z	0.3449		Fe, 18f	2.450
Fe, 6c, z	0.0964		Fe, 18h	2.474
Fe, 18f, x	0.2871		Pr, 6c	3.342
Fe, 18h, x	0.1692		Fe, 18f até	Fe, 18f
Fe, 18h, z	0.4896	Fe, 18h	2.620	
Grupo espacial			Pr, 6c	3.096
Estrutura		Fe, 18h até	Fe, 18h	2.540
Romboedral	R $\bar{3}$ m		Pr, 6c	3.201

Tabela 2.2 - Parâmetros de rede, parâmetros posicionais, distâncias médias de ligação entre os átomos e o grupo espacial para o Pr<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, que possui uma estrutura romboedral do tipo Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> [20].

Composto	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	T <sub>C</sub> (K)	M <sub>S</sub> (μ <sub>B</sub> /f.u.)	
					T.A.	4.2 K
Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	8.48	12.38	773.5	210		29.3
Pr <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	8.574	12.324	790.7	290	18.1	
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	8.563	12.444	790.2	330	17.1	
Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	8.55	12.43	786.9	389	22.4	34.1
Gd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	8.508	12.432	779.4	477	10.4	
Tb <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	8.484	12.410	773.6	404	11.6	
Dy <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	8.445	8.304	512.9	367	11.4	
Ho <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	8.349	8.280	510.7	327	11.2	
Er <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	8.421	8.272	508.0	296	7.4	
Tm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	8.397	8.276	505.4	260		
Lu <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	8.390	8.249	502.9	255		
Y <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	8.477	8.264	514.3	325	18.6	32.8

Tabela 2.3 - T<sub>C</sub>, magnetização de saturação (M<sub>S</sub>) e parâmetros de rede para o sistema TR<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>[17].

A explicação para o fato de as  $T_C$ 's das fases  $TR_2MT_{17}$ , com  $MT = Fe$  e  $Ni$ , serem muito mais baixas que a  $T_C$  do respectivo metal de transição está no valor da integral de troca, que é bem menor para a fase 2-17 do que para o metal de transição puro correspondente. Para os compostos  $TR_2Fe_{17}$ , em particular, a maior  $T_C$  é de 477 K, enquanto que a  $T_C$  do ferro puro é de 1043 K. A origem dessa redução na temperatura de Curie é atribuída, como já comentado, às curtas distâncias Fe-Fe nos compostos 2-17 (em especial nos sítios "dumbbell"), comparadas às distâncias entre esses átomos no ferro puro. Essas distâncias estão próximas ou abaixo do limiar de 2.45 Å, abaixo do qual as interações de troca negativas começam a ser encorajadas, resultando em menores  $T_C$ 's [21].

Qualitativamente, compreende-se o mecanismo da redução na  $T_C$  usando-se a curva de Bethe-Slater para metais de transição [22] (ver Figura 2.4). Esses metais possuem a banda 3d parcialmente cheia e, para distâncias Fe-Fe da ordem de, ou inferiores a, 2.45 Å, a integral de troca é negativa: nos sistemas  $TR_2Fe_{17}$ , os sítios "dumbbell" (populados por átomos de ferro) estão separados por distâncias próximas de 2.4 Å.

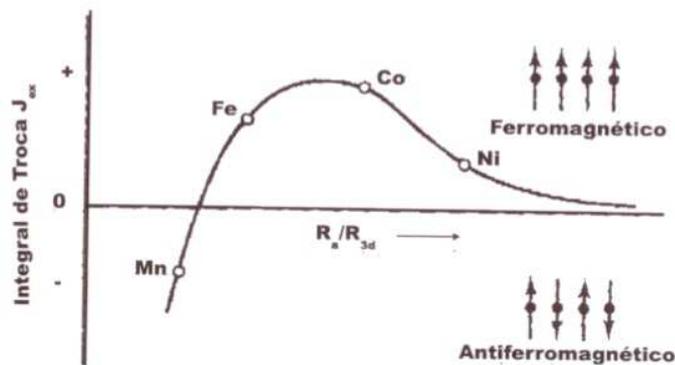


Figura 2.4 - Esboço da curva de Bethe-Slater para metais de transição.

O comportamento da magnetização de saturação é explicado pelo acoplamento ferromagnético ou antiferromagnético entre os átomos TR e MT [23]. O acoplamento antiparalelo dos spins dos átomos TR e MT é uma tendência geral de todos os compostos envolvendo os terras-raras e os metais de transição.

Nos compostos  $\text{TR}_2\text{MT}_{17}$  (MT = Fe, Co e Ni), o tipo de anisotropia magnetocristalina é determinado pelas contribuições competitivas, com diferentes dependências na temperatura, das subredes do metal de transição e do terra-rara. A anisotropia é planar para a subrede do metal de transição e uniaxial (direção  $c$ ) para a do terra-rara somente nos casos TR = Sm, Tm e Er. Para os outros terras-raras, a anisotropia é planar para as duas sub-redes e a direção de fácil magnetização dos respectivos compostos está sempre no plano  $ab$ , em qualquer temperatura. No caso M = Fe, somente o  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$  apresenta anisotropia uniaxial abaixo de 72 K.

Historicamente, o sistema 2-17 à base de cobalto foi o mais extensivamente estudado porque os compostos  $\text{TR}_2\text{Co}_{17}$  possuem  $T_C$ 's acima de 970 K. A  $T_C$  mais alta ocorre para o gadolínio e vale 1210 K. Os valores elevados para as temperaturas de Curie indicam uma interação de troca muito mais forte entre os átomos de cobalto do que entre os átomos de ferro ou níquel nos compostos isoestruturais correspondentes.

Apesar de a magnetização de saturação desses compostos ser quase igual à do ferro metálico, infelizmente as temperaturas de Curie não passam de 477 K e nenhum deles apresenta anisotropia magnetocristalina uniaxial na temperatura ambiente, o que os torna não atrativos para aplicações como ímãs permanentes durante muito tempo.

## 2.4 Efeitos de elementos substitucionais e intersticiais nos sistemas $\text{TR}_2\text{MT}_{17}$

Em 1990, J. M. D. Coey e H. Sun [02] mostraram que a introdução de nitrogênio nos compostos  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$  melhora drasticamente as suas

propriedades magnéticas. Os átomos de nitrogênio entram em sítios intersticiais e levam a uma expansão da rede, sem qualquer mudança na estrutura cristalina do composto. A temperatura de Curie e a magnetização de saturação são aumentadas para em torno de 720 K e 1.5 T, respectivamente. No caso  $TR = Sm$ , a anisotropia magnetocristalina passa de planar (no composto puro original) para uniaxial (direção  $c$ ) no nitreto e com campo  $H_a$  de 14 T na temperatura ambiente [24]. Isso levou a um grande número de publicações, por grupos de pesquisadores de todo o mundo, sobre os compostos  $TR_2Fe_{17}$  modificados pela inserção de átomos intersticiais e, mesmo, substitucionais.

A anisotropia planar e as baixas temperaturas de Curie dos compostos  $TR_2Fe_{17}$  são atribuídas, como já foi visto na Seção 2.3, às curtas distâncias Fe-Fe, associadas com interações antiferromagnéticas. Entretanto, as distâncias Fe-Fe podem, também, ser modificadas pela substituição parcial do ferro por outros átomos (magnéticos ou não) ou pela introdução de átomos nos sítios intersticiais da rede.

Os efeitos sobre a temperatura de Curie e os parâmetros estruturais, de algumas substituições, nos sistemas  $TR_2MT_{17}$  estão resumidos na Tabela 2.4. Há uma tendência para  $T_C$  aumentar com o aumento no volume da célula unitária para a maioria das substituições. Exceções são o silício e o manganês [25]: o silício substitucional aumenta  $T_C$ , enquanto diminui o volume da célula unitária, ao passo que o Mn diminui ambos. Todos os intersticiais aumentam tanto a  $T_C$  quanto o volume da célula unitária dos compostos  $TR_2Fe_{17}$ . Long *et al.* [26] apresenta a dependência da temperatura de Curie com a substituição no composto  $Ce_2Fe_{17-x}M_x$ , com  $M = Al, Si$  e  $Ga$  (Figura 2.5).

A. Paoluzi *et al.* [27], apresentaram, em trabalho recente, a dependência de  $T_C$  com o conteúdo de substituição para os compostos  $TR_2Fe_{17-x}Ti_x$ , para  $TR = Pr, Nd, Sm$  e  $Y$ . Os resultados, por eles obtidos, podem ser vistos na Figura 2.6 e na Tabela 2.5.

Composto	a(nm)	c(nm)	V(nm <sup>3</sup> )	T <sub>C</sub> (K)	Refs.
Ce <sub>2</sub> Co <sub>16</sub> Si	0.8348	1.2192	0.7358	903	[03]
Ce <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> Ga	0.8539	1.2488	0.7887	350	[04]
Ce <sub>2</sub> Fe <sub>16,12</sub> Al <sub>0,88</sub>	0.8539	1.2466	0.7872	290	[05]
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> Ti	0.8604	1.2513	0.8022	—	[06]
Nd <sub>2</sub> Co <sub>11</sub> Ga <sub>6</sub>	0.8621	1.2488	0.8038	175	[07]
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> Mn	0.8586	1.2458	0.7947	330	[08]
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>12,91</sub> Si <sub>4,09</sub>	0.8532	1.2455	—	—	[09]
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>15</sub> Al <sub>2</sub>	0.8637	1.2572	0.8123	—	[10]
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>15</sub> Ga <sub>2</sub>	0.8628	1.2553	0.8093	—	[11]
Tb <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> Ga <sub>5</sub>	0.8637	1.2609	0.8146	—	[12]
HoErFe <sub>16</sub> Ga	0.8474	0.8317	0.5171	432	[13]
Ho <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> Al	0.8484	0.8307	0.5178	380	[13]
Er <sub>2</sub> Fe <sub>15</sub> Mn <sub>2</sub>	0.8401	0.8277	0.5059	303	[14]
Er <sub>2</sub> Fe <sub>15</sub> Ni <sub>2</sub>	0.8420	0.8295	0.5093	481	[14]
Er <sub>2</sub> Fe <sub>15</sub> Al <sub>2</sub>	0.8514	0.8351	0.5243	383	[14]
Er <sub>2</sub> Fe <sub>15</sub> Ga <sub>2</sub>	0.8500	0.8320	0.5206	459	[14]
Er <sub>2</sub> Fe <sub>15</sub> Si <sub>2</sub>	0.8397	0.8271	0.5051	461	[14]
Y <sub>2</sub> Fe <sub>15</sub> Ga <sub>2</sub>	—	—	—	442	[15]
Y <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> Al	0.8501	0.8312	0.5202	368	[13]

Tabela 2.4 - Temperatura de Curie e parâmetros de rede de sistemas pseudo-ternários da fase 2-17.

	T <sub>C</sub> (K)			H <sub>a</sub> (kOe) para T/T <sub>C</sub> = 0.25			H <sub>a</sub> (kOe) para T/T <sub>C</sub> = 0.75		
	x = 0	x = 0.4	x = 0.75	x = 0	x = 0.4	x = 0.75	x = 0	x = 0.4	x = 0.75
Y	308	353	381	45	36	35	17	13	12
Pr	283	321	357	60	86	95	10	18	20
Nd	323	359	389	111	148	150	24	45	48
Sm	391	423	442	94	63	38	31	21	8

Tabela 2.5 - Propriedades magnéticas de compostos TR<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Ti<sub>x</sub>.

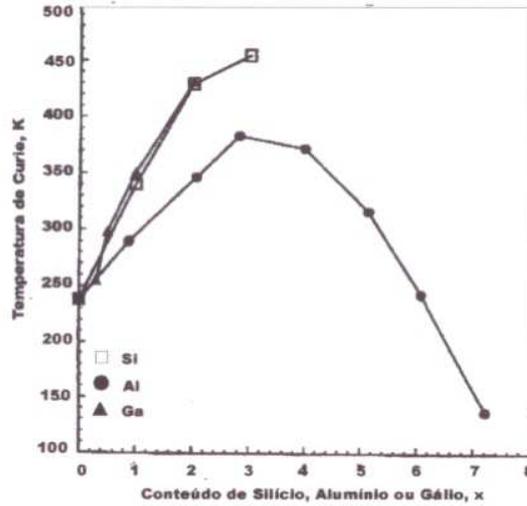


Figura 2.5 - Temperatura de Curie ( $T_C$ ) em função da substituição ( $x$ ) no sistema  $Ce_2Fe_{17-x}M_x$ , onde  $M = Al, Si$  e  $Ga$

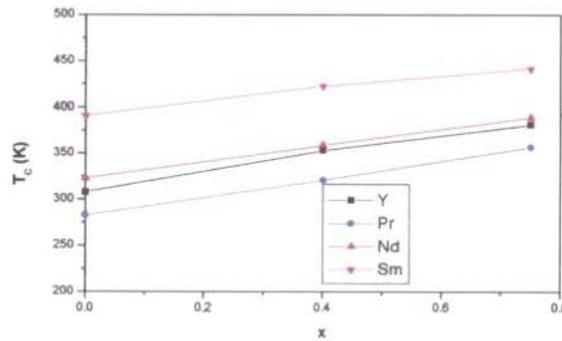


Figura 2.6 - Temperatura de Curie ( $T_C$ ) em função da substituição ( $x$ ) em compostos  $TR_2Fe_{17-x}Ti_x$ .

Paoluzi também apresenta resultados da dependência com a temperatura do campo anisotrópico  $H_a$  para diferentes valores de  $x$  no composto  $Pr_2Fe_{17-x}Ti_x$ . Estes valores podem ser vistos na Figura 2.7 e na Tabela 2.5.

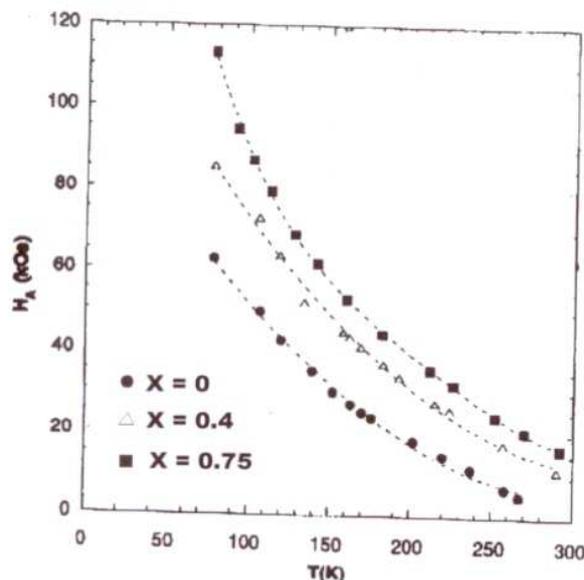


Figura 2.7 - Campo anisotrópico  $H_A$  em função da temperatura para o composto  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ .

## 2.5 A Espectroscopia Mössbauer Aplicada ao

### Estudo dos Sistemas $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$

Tendo em mente a complexidade das estruturas cristalográficas e magnéticas dos sistemas TR-Fe, verificamos que a técnica Mössbauer é especialmente favorável para caracterizar estrutural e magneticamente e, em alguma extensão, o comportamento eletrônico local destes compostos.

Esta caracterização local é feita através da determinação dos parâmetros campo magnético hiperfino ( $H_{hf}$ ), desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ), para todos os diferentes sítios da fase 2-17. Sondas Mössbauer de terras-raras como  $^{155}\text{Nd}$ ,  $^{161}\text{Dy}$ ,  $^{166}\text{Er}$  ou  $^{169}\text{Tm}$  [11] são, igualmente, usadas no estudo destes compostos, especialmente na descrição dos parâmetros hiperfinos observados nos sítios dos terras-raras. Mas, evidentemente, é a espectroscopia do  $^{57}\text{Fe}$  que aparece na maioria dos estudos Mössbauer

envolvendo os sistemas TR-Fe-MT. Isto é devido não somente ao fato de que o ferro é um dos principais elementos geralmente presentes, algumas vezes trocando de lugar com o cobalto, mas também devido ao fato do interesse da contribuição dos elementos 3d para a magnetização do material.

Importantes correlações entre algumas propriedades físicas do material e os parâmetros hiperfinos dos sítios cristalograficamente não-equivalentes do ferro podem ser obtidas. Neste sentido, o campo hiperfino ( $H_{hf}$ ) sendo proporcional ao momento magnético do átomo sonda reflete, não somente os aspectos gerais tais como a intensidade da magnetização do material [01], mas também as distâncias Fe-Fe. Igualmente, as populações dos sítios 3d podem ser obtidas das áreas subspectrais, sendo particularmente importante em sistemas do tipo  $TR_y-(Fe_{1-x}MT_x)_z$ , onde o metal de transição substitui o ferro em sítios distintos com diferentes probabilidades. Outra informação importante, refere-se à direção do eixo-fácil de magnetização, a qual pode ser revelada através do desdobramento dos níveis de energia degenerados devido às interações distintas do campo interno com o gradiente de campo elétrico (GCE) dos sítios cristalograficamente equivalentes. Uma propriedade importante, e que também pode ser determinada, é o efeito no deslocamento isomérico ( $\delta$ ) causado por transferências de cargas e, também, por mudanças na rede devido à presença de átomos estranhos na estrutura cristalina. Podemos ver na Tabela 2.6 alguns parâmetros magnéticos que podem ser obtidos através da Espectroscopia Mössbauer.

Os compostos intermetálicos do tipo  $TR_2Fe_{17}$  estão entre os mais importantes no grupo dos materiais magnéticos permanentes modernos. Estes compostos são ideais para serem estudados através da Espectroscopia Mössbauer porque contém pelo menos 90 at% de ferro. Entretanto, seus espectros Mössbauer são complicados por vários fatores: as fases invariavelmente contém numerosos sítios cristalográficos do ferro, podem exibir ordem magnética basal ou axial e as amostras, não raro, podem ser multifásicas.

Parâmetro	Medida
Temperatura de ordenamento ( $T_C$ )	$H_{hf}$ (T) ou inspeção térmica
Direção fácil de magnetização	$\Delta E_Q$ (T), $H_{hf}$ (T), amostras magneticamente orientadas
Temperatura de re-orientação de spin	$H_{hf}$ (T), $\Delta E_Q$ (T)
Momentos magnéticos do Fe	$H_{hf}$
Momento magnético orbital do Fe	$H_{hf}$ (T)
Preferência dos Sítios	Áreas relativas dos subespectros
GCE da rede	$^{155}\text{Gd } V_{zz}$

Tabela 2.6 - Propriedades magnéticas que podem ser determinadas através de parâmetros da Espectroscopia Mössbauer [28].

Como podemos ver na Figura 2.8, os compostos binários com TR = Ce, Pr, Er, Tm e Lu são paramagnéticos à temperatura ambiente, apresentando o dubleto característico a esta fase. Já a 15 K (Figura 2.9), todos os compostos são ferromagnéticos, apresentando o espectro desdobrado característico a esta fase e a esta faixa de temperatura.

Além de identificar se um composto é paramagnético ou ferromagnético, ou se o eixo fácil de magnetização é basal ou axial, a Espectroscopia Mössbauer pode ser usada para estimar o momento magnético através dos campos hiperfinos dos sítios de ferro. A literatura apresenta valores de constantes de proporcionalidades entre estas grandezas que diferem, não somente de estrutura para estrutura, mas também de sítio para sítio contido em uma determinada estrutura, convergindo para um intervalo de 11.3 - 17.8 T/ $\mu_B$  [28]. Por este motivo, podemos usar o valor 15 T/ $\mu_B$  para uma estimativa inicial.

Podemos, ainda, estabelecer correlações entre o campo magnético hiperfino e a sua vizinhança, bem como entre o deslocamento isomérico e o volume da célula unitária. Quanto maior for o número de átomos de Fe, menor for o número de átomos TR vizinhos e maior for o momento magnético do átomo sonda, maior será o campo magnético hiperfino médio do sítio. Isto sugere que [01]  $H_{hf}(6c) > H_{hf}$

(9d) >  $H_{hf}$  (18f) >  $H_{hf}$  (18h). A Tabela 2.7 mostra a vizinhança de cada um dos sítios de Fe.

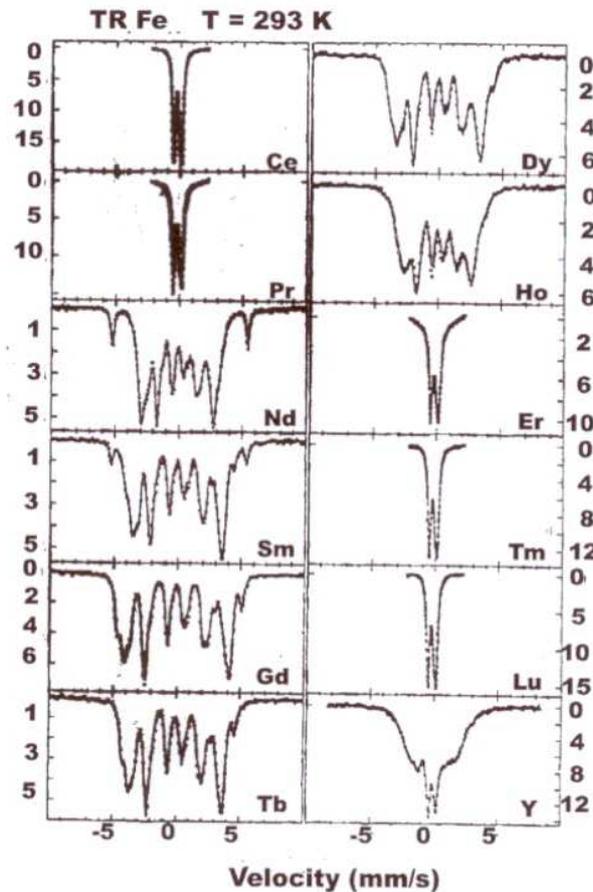


Figura 2.8 - Espectros Mössbauer obtidos para o sistema  $TR_2Fe_{17}$  a 300 K [29].

Bo-Ping Hu *et al.* [29], propõem que o subespectro para o sítio com o menor campo hiperfino (18h) pode ser usado para distinguir o direção de fácil magnetização no plano  $c$ . Existem dois subespectros: um com um terço da intensidade,  $18h_6$ , e o outro com dois terços da intensidade,  $18h_{12}$ . Na tabela 2.8, os desdobramentos quadrupolares ( $\Delta E_Q$ ) destes dois componentes são listados para a série. Valores negativos correspondem a pequenos picos no interior da borda da linha de fora na velocidade positiva (veja a Figura 2.9).

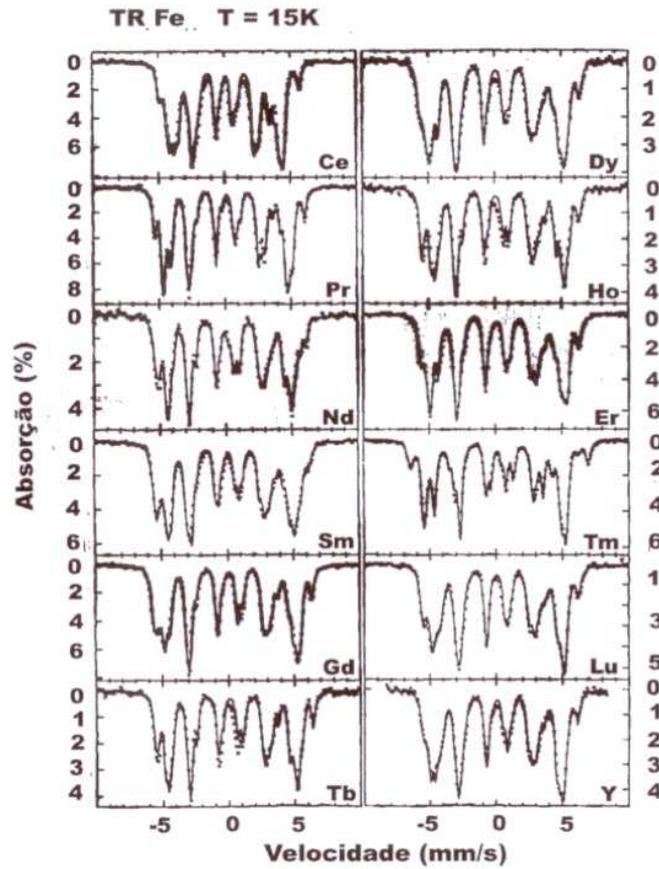


Figura 2.9 - Espectros Mössbauer obtidos para o sistema  $TR_2Fe_{17}$  a 300 K [29].

Sítio	Número de Fe vizinhos	Número de TR vizinhos	Total de vizinhos
6c	13	1	14
9d	10	2	12
18f	10	2	12
18h	9	3	12

Tabela 2.7 - vizinhança dos sítios de Fe no sistema  $TR_2Fe_{17}$  [20].

Podemos ver que para  $TR = Ce, Pr, Sm, Gd, Dy$  e  $Er$  o componente  $18h_6$  possui um  $\Delta E_Q$  negativo enquanto que para  $TR = Nd, Tb, Ho, Lu$  e  $Y$ ,  $18h_{12}$  é o componente negativo. De acordo com medidas de magnetização em monocristais de compostos  $TR_2Fe_{17}$ ,

$\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}$  e  $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$  possuem um eixo fácil de magnetização na direção  $a$  enquanto que para o  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$  e para o  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$  possuem um eixo fácil na direção  $b$ . Por comparação, pode-se concluir que o sinal de  $\Delta E_Q$  dos componentes do sítio 18h está relacionado com a direção fácil no plano basal.

TR	Eixo-fácil	18h <sub>6</sub>	18h <sub>12</sub>
Ce	$a$	-0.7	0.4
Pr	$a$	-0.7	0.3
Nd	$b$	0.5	-0.4
Sm	$b$	0.5	-0.3
Gd	$a$	-0.6	0.3
Tb	$b$	0.6	-0.4
Dy	$a$	-0.6	0.4
Ho	$b$	0.7	-0.4
Er	$a$	-0.6	0.3
Tm	$c$	0.1	
Lu	$b$	0.6	-0.2
Y	$b$	0.6	-0.11

Tabela 2.8 - Desdobramentos quadrupolares (em mm/s) para os dois componentes do sítio 18h dos  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$  obtidos a 15 K [29].

Segundo Long *et al.* [26], existem duas razões para possíveis mudanças no deslocamento isomérico, devido à substituição de átomos de ferro por outros átomos (maiores), na série  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ . Primeiro, por causa da expansão da célula unitária e o concomitante crescimento do volume médio da célula de Wigner-Seitz do ferro, a densidade de elétrons-s no núcleo do ferro-57 decresce e, portanto, o deslocamento isomérico cresce. Junto com a mudança de volume, a substituição de átomos de ferro por outros átomos substitucionais, também pode produzir uma influência química no deslocamento isomérico.

Na Tabela 2.9 podemos ver valores para os parâmetros hiperfinos obtidos da literatura para compostos da série  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$  com ou sem substituição de átomos de Fe por outros elementos.

Ce <sub>2</sub> Fe <sub>14.94</sub> Al <sub>2.06</sub> [05]								
	6c	9d <sub>6</sub>	9d <sub>3</sub>	18f <sub>12</sub>	18f <sub>6</sub>	18h <sub>12</sub>	18h <sub>6</sub>	Wt. Ave.
H(kOe)	186	136	132	135	160	137	70	135
$\delta$ (mm/s)	-0.01	-0.20	-0.20	-0.05	-0.05	-0.16	-0.16	-0.10
$\Delta E_Q$ (mm/s)	—	—	—	—	—	—	—	—
Ce <sub>2</sub> Fe <sub>16.3</sub> Ga <sub>0.7</sub> [04]								
	6c	9d		18f		18h		Wt. Ave.
H(kOe)	—	—		—		—		—
$\delta$ (mm/s)	-0.10	-0.11		-0.01		-0.11		-0.10
$\Delta E_Q$ (mm/s)	1.00	2.00		0.40		2.00		1.11
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14.96</sub> Al <sub>2.04</sub> [10]								
	6c	9d <sub>3</sub>	9d <sub>6</sub>	18f <sub>12</sub>	18f <sub>6</sub>	18h <sub>12</sub>	18h <sub>6</sub>	Wt. Ave.
H(kOe)	261	234	210	219	208	209	205	221
$\delta$ (mm/s)	0.150	-0.153	-0.153	-0.040	-0.040	-0.051	-0.051	-0.042
$\Delta E_Q$ (mm/s)	—	—	—	—	—	—	—	—
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> Si [10]								
	6c	9d		18f		18h		Wt. Ave.
H(kOe)	256	223		207		197		213
$\delta$ (mm/s)	0.112	-0.070		-0.170		0.020		-0.052
$\Delta E_Q$ (mm/s)	0.04	-0.08		0.17		0.12		0.09
Sm <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> Al [30]								
	6c	9d <sub>3</sub>	9d <sub>6</sub>	18f <sub>12</sub>	18f <sub>6</sub>	18h <sub>12</sub>	18h <sub>6</sub>	Wt. Ave.
H(kOe)	308	230	230	220	255	217	206	235
$\delta$ (mm/s)	0.063	-0.180	-0.180	-0.069	-0.069	-0.067	-0.067	-0.073
$\Delta E_Q$ (mm/s)	-0.13	-0.29	0.04	0.32	-0.010	-0.32	0.64	—

Pr <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> [20]								
	6c	9d	18f	18h				
H(kOe)	—	—	—	—				
$\delta$ (mm/s)	-0.044	-0.233	-0.080	-0.090				
$\Delta E_Q$ (mm/s)	0.04	-0.58	0.72	-0.72				
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> [10]								
	6c	9d <sub>6</sub>	9d <sub>3</sub>	18f <sub>12</sub>	18f <sub>6</sub>	18h <sub>12</sub>	18h <sub>6</sub>	Wt. Ave.
H(kOe)	186	226	150	151	153	151	141	159
$\delta$ (mm/s)	0.110	-0.207	-0.165	-0.090	-0.090	-0.065	-0.065	-0.072
$\Delta E_Q$ (mm/s)	0.00	-0.13	0.32	0.37	0.00	-0.44	0.45	0.04
Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> [30]								
	6c	9d <sub>6</sub>	9d <sub>3</sub>	18f <sub>12</sub>	18f <sub>6</sub>	18h <sub>12</sub>	18h <sub>6</sub>	Wt. Ave.
H(kOe)	273	175	224	218	248	211	203	224
$\delta$ (mm/s)	0.029	-0.165	-0.0207	-0.095	-0.095	-0.103	-0.103	-0.102
$\Delta E_Q$ (mm/s)	-0.08	-0.12	0.04	0.42	-0.05	-0.38	0.44	—

Tabela 2.9 - Valores para os parâmetros hiperfinos de alguns compostos do sistema TR<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> encontrados na literatura.

## Capítulo 3

# O Efeito Mössbauer

### 3.1 Conceitos Físicos Básicos

#### 3.1.1 Formato e Largura Natural da Linha

Um estado quântico excitado (nuclear ou eletrônico) de tempo de vida média,  $\tau$ , não pode nunca designar um valor exato de energia. Pelo contrário, o nível de energia espalha-se sobre um certo intervalo de largura  $\Delta E$  (Figura 3.1), que se correlaciona com a incerteza no tempo de decaimento  $\Delta t$  via relação de incerteza de Heisenberg na forma das variáveis conjugadas energia e tempo,

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (3.1)$$

onde  $\Delta t$ , também considerado como o intervalo de tempo disponível para medir a energia  $E$ , é da ordem do tempo de vida média (isto é,  $\Delta t \approx \tau$ ).

Da eq. 3.1 podemos ver que um estado fundamental de tempo de vida infinito tem incerteza zero na energia.

Transições nucleares de um estado excitado (e) para o estado fundamental (g), ou vice versa, envolvem todas as energias possíveis

contidas no intervalo  $\Delta E$ . A probabilidade de transição, ou intensidade, como uma função da energia de transição,  $I(E)$ , produz uma linha espectral centrada em torno da mais provável energia de transição,  $E_o$  (Figura 3.1).

Weisskopf e Wigner [31] encontraram que a linha espectral é uma Lorentziana, também conhecida como forma de Breit-Wigner, e representada analiticamente pela seguinte expressão

$$I(E) \sim \frac{\Gamma/2\pi}{(E - E_o)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (3.2)$$

onde  $\Gamma = \hbar/\Delta t$

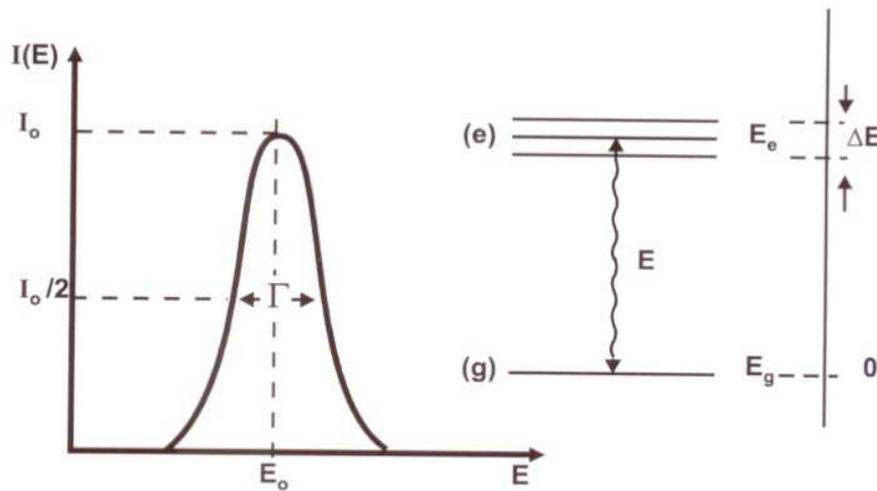


Figura 3.1- Intensidade  $I(E)$  como função da energia de transição  $E$ .

O tempo de vida média  $\tau$  de um estado excitado governa a largura da linha de transição relevante.

### 3.1.2 Ressonância Nuclear

Considere um núcleo em um estado excitado de energia  $E_e$ , sofrendo uma transição para o estado fundamental, de energia  $E_g$ , através da emissão de um quantum gama de energia  $E_o = E_e - E_g$ .

Sob certas condições que discutiremos abaixo, a energia quântica  $E_o$  pode ser totalmente absorvida por um núcleo da mesma espécie (mesmo número de prótons  $Z$  e mesmo número de neutrons  $N$ ) em seu estado fundamental, sofrendo uma transição para o estado excitado de energia  $E_e$ . O fenômeno, chamado de “Absorção Nuclear Ressonante de raios- $\gamma$ ” ou “Efeito Mössbauer”, é visualizado na Figura 3.2.

A máxima absorção ressonante ocorre somente se as linhas espectrais para o processo de emissão e para o processo de absorção aparecerem centradas na mesma posição de energia, isto é,  $E_o$ .

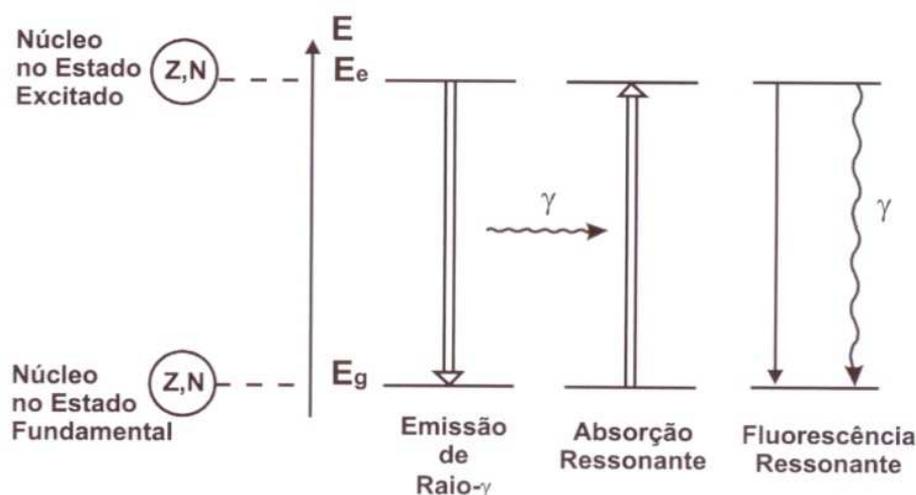


Figura 3.2 - Representação esquemática da absorção nuclear ressonante de raios-gama (Efeito Mössbauer) e da fluorescência nuclear ressonante.

Depois da absorção ressonante do raio- $\gamma$ , o núcleo permanece no estado excitado de energia  $E_o = E_e - E_g$  por um tempo de vida média  $\tau$  e, então, sofre uma transição voltando para o estado fundamental. Isto ocorre ou através da emissão de um raio- $\gamma$  (“fluorescência nuclear ressonante”) ou de um elétron de conversão, quando a energia é transferida do núcleo para a camada eletrônica. Em muitos núcleos Mössbauer ativos estes processos competem com a re-emissão de raios- $\gamma$  (i.e., conversão interna).

A absorção nuclear ressonante de raios- $\gamma$  não ocorre entre núcleos de átomos ou moléculas isolados (no estado líquido ou gasoso)



$$E_R = E_o^2 / 2Mc^2 = 5,37 \cdot 10^{-4} E_o^2 / A \text{ eV} \quad (3.5)$$

onde A é o número atômico do núcleo e  $E_o$  é dado em keV.

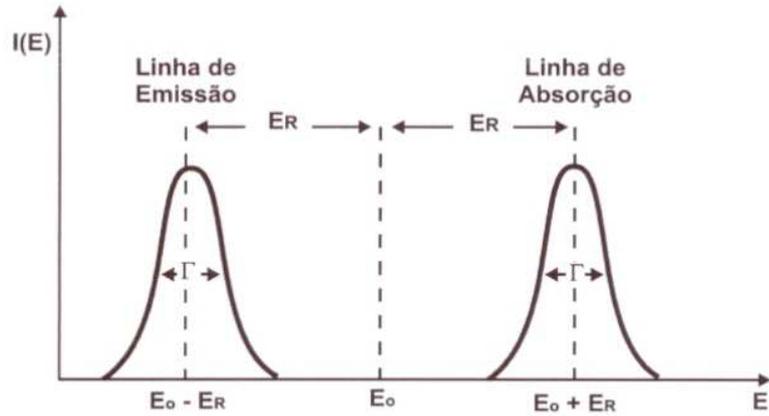


Figura 3.4 - deslocamento da linha de emissão devido ao efeito de recuo.

O efeito de recuo causa um deslocamento da linha de emissão da posição  $E_o$  para energias menores por uma quantidade  $E_R$  (Figura 3.4). No processo de absorção, para ser absorvido por um núcleo, o raio- $\gamma$  necessita de uma energia total  $E_\gamma = E_o + E_R$ , necessária para a transição do estado fundamental para o estado excitado e, adicionalmente, para o efeito de recuo (observe que  $\vec{p}_n$  e  $\vec{p}_\gamma$  tem, agora, o mesmo sentido).

A Figura 3.4 mostra esquematicamente as linhas de transição para a emissão e para a absorção, que são separadas por uma distância  $2E_R$  na escala da energia, o que é aproximadamente  $10^6$  vezes maior que a largura de linha natural  $\Gamma$ . Vemos, assim, que a superposição entre duas linhas de transição e, portanto, a absorção nuclear ressonante, não é possível em átomos e moléculas isolados no estado líquido ou gasoso.

No estado sólido, por outro lado, a situação é diferente. Aqui a absorção nuclear ressonante é possível. Neste caso, um átomo Mössbauer ativo é, em certo grau, rigidamente ligado à rede.

Se um raio- $\gamma$  é emitido de um núcleo Mössbauer excitado, a energia de recuo pode ser assumida como consistindo de duas partes,

$$E_R = E_{tr} + \overline{E_{vib}} \quad (3.6)$$

onde  $E_{tr}$  é a energia translacional transferida através do momento linear ao cristal como um todo, que acomoda o núcleo Mössbauer sobre consideração.

Grande parte da energia de recuo  $E_R$  é convertida em energia vibracional da rede,  $\overline{E_{vib}}$ , isto é, a energia de recuo é majoritariamente transferida para o sistema vibracional da rede. Quando a energia de recuo (átomo livre)  $E_R$  é maior que a energia característica de vibração da rede (fóton) mas menor que a energia de deslocamento ( $\sim 25$  eV) o átomo Mössbauer que está decaindo permanecerá em sua posição na rede e dissipará  $\overline{E_{vib}}$  através do aquecimento da vizinhança próxima. Por outro lado, se  $E_R$  é menor que a energia característica do fóton (que é da ordem de  $10^{-2}$  eV para os sólidos),  $\overline{E_{vib}}$  causa uma mudança na energia vibracional dos osciladores de múltiplos inteiros da energia de fóton  $\hbar\omega_E$  ( $\omega_E$  representa a frequência de Einstein), isto é,  $0.\hbar\omega_E, \pm 1.\hbar\omega_E, \pm 2.\hbar\omega_E$ , etc. O modelo nos mostra que existe uma certa probabilidade  $f$  de não-excitação da rede (energia transferida de  $0.\hbar\omega_E$ , chamada de processo-zero-fóton) que aparece durante o processo de emissão ou absorção do raio- $\gamma$ . A “fração sem recuo” é chamada de fator  $f$ , e denota a fração de transições nucleares que ocorrem sem recuo.

Podemos, portanto, escrever (para  $E_R \ll \hbar\omega_E$ )

$$E_R = (1-f)\hbar\omega_E \quad (3.7)$$

e

$$f = 1 - E_R/\hbar\omega_E = 1 - k^2 \langle x^2 \rangle, \quad (3.8)$$

onde  $\langle x^2 \rangle$  é o valor esperado do quadrado da amplitude vibracional na direção  $x$  e  $\vec{k}$  é o vetor de propagação. A fração sem recuo na espectroscopia Mössbauer é equivalente à fração do processo

de espalhamento de raios-x sem excitação da rede. Uma expressão mais geral para  $f$  [32]:

$$f = \exp(-E_R/\hbar\omega_E) = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle). \quad (3.9)$$

De (3.10) obtemos (3.9) fazendo  $E_R \ll \hbar\omega_E$ .

O modelo de Debye para sólidos leva a seguinte expressão para a fração sem recuo:

$$f = \exp \left[ \frac{-6E_R}{k_B\Theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right\} \right], \quad (3.10)$$

que se reduz por aproximações a:

$$f = \exp \left[ -\frac{E_R}{k_B\Theta_D} \left( \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\Theta_D^2} \right) \right] \text{ para } T \ll \Theta_D, \quad (3.11)$$

ou

$$f = \exp \left( -\frac{6E_R T}{k_B\Theta_D^2} \right) \text{ para } T > \Theta_D. \quad (3.12)$$

$k_B$  é o fator de Boltzmann e  $\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B$  a temperatura de Debye.

Destas expressões podemos concluir que:

(i)  $f$  aumenta com o decréscimo da energia de recuo, ou seja, com o decréscimo da energia de transição  $E_\gamma$ ;

(ii)  $f$  aumenta com o decréscimo da temperatura;

(iii)  $f$  aumenta com o aumento da temperatura de Debye  $\Theta_D$ .  $\Theta_D$  pode ser considerada como uma medida para a força das ligações entre o átomo Mössbauer e a rede. ( $\Theta_D$  é geralmente grande para sistemas metálicos e pequena para metais orgânicos complexos).

O fator  $f$  é também chamado de “fator de Debye-Waller” (ou “fator de Lamb-Mössbauer”). Valores característicos para  $f$  são, por exemplo, 0.91 para a transição gama de 14.4 keV no  $^{57}\text{Fe}$ , e 0.06 para a transição gama de 129 keV no  $^{191}\text{Ir}$ .

### 3.1.4 O Efeito Mössbauer

Na seção anterior, vimos que o efeito de recuo em átomos livres ou fracamente ligados muda a centróide da linha de transição-gama por uma quantidade  $E_R$ . Para obtermos efetivamente a absorção nuclear ressonante de raios- $\gamma$ , devemos fazer as linhas de emissão e de absorção coincidirem, ou, pelo menos, estarem parcialmente sobrepostas. Fazendo uso do efeito Doppler para compensar as perdas de energia de recuo, Moon, em 1950, obteve sucesso ao montar a fonte sobre uma ultracentrífuga e movendo-a com alta velocidade com relação ao absorvedor. Posteriormente, outros experimentos similares, também obtiveram resultado positivo compensando a perda de energia devido ao recuo através do efeito Doppler.

A verdadeira revolução na absorção nuclear ressonante de raios- $\gamma$ , porém, veio com a descoberta de Rudolph L. Mössbauer, em Heidelberg. Ao tentar medir o tempo de vida do estado de 129 keV no  $^{191}\text{Ir}$ , ele planejou obter a absorção nuclear ressonante em um arranjo experimental onde a superposição parcial das linhas de emissão e absorção seria obtida através de um alargamento térmico das linhas.

Além de descrever este notável efeito experimental, inconsistente com a predição original de redução na largura de linha com o decréscimo da temperatura, Mössbauer também apresentou uma explicação que é baseada no processo zero-fónon no cristal associado com a emissão e a absorção de raios- $\gamma$ . Em outras palavras, com a probabilidade  $f$  que, como vimos, aumenta com o decréscimo da temperatura, o estado quântico da rede permanece não modificado durante a transição nuclear. O fator  $f$  é uma medida da absorção nuclear ressonante sem recuo da radiação- $\gamma$  - o efeito Mössbauer.

Atualmente, os experimentos Mössbauer (Figura 3.5) geralmente feitos movendo-se a fonte relativamente ao absorvedor (alguns poucos são feitos movendo-se o absorvedor e mantendo-se a fonte parada) de uma forma controlada e registrando os quanta- $\gamma$  transmitidos como uma função da velocidade relativa (velocidade Doppler).

O espectro Mössbauer (curva da transmissão relativa versus velocidade Doppler) mostra máxima ressonância e, portanto, mínima transmissão relativa em velocidades onde as linhas de emissão e absorção superpõem-se idealmente.

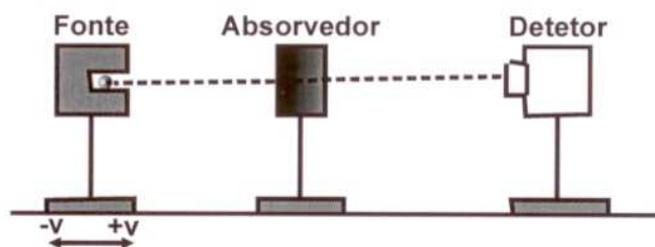


Figura 3.5 - Ilustração esquemática do arranjo experimental da espectroscopia Mössbauer.

## 3.2 As Interações Hiperfinas

### 3.2.1 Introdução

Devemos considerar que um núcleo, normalmente, está submetido a campos elétricos e magnéticos originados pela camada eletrônica do próprio átomo e pelos íons vizinhos. Como o núcleo é positivamente carregado, possui intrinsecamente vários tipos de momenta nucleares. Estes momenta interagem com os campos elétrico e magnético existentes na região nuclear, perturbando os níveis de energia. As perturbações oriundas dessas interações são conhecidas como Interações Hiperfinas Nucleares.

Como a largura de linha das transições nucleares é pequena, para núcleos de meia vida relativamente longa, a absorção ressonante é, nestes casos, extremamente sensível a variações nas energias dos níveis nucleares. Assim, pode-se analisar a vizinhança eletrônica do núcleo através das interações hiperfinas. Desta análise, resulta a maioria das aplicações do efeito Mössbauer ao Estado Sólido e à Química.

As principais interações hiperfinas são:

- (i) Deslocamento Isomérico ( $\delta$ );

- (ii) Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta E_Q$ );
- (iii) Interação Magnética ( $H_{hf}$ ).

### 3.2.2 Interação Hiperfina Elétrica

A energia total da interação eletrostática entre um núcleo com carga  $Ze$  e as cargas que o rodeiam pode ser expressa como[33]:

$$E_{el} = \int \rho_n(r) V(r) d\tau \quad (3.13)$$

onde  $\rho_n(r)$  representa a densidade de carga nuclear em um ponto com coordenadas  $r = (x_1, x_2, x_3)$  e  $V(r)$  é o potencial coulombiano existente no ponto  $r$ , devido à todas as outras cargas.

Considerando o centro do sistema de coordenadas coincidente com o centro de simetria da carga nuclear, e expandindo  $V(r)$  em uma série de Taylor em torno do ponto  $r = 0$ , resulta

$$V(r) = V_o + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_o x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_o x_i x_j + \dots \quad (3.14)$$

Substituindo (3.14) em (3.13)

$$E_{el} = V_o \int \rho_n(r) d\tau + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_o \cdot \int \rho_n(r) x_i d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_o \cdot \int \rho_n(r) x_i x_j d\tau + \dots \quad (3.15)$$

Com  $\int \rho_n(r) d\tau$  representando a carga nuclear, o primeiro termo da eq. 3.15 fica dado por  $eZV_o$ . Este termo representa a interação eletrostática entre o núcleo, considerado como um ponto, e outras cargas no material.

O segundo termo da eq. 3.15 expressa a interação elétrica de dipolo nuclear, que não existe devido à simetria do núcleo. Termos pares de ordens superiores não existem pelo mesmo motivo. Termos de ordem ímpar maiores que a terceira são desprezíveis por

representarem energias de interação muito pequenas para serem observadas pela espectroscopia Mössbauer. Portanto, o único termo restante de interesse na eq. 3.15 é o terceiro pois, como vemos, expressa a interação elétrica do quadrupolo nuclear.

### Interação Elétrica de Monopolo: O Deslocamento Isomérico ( $\delta$ )

O deslocamento isomérico,  $\delta$ , (também chamado de deslocamento químico) provém da interação energética de parte da nuvem eletrônica com a carga nuclear, dentro do volume do núcleo.

Através da interação elétrica de monopolo, podemos entender a interação eletrostática coulombiana entre a carga nuclear, que estende-se por um volume finito, e elétrons dentro da região nuclear. Elétrons-s possuem facilidade em penetrar na região nuclear e gastar uma fração do seu tempo lá. Elétrons com momento angular não-nulo (elétrons-p, -d, -f) não têm esta possibilidade.

O deslocamento isomérico nos dá diretamente medidas sobre a densidade eletrônica no núcleo, o que pode nos fornecer informações sobre o estado de valência do íon em estudo.

Resolvendo-se o primeiro termo da eq. 3.15, para um núcleo de raio R, uniformemente carregado, numa região onde a densidade de elétrons é  $|\psi(o)|^2$ , pode-se mostrar que a energia de interação [33] é dada por:

$$E_I = \left(\frac{2\pi}{5}\right) Z e^2 |\psi(o)|^2 R^2 \equiv \delta E \quad (3.16)$$

$\delta E$  é o quanto o nível de energia de um estado nuclear é modificado devido às interações coulombianas. Escrevemos  $\delta E \equiv E_I$  para expressar uma mudança que é muito pequena na energia ( $\approx 10^{-8} \text{eV}$ ).

Considerando  $R_e$ , o raio do estado nuclear excitado, que é em geral levemente diferente com relação ao raio do estado nuclear fundamental  $R_g$ , a mudança de energia descrita pela eq. 3.16 será diferente para os dois estados.

Então,

$$\Delta E = E_s - E_o = (\delta E)_e - (\delta E)_g = \left(\frac{2\pi}{5}\right) Z e^2 |\psi(o)|^2 [R_e^2 - R_g^2] \quad (3.17)$$

é a mudança de energia na emissão ou absorção de um raio- $\gamma$  devido à densidade eletrônica no núcleo. Todos os termos exceto  $|\psi(o)|^2$  são constantes para uma dada transição nuclear. Em experimentos, a energia de perturbação total não é medida como na eq. 3.17, mas como a diferença entre as transições de energia de uma fonte (densidade eletrônica  $|\psi(o)|_s^2$ ) e um absorvedor ( $|\psi(o)|_a^2$ ). Esta energia de interação muda levemente os níveis de energia nucleares, como mostrado na Figura 3.6.

O deslocamento isomérico em um experimento é, então, igual a:

$$\delta_{IS} = (\Delta E)_a - (\Delta E)_s = \left(\frac{2\pi}{5}\right) Z e^2 [|\psi(o)|_a^2 - |\psi(o)|_s^2] \cdot [R_e^2 - R_g^2] \quad (3.18)$$

Como as mudanças entre  $R_e$  e  $R_g$  são geralmente muito pequenas ( $\sim 0,01\%$ ), uma formulação alternativa conveniente, usando  $\delta R = R_e - R_g$ , é

$$\delta_{IS} = \left(\frac{4\pi}{5}\right) Z e^2 R^2 \left[\frac{\delta R}{R}\right] \{ |\psi(o)|_a^2 - |\psi(o)|_s^2 \} \quad (3.19)$$

Saliente-se, aqui, que os valores de  $\left(\frac{\delta R}{R}\right)$  estão tabelados para a maioria dos isótopos Mössbauer.

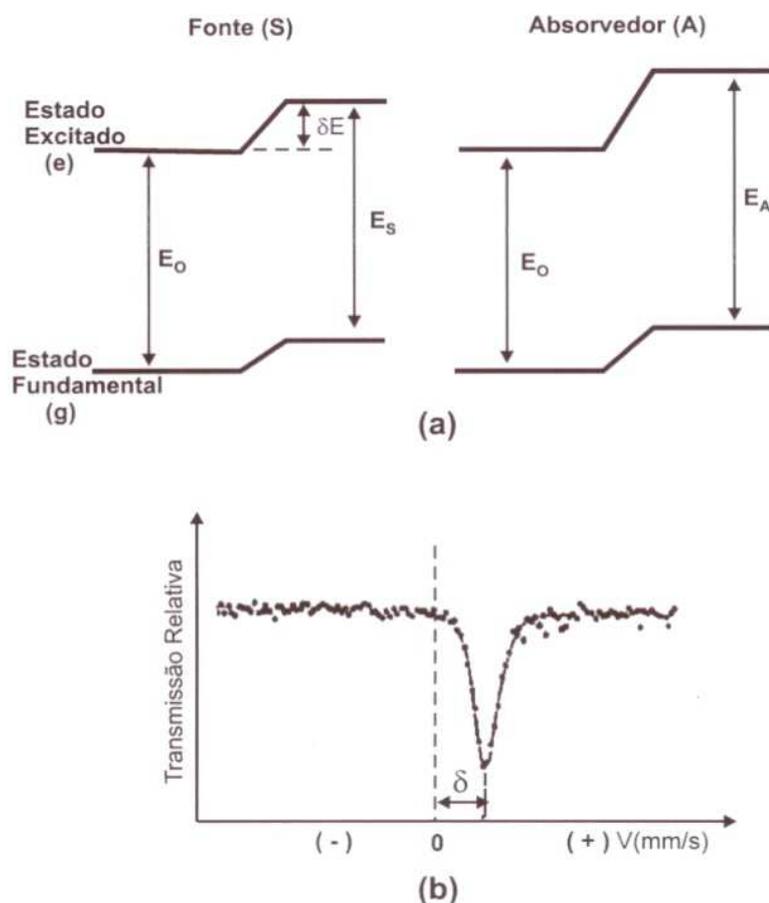


Figura 3.6 - Diagrama dos níveis de energia nucleares e o espectro Mössbauer resultante.

Existem dois mecanismos básicos para que a valência do íon sob estudo influencie  $|\psi(o)|^2$  e os efeitos de mudança na energia do deslocamento isomérico. O primeiro é uma mudança direta em  $|\psi(o)|^2$  devido à presença ou ausência de elétrons de valência s. Esta é a contribuição primária para mudanças de densidade eletrônica no isótopo largamente estudado,  $^{119}\text{Sn}$ , por exemplo.

Em íons de elementos de transição, onde mudanças de valência ocorrem via uma mudança no número de elétrons d ou f, mudanças indiretas em  $|\psi(o)|^2$  no núcleo são produzidas, uma vez que

as densidades de carga desses elétrons são desprezíveis na região nuclear. Isto é, a mudança em  $|\psi(o)|^2$  origina-se indiretamente através da alteração da camada mais externa dos elétrons s.

No ferro, por exemplo, se um elétron 3d é removido (aumentando a valência para 1), os elétrons 4s poderão ser puxados para fechar o núcleo, e a densidade de carga devido a eles poderá crescer. Note que, neste caso, um acréscimo na valência correspondente à remoção de um elétron não-s resulta em um acréscimo na densidade total de elétrons no núcleo e, portanto (ver eq. 3.19), um decréscimo no deslocamento isomérico, por  $\frac{\delta R}{R}$  possuir sinal negativo para o ferro.

### **Interação Elétrica de Quadrupolo: O Desdobramento Quadrupolar**

Na discussão sobre a interação elétrica de monopolo, isto é, o deslocamento isomérico, consideramos a distribuição de carga nuclear como sendo uniforme e esféricamente simétrica. Neste caso, o momento de quadrupolo nuclear é zero e o terceiro termo da eq. 3.15, que representa a interação elétrica de quadrupolo,  $E_Q$ , desaparece.  $E_Q$  também pode ser zero, se as cargas extranucleares (elétrons e íons da rede) são arranjadas em uma simetria cúbica. Portanto, a interação elétrica de quadrupolo ocorre somente se existir um momento de quadrupolo nuclear observável e, simultaneamente, um gradiente de campo elétrico (GCE) não-nulo no núcleo.

### **Momento de Quadrupolo Nuclear**

Em muitos núcleos a distribuição da carga nuclear é, realmente, desviada da simetria esférica. Este desvio pode mudar, dependendo do estado de excitação nuclear, isto é, se estado fundamental, 1º estado excitado, 2º estado excitado, etc. O desvio é dado pelo momento de quadrupolo elétrico,  $\overleftrightarrow{eQ}$ , que é um tensor de ordem 2, com elementos [33]

$$Q_{ij} = \int \rho_n(r)(x_i x_j - \delta_{ij} r^2) d\tau \quad (3.20)$$

onde  $\rho_n$  é a densidade de carga nuclear;  $x_i, x_j$  são as coordenadas cartesianas de  $r$ ; e  $\delta_{ij}$  é a delta de Kronecker.

Se escolhermos  $x_i, x_j$  como sendo as coordenadas  $x, y, z$  no sistema principal de eixos (isto é, tal que fora da diagonal os elementos  $Q_{ij}$  sejam zero), e tomando o eixo  $z$  como eixo de quantização, podemos definir o momento de quadrupolo elétrico para a distribuição de carga nuclear de simetria cilíndrica como

$$Q \equiv \frac{1}{e} \int \rho_n(r)(3z^2 - r^2) d\tau = \int \rho_n(r) r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) d\tau \quad (3.21)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo de simetria e o vetor  $\vec{r}$ ;  $z = r \cdot \cos \theta$  (em coordenadas esféricas).

$Q$  é positivo para um núcleo alongado (formato de charuto), e negativo para um núcleo achatado (formato de disco).  $Q$  é zero para um núcleo com distribuição esférica de carga  $\rho_n(r)$ . Estados nucleares com número quântico de spin  $I = 0, 1/2$  não possuem momento de quadrupolo observável. Somente estados nucleares com  $I > 1/2$  possuem um momento de quadrupolo elétrico espectroscópico diferente de zero e portanto podem interagir com um campo elétrico não-uniforme, descrito pelo gradiente de campo elétrico (GCE) na região do núcleo. Como  $Q$  é constante para um dado nuclídeo Mössbauer, mudanças na energia de interação quadrupolar observadas em diferentes compostos de um dado nuclídeo Mössbauer, sob condições experimentais constantes, provém somente de mudanças no GCE no núcleo. Toda a informação sobre a estrutura molecular e eletrônica de um átomo Mössbauer pode ser extraída da medida da energia de interação quadrupolar, originada de mudanças no GCE. A interpretação dos desdobramentos quadrupolares necessita, portanto, de conhecimentos sobre a origem do GCE e como ele é alterado por influências químicas e físicas.

### Gradiente de Campo Elétrico (GCE)

Uma carga puntual a uma distância  $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$  do núcleo (localizado na origem do sistema de coordenadas) causa um potencial  $V(r) = q/r$  no núcleo.

O campo elétrico  $\vec{E}$  no núcleo é o gradiente negativo do potencial,  $-\vec{\nabla}V$ , e o gradiente de campo elétrico GCE é dado por

$$\overleftarrow{\nabla}\vec{E} = \overleftarrow{\nabla}\overrightarrow{\nabla}V = \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.22)$$

onde,

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial i \partial j} = q(3ij - r^2 \delta_{ij})r^{-5}, (i, j = x, y, z) \quad (3.23)$$

São nove as componentes do tensor GCE 3 x 3, mas somente cinco destas componentes são independentes, por causa da forma simétrica do tensor, i.e.,  $V_{ij} = V_{ji}$ . E, também, devido à equação de Laplace, a qual estabelece que o GCE seja um tensor de traço nulo:

$$\sum_i V_{ii} = 0, \quad i = x, y, z. \quad (3.24)$$

No sistema principal de eixos, os elementos fora da diagonal desaparecem. Se escolhermos os eixos principais como tendo a ordem

$$|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}| \quad (3.25)$$

podemos especificar o GCE por dois parâmetros independentes, i.e.,

- (i)  $V_{zz}$ , algumas vezes denominado como eq ( $e$  = carga do próton),
- (ii) o parâmetro de assimetria  $\eta$ , definido como

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3.26)$$

Através da eq. 3.25, verifica-se que  $0 \leq \eta \leq 1$ . Para eixos de simetria de ordem quatro e de ordem três, tendo o núcleo Mössbauer como centro de simetria,  $V_{xx} = V_{yy}$  e, portanto,  $\eta = 0$ . O GCE é neste caso axialmente simétrico. Em um sistema com dois eixos de simetria de ordem três ou superior, mutuamente perpendiculares, o GCE é zero.

Em princípio, podemos considerar duas fontes que podem contribuir para o GCE total:

(i) cargas de íons distantes que circundam o átomo Mössbauer em uma simetria não-cúbica, geralmente chamada de contribuição da rede;

(ii) distribuição anisotrópica de elétrons na camada de valência do átomo Mössbauer, geralmente chamada contribuição de elétrons de valência.

### Desdobramento Quadrupolar

A interação entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo,  $Q$ , como definido pela eq. 3.21, no sistema principal de eixos (eixo  $z$  como eixo de quantização) e o GCE no núcleo, descrito por  $V_{zz}$  e  $\eta$ , pode ser expressa pelo Hamiltoniano [33]:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)/2]. \quad (3.27)$$

onde  $I$  é o número quântico de spin nuclear,  $\hat{I}$  é o operador de spin nuclear,  $\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$  são os operadores de mudança, e  $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$  são os operadores das projeções do spin nuclear sobre os eixos principais.

Os autovalores  $E_Q$  para o operador  $\hat{H}_Q$  são:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}[3m_I^2 - I(I+1)](1 + \eta^2/3)^{1/2}, \quad (3.28)$$

onde  $m_I = I, I-1, \dots, -I$  é o número quântico magnético de spin nuclear.

A interação elétrica de quadrupolo causa um desdobramento dos  $(2I+1)$  níveis de energia degenerados de um estado nuclear com número quântico de spin  $I > 1/2$  em subestados  $|I, \pm m_I\rangle$ , sem mudar o baricentro do nível. Os subestados são caracterizados pela magnitude do número quântico magnético de spin  $|m_I|$ , mas não se pode distinguir o sinal de  $m_I$  por causa da segunda potência de  $m_I$  na eq. 3.28. Portanto, os subestados  $|I, \pm m_I\rangle$  provenientes do desdobramento quadrupolar nuclear permanecem duplamente degenerados. A degenerescência de segunda ordem pode ser removida, como veremos adiante, através de uma perturbação magnética.

Como um exemplo, o efeito da interação elétrica de quadrupolo no  $^{57}\text{Fe}$ , com  $I = 3/2$  no estado 14.4 keV e  $I = 1/2$  no estado fundamental, é mostrado na Figura 3.7. O estado fundamental nuclear com  $I = 1/2$  não está desdobrado, porque não existe momento de quadrupolo espectroscópico em núcleos com  $I = 0, 1/2$ . O estado excitado com  $I = 3/2$  desdobra-se em dois subestados duplamente degenerados  $|3/2, \pm 3/2\rangle$  e  $|3/2, \pm 1/2\rangle$ . Usando a eq. 3.28 as energias de perturbação  $E_Q(\pm m_I)$  para os subestados no caso de um GCE axialmente simétrico ( $\eta = 0$ ) são as seguintes:

$$\begin{aligned} E_Q(\pm 3/2) &= 3eQV_{zz}/12 \quad \text{para } I = 3/2, m_I = \pm 3/2 \\ E_Q(\pm 1/2) &= -3eQV_{zz}/12 \quad \text{para } I = 3/2, m_I = \pm 1/2 \end{aligned} \quad (3.29)$$

Da eq. 3.29, vemos que a magnitude da energia de perturbação,  $|E_Q(\pm m_I)|$ , é a mesma para ambos subestados, indicando que o baricentro do nível  $I = 3/2$  não é afetado pela interação elétrica de quadrupolo. A diferença de energia  $\Delta E_Q$  entre os dois subestados é

$$\Delta E_Q = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2) = eQV_{zz}/2 \quad (3.30)$$

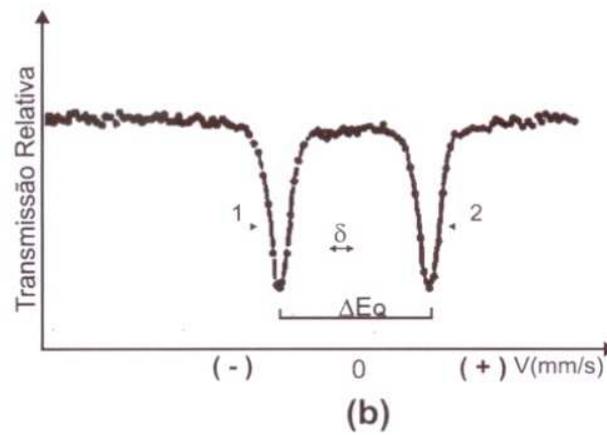
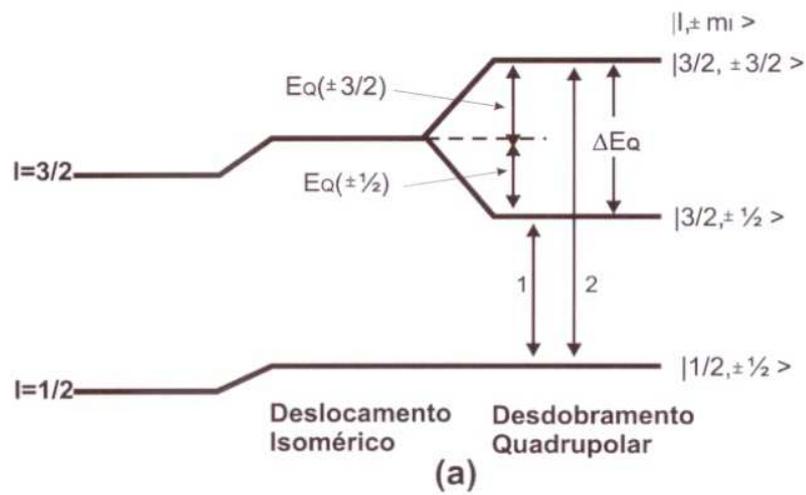


Figura 3.7 - Diagrama dos níveis de energia nucleares e o espectro Mössbauer resultante.

Em um experimento Mössbauer, onde a linha de emissão da fonte é um singlete, podemos observar duas linhas de ressonância, geralmente chamadas de dubleto quadrupolar, de iguais intensidades (exceto para a ocorrência de uma fração sem recuo f anisotrópica em uma substância policristalina, chamada de efeito Goldanskii-Karyagin [33] , ou exceto pelo aparecimento de textura).

A distância entre as duas linhas de ressonância corresponde à diferença de energia  $\Delta E_Q$  da eq. 3.30 e é chamada de desdobramento quadrupolar.

$\Delta E_Q$  é outro parâmetro Mössbauer de grande importância em aplicações químicas do efeito Mössbauer. O desdobramento quadrupolar nos leva a conclusões a respeito de propriedades de ligações e problemas de estruturas eletrônicas e moleculares (veja a seção 2.5).

### 3.2.3 Interação Hiperfina Magnética

Um núcleo atômico no estado de energia E e número quântico de spin  $I > 0$  possui um momento de dipolo magnético  $\vec{\mu}$  e pode interagir com um campo magnético  $\vec{H}$  existente na região nuclear. A interação é chamada de interação magnética de dipolo ou efeito Zeeman nuclear e pode ser descrita pelo Hamiltoniano

$$\hat{H}_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g_N \beta_N \hat{I} \cdot \hat{H} \quad (3.31)$$

onde  $g_N$  é o fator nuclear de Landé,  $\beta_N = e\hbar/2Mc$  (M: massa do núcleo) é o magneton nuclear.

Diagonalizando a matriz de perturbação de primeira ordem, obtemos os autovalores  $E_M$  para  $\hat{H}_M$  como sendo:

$$E_M(m_I) = -\mu H m_I / I = -g_N \beta_N H m_I \quad (3.32)$$

O efeito Zeeman nuclear desdobra o estado nuclear com número quântico de spin  $I$  em  $2I+1$  igualmente espaçados e não degenerados subestados  $|I, m_I\rangle$ , que são caracterizados pelo sinal e a magnitude do número quântico magnético de spin nuclear  $m_I$ . A Figura 3.9 mostra esquematicamente o efeito da interação magnética de dipolo no  $^{57}\text{Fe}$ , onde o nível  $I = 3/2$  é desdobrado em quatro subestados e o estado fundamental com  $I = 1/2$  em dois subestados.

As transições gama permitidas entre os subníveis do estado excitado e os subestados do estado fundamental são encontradas através das seguintes regras de seleção para transições de dipolo magnético:  $\Delta I = 1, \Delta m = 0, \pm 1$ . As seis transições possíveis para o  $^{57}\text{Fe}$  são mostradas na Figura 3.9. Os números circulados referem-se às intensidades relativas ( para orientação isotrópica do campo magnético com respeito à propagação do raio- $\gamma$ ) como determinado pelos quadrados dos coeficientes de Clebsch-Gordan [33]. Em um experimento Mössbauer com uma fonte de linha simples e uma substância magneticamente ordenada como absorvedor, onde geralmente observamos um sexteto ressonante, o centróide pode ser deslocado da velocidade zero pela interação de monopolo elétrico (deslocamento isomérico).

O desdobramento magnético hiperfino possibilita a determinação do campo magnético hiperfino atuando no núcleo. Existem várias fontes contribuindo para o campo magnético efetivo. As mais importantes são:

(i) O campo de contato de Fermi  $H^C$ , que vem de uma densidade líquida de elétrons-*s* *spin-up* ou *spin-down* no núcleo, como consequência da polarização de *spin* de camadas-*s* internas cheias por camadas externas cheias parcialmente spin-polarizadas.

(ii) A contribuição  $H^L$  do movimento orbital dos elétrons de valência com o número quântico de momento orbital total  $L$ ;

(iii) Uma contribuição  $H^d$ , chamada de campo de *spin* dipolar, proveniente do *spin* do elétron do átomo considerado.

Então:

$$H_{hf} = H^C + H^L + H^d \quad (3.33)$$

Havendo aplicação de um campo magnético externo, o campo efetivo será:

$$H_{eff} = H_{ext} + H_{hf} \quad (3.34)$$

### 3.2.4 Interações Hiperfinas Combinadas

Freqüentemente, os níveis de energia de um estado nuclear são afetados simultaneamente pelos três tipos de interações hiperfinas. Como o deslocamento isomérico só desloca o centro de simetria do espectro, interessa-nos o Hamiltoniano das interações magnéticas e de quadrupolo elétrico:

$$H_{tot} = H_M + H_Q \quad (3.35)$$

O caso mais geral é aquele em que a direção do campo magnético  $\vec{H}_{eff}$  não coincide com o eixo principal z do G.C.E. (Figura 3.8). O hamiltoniano é expresso por:

$$H_{tot} = -g\beta_N H_{eff} I_z + \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)} [3I_{z'}^2 - I^2 + \eta(I_{x'}^2 - I_{y'}^2)] \quad (3.36)$$

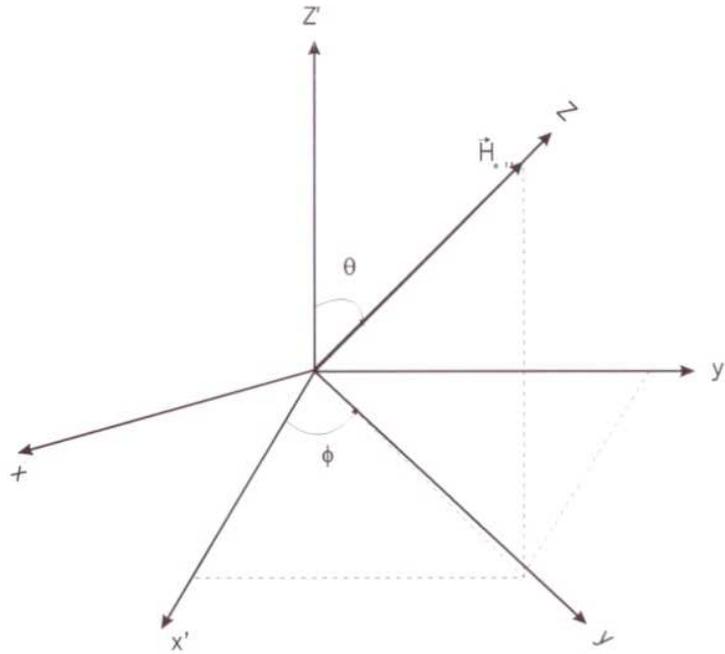


Figura 3.8 - Direção de  $\vec{H}_{eff}$  em relação ao sistema de eixos principais  $x'$ ,  $y'$  e  $z'$  do GCE.

Para calcular os autovalores de energia é necessário então encontrar os elementos matriciais  $H_{mm'} = \langle I_m | H_{tot} | I_{m'} \rangle$ , construir o operador  $H_{tot}$  em forma matricial e diagonalizá-lo [33]. No entanto, é preciso antes expressar os  $I_j$ 's no sistema principal de eixos, o que é conseguido através da transformação ortogonal dada em função de  $\theta$  e  $\phi$ .

A solução analítica geral é extremamente complicada. Entretanto, alguns casos particulares possuem soluções simples [33]:

1) Tensor G.C.E. axialmente simétrico ( $\eta = 0$ ) cujo eixo principal  $z$  é paralelo a  $\vec{H}_{eff}$ .

Neste caso, o Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$H_{tot} = -g\beta_N H_{eff} I_z + \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2] \quad (3.37)$$

o qual, para o caso do  $^{57}\text{Fe}$  ( $I_1 = 3/2$ ) tem como autovalores [33]

$$E = -g\beta_N H_{eff} m_z + (-1)^{|m_z|+1/2} \frac{eV_{zz}Q}{4} \quad (3.38)$$

2) Tensor G.C.E. axialmente simétrico cujo eixo principal faz ângulo  $\theta$  com  $\vec{H}_{eff}$ , e  $\left| \frac{eV_{zz}Q}{g\beta_N H} \right| \ll 1$ .

Aqui não há restrições geométricas mas a interação quadrupolar é muito pequena se comparada com a magnética. Os autovalores são [33] (para o  $^{57}\text{Fe}$ ,  $I_1 = 3/2$ ).

$$E = -g\beta_N H_{eff} m_z + (-1)^{|m_z|+1/2} \frac{eV_{zz}Q}{8} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (3.39)$$

3) Tensor G.C.E. geral cujo eixo principal  $z$  coincide com a direção de  $\vec{H}_{eff}$ .

$$E(^{57}\text{Fe}, I_1 = 3/2) = \begin{cases} \frac{1}{2}g\beta_N H_{eff} \pm \frac{eV_{zz}Q}{4} \left[ \left( 1 + \frac{4g\beta_N H_{eff}}{eV_{zz}Q} \right)^2 + \frac{n^2}{3} \right]^{1/2} \\ -\frac{1}{2}g\beta_N H_{eff} \pm \frac{eV_{zz}Q}{4} \left[ \left( 1 - \frac{4g\beta_N H_{eff}}{eV_{zz}Q} \right)^2 + \frac{n^2}{3} \right]^{1/2} \end{cases} \quad (3.40)$$

A Figura 3.9 apresenta um exemplo do diagrama de níveis de um núcleo na presença dos três tipos de interações.

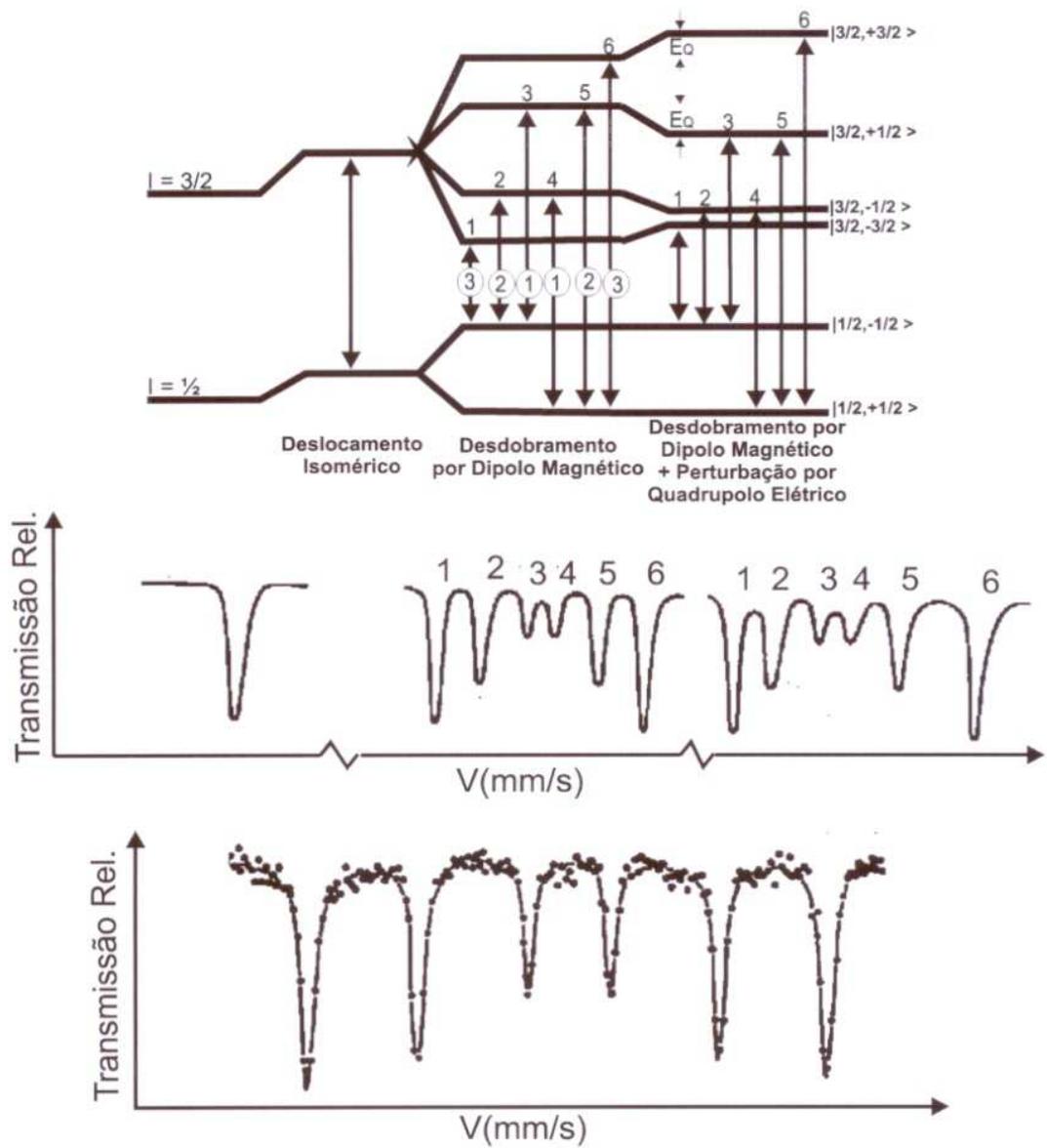


Figura 3.9 - Diagrama dos níveis de energia nucleares e o espectro Mössbauer resultante.

### 3.3 Intensidades Relativas das Linhas de Ressonância

#### 3.3.1 Probabilidades de Transição

As probabilidades de transição ou intensidades das linhas dos componentes hiperfinos no espectro Mössbauer são determinadas através de propriedades das transições nucleares. As mais importantes são o spin e a paridade dos estados excitado e fundamental do núcleo sobre consideração, bem como a multiparidade da transição e as configurações geométricas, ou seja, a direção do vetor de onda  $\vec{k}$  do quanta- $\gamma$  emitido com respeito aos eixos de quantização, isto é, a direção do campo magnético ou do sistema principal de eixos do tensor gradiente de campo.

Por simplicidade, ficaremos restritos ao caso de fontes de linha simples não polarizadas de transições de dipolo magnético (M1)  $I = 3/2 \longleftrightarrow I = 1/2$  como é o caso do  $^{57}\text{Fe}$ , que possui um quadrupolo elétrico desprezível (E2). Isto tornará fácil a extensão a relações para spins nucleares arbitrários e transições multipolares.

A probabilidade  $P$  para a transição nuclear de multipolaridade M1 de um estado  $|I_1, m_1\rangle$  para o estado  $|I_2, m_2\rangle$  é igual a

$$P(3/2m_{3/2}, 1m|1/2m_{1/2}, \theta, \phi) = \left| \langle 3/2m_{3/2}, 1m | 1/2m_{1/2} \rangle F_{1m_{1/2}}^{1m_{3/2}}(\theta, \phi) \langle I_1 || 1 || I_2 \rangle \right|^2 \quad (3.41)$$

onde  $\theta, \phi$  são os ângulos polar e azimutal da direção-z (definido pela direção do campo magnético) e a direção da emissão do raio- $\gamma$  (Figura 3.10).  $\langle I_1 m_1, L m | I_2 m_2 \rangle$  são os coeficientes de Clebsch-Gordan da junção dos três vetores  $\vec{I}_1, \vec{L}, \vec{I}_2$ , e  $\langle I_1 || 1 || I_2 \rangle$  é o elemento de matriz reduzido, que não depende dos números quânticos magnéticos. Para transições M1 ( $L = 1$ ) e E2 ( $L = 2$ ) e  $I_1 = 3/2, I_2 = 1/2$ , os coeficientes de Clebsch-Gordan são tabelados na Tabela 3.1. Os termos dependentes dos ângulos  $\theta$  e  $\phi$   $F_{Lm}^{L'm'}(\theta, \phi)$  não dependem dos números quânticos  $I, m_I$ , e são de uma validade mais geral.

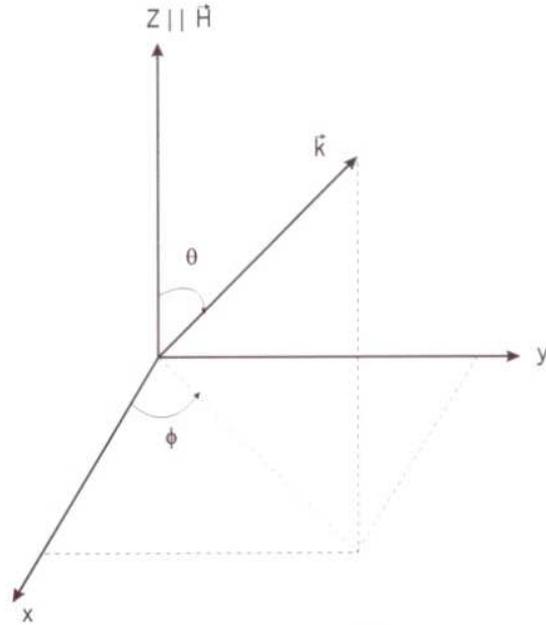


Figura 3.10 - Definição dos ângulos polares  $\theta$  e  $\phi$ .  $\vec{k}$  é o vetor de onda do raio- $\gamma$  emitido. O eixo z deve ser definido pela direção do campo magnético.

$m_{3/2}$	$m_{1/2}$	$m$	$\langle 3/2 m_{3/2}, 1m   1/2 m_{1/2} \rangle$	$\langle 3/2 m_{3/2}, 2m   1/2 m_{1/2} \rangle$
3/2	1/2	-1	$\sqrt{3/6}$	$\sqrt{1/10}$
1/2	1/2	0	$-\sqrt{2/6}$	$-\sqrt{2/10}$
-1/2	1/2	1	$+\sqrt{1/6}$	$+\sqrt{3/10}$
-3/2	1/2	2	0	$-\sqrt{4/10}$
3/2	-1/2	-2	0	$+\sqrt{4/10}$
1/2	-1/2	-1	$+\sqrt{1/6}$	$-\sqrt{3/10}$
-1/2	-1/2	0	$-\sqrt{2/6}$	$+\sqrt{2/10}$
-3/2	-1/2	1	$+\sqrt{3/6}$	$-\sqrt{1/10}$

Tabela 3.1 - Valores dos coeficientes de Clebsch-Gordan  $\langle \frac{3}{2} m_{3/2}, Lm | \frac{1}{2} m_{1/2} \rangle$  no caso de uma transição de dipolo magnético  $I_e = \frac{3}{2}$ ,  $I_g = \frac{1}{2}$  ( $L = 1$ ) e uma transição de quadruplo elétrico ( $L = 2$ ) [33].

Valores para as funções angulares  $F_{Lm}^{L'm'}$  podem ser encontradas em Gütllich *et al.* [33]. Vamos primeiro considerar o caso

do espectro desdobrado magneticamente para uma amostra de pó. Neste caso nós temos  $m_I$ -estados  $|Im_I\rangle$  puros com o eixo-z, que é paralelo com o campo magnético interno, sendo distribuído aleatoriamente. Portanto, nós devemos integrar sobre os angulos polar ( $\theta$ ) e azimutal ( $\phi$ ),

$$P(3/2m_{3/2}, 1m|1/2m_{1/2}) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} P(3/2m_{3/2}, 1m|1/2m_{1/2}; \theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi \quad (3.42)$$

ou

$$P(3/2m_{3/2}, 1m|1/2m_{1/2}) \propto |\langle 3/2m_{3/2}, 1m|1/2m_{1/2} \rangle|^2 \quad (3.43)$$

Da eq. 3.43 e da Tabela 3.1 podemos derivar as relações entre as intensidades relativas 3:2:1:1:2:3 para os componentes hiperfinos de um padrão Zeeman de uma amostra de pó.

## Capítulo 4

# Preparação e Caracterização das Amostras

### 4.1 Preparação das Amostras

Amostras com estequiometria  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x)$ , com  $x = 0.0, 0.1,$

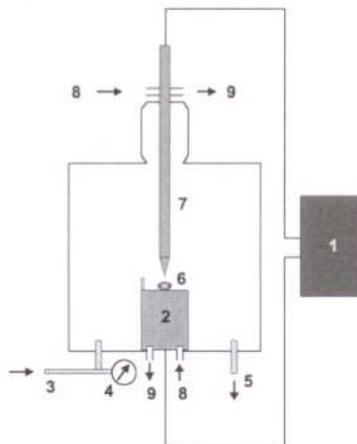


Figura 4.1 - Desenho esquemático de um forno a arco. (1) Fonte de tensão (retificada "meia-onda "); (2) cadinho de Cu; (3) entrada de gás; (4) manômetro; (5) vácuo; (6) amostra; (7) ponteira de Cu; (8) entrada de água; (9) saída de água.

0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1.2, 1.5 e 2.0,  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{17-x}\text{Zr}_x)$ , com  $x = 0.2$  e  $0.5$ , e  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{17-x}\text{Hf}_x)$ , com  $x = 0.2$  e  $0.5$  (ver Tabela 4.1), foram preparadas a partir dos elementos puros Fe (99.98%), Pr (99.9%), Ti (98%), Zr (99.96%) e Hf (99.8%). A fusão dos metais foi realizada em um forno a arco (Figura 4.1), com pelo menos três refusões.

Após as fusões, para se maximizar a homogeneidade química e a ordem cristalina, as amostras foram encapsuladas em um tubo de quartzo, sob uma atmosfera de argônio, e submetidas a um tratamento térmico em um forno resistivo, por uma semana e a uma temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ .

Amostras Preparadas
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$
$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.9}\text{Ti}_{0.1})$
$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.8}\text{Ti}_{0.2})$
$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.7}\text{Ti}_{0.3})$
$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.5}\text{Ti}_{0.5})$
$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.2}\text{Ti}_{0.8})$
$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{15.8}\text{Ti}_{1.2})$
$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{15.5}\text{Ti}_{1.5})$
$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{15}\text{Ti}_2)$
$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.8}\text{Zr}_{0.2})$
$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.5}\text{Zr}_{0.5})$
$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.8}\text{Hf}_{0.2})$
$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.5}\text{Hf}_{0.5})$

Tabela 4.1

## 4.2 Caracterização das Amostras

As amostras estudadas foram caracterizadas através das técnicas de difração de raios-x, análise termomagnética e espectroscopia

Mössbauer. A seguir faremos uma breve descrição dos equipamentos e das condições de operação em que as amostras foram caracterizadas.

#### 4.2.1 Difração de Raios-x

Medidas de difração de raios-x foram feitas para se confirmar a homogeneidade das amostras preparadas e, também, estabelecer o limite de substituição de átomos de Fe por átomos de Ti, Zr e Hf.

As medidas foram realizadas utilizando-se um difratômetro automatizado PHILIPS X-Pert - Modelo PW 3710<sup>1</sup>, trabalhando na geometria convencional ( $\theta - 2\theta$ ). As medidas foram feitas em temperatura ambiente (300K), o ângulo do passo foi de  $0.05^\circ$  e o tempo do passo foi de 2s.

A radiação utilizada foi a  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda_1 = 1,54060 \text{ \AA}$  e  $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$ ). A análise dos difratogramas obtidos foi feita a partir de fichas do arquivo JCPDS, atualizadas até 1995.

#### 4.2.2 Análise Termomagnética

O uso da análise termomagnética destinou-se, basicamente, à determinação das temperaturas críticas de (des)ordenamento de fases magnéticas ( $T_C$ ) presentes nas amostras. Além disso, podemos aferir a homogeneidade magnética das amostras.

As medidas foram feitas em um equipamento de análise termomagnética (TMA) que pertence ao Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP.

Nos experimentos registrou-se um sinal (em milivolts) proporcional à susceptibilidade magnética,  $\chi$  (H/M), da amostra enquanto a temperatura da mesma era variada num intervalo e a uma taxa previamente estabelecidos.

O princípio de funcionamento do TMA utilizado é o mesmo de um transformador: consiste no acoplamento indutivo entre uma

---

<sup>1</sup>Os difratogramas foram obtidos no difratômetro do Laboratório de Materiais Nucleares do Centro Tecnológico da Marinha (CTM-Aramar-SP)

bobina excitadora (primário) e duas bobinas coletoras (secundário). As bobinas coletoras são geometricamente idênticas e enroladas em oposição, de modo que as f.e.m. induzidas nas mesmas se cancelam mutuamente, quando uma corrente senoidal é aplicada na bobina excitadora. Todavia, quando uma amostra magnética é introduzida numa das bobinas coletoras, o equilíbrio é rompido e uma f.e.m. aparece através do conjunto das bobinas coletoras. Essa f.e.m. é proporcional à indutância mútua entre a bobina excitadora e cada uma das bobinas coletoras, que por sua vez é proporcional à susceptibilidade magnética da amostra.

Na Figura 4.2 podemos ver um esquema do equipamento utilizado na análise termomagnética.

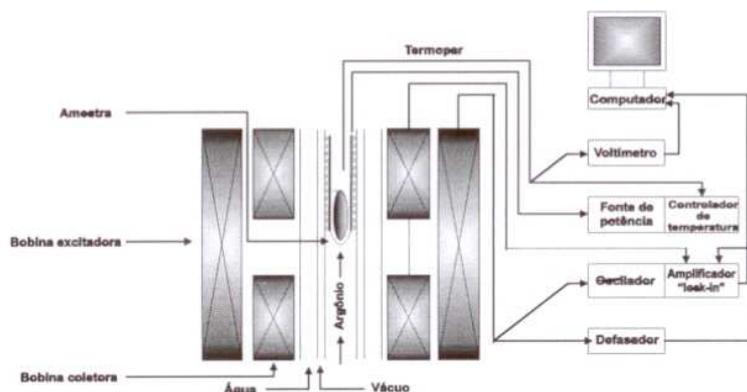


Figura 4.2 - Esquema do equipamento utilizado na análise termomagnética.

### 4.2.3 Espectroscopia Mössbauer

O espectrômetro Mössbauer empregado operou na geometria de transmissão, utilizando uma onda senoidal de velocidade e em temperatura ambiente.

A fonte de radiação utilizada foi o  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh, cuja intensidade, no início dos experimentos, era de 20 mCi. O  $^{57}\text{Co}$  tem um esquema de desintegração conforme o apresentado na Figura 4.3,

e a transição utilizada na observação do Efeito Mössbauer foi de 14.4 keV, como é usual.

Tendo simetria cúbica e não originando campo magnético nos sítios do  $^{57}\text{Co}$  ( $^{57}\text{Fe}^{exc.}$ ), a matriz de Rh possibilita a emissão de uma só linha, sem haver desdobramentos quadrupolar ou magnético.

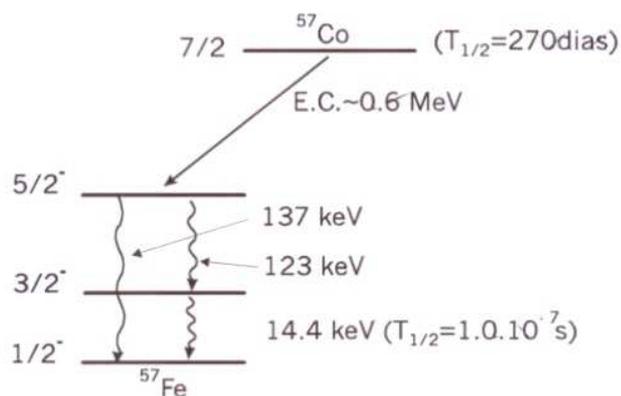


Figura 4.3 - Esquema de desintegração do  $^{57}\text{Co}$ .

### O Equipamento

O equipamento utilizado na obtenção dos espectros Mössbauer das amostras estudadas no presente trabalho pode ser representado esquematicamente conforme a Figura 4.4.

No sistema de detecção da radiação transmitida, foi usado um detector do tipo contador proporcional, selado e preenchido com uma mistura de gás Kr e  $\text{CO}_2$  (Halder - Modelo 454X), o qual foi colocado na direção do eixo fonte-amostra, como convém à geometria adotada. Para cada fóton detectado, o detector gera um pulso e em cada intervalo de tempo, o número de pulsos é armazenado num canal do analisador multicanal, de forma que cada canal acumula contagens correspondentes a um determinado intervalo de velocidade da fonte. Para tal, existe como componente do espectrômetro, um módulo de sincronismo entre a velocidade da fonte e o endereçamento na memória do multicanal.

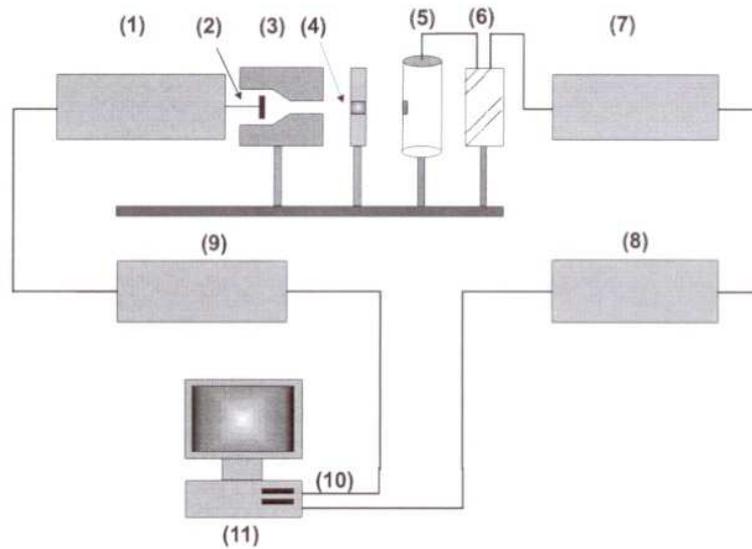


Figura 4.4 - (1) transdutor de velocidade; (2) fonte; (3) colimador; (4) amostra; (5) detector; (6) pré-amplificador; (7) amplificador; (8) analisador monocanal; (9) controlador do transdutor; (10) analisador multicanal (placa); (11) computador.

Com o propósito de modular a velocidade da fonte em relação ao absorvente, esta foi acoplada a um transdutor e, em todas as medidas, mantida em temperatura ambiente (300K). O transdutor, acionado por uma onda triangular obtida a partir de um gerador de onda, proporciona à fonte um movimento com aceleração constante de ida e volta recorrente (Figura 4.5).

Neste modo de operação, a fonte vai de uma velocidade  $-v_{max}$  a  $+v_{max}$ , crescendo e decrescendo linearmente durante cada metade de ciclo.

O transdutor utilizado foi do modelo MA 250 da marca Halder Elektronik GmbH.

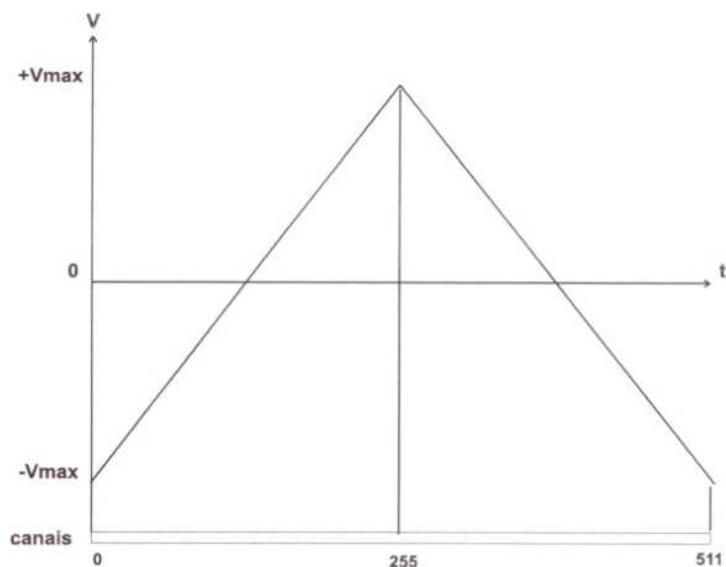


Figura 4.5 - Ciclo da onda triangular da velocidade da fonte em função do tempo.

O movimento de varredura da velocidade, como executado pela fonte, é repetido um número de vezes suficiente de modo a oferecer uma boa estatística no número de contagens.

Em geral, as voltagens de trabalho dos vários detetores variam de 300 a 1000 V para as câmaras de ionização, de 500 a 2000 V para os detetores Geiger-Müller, de 800 a 1800 V para fotomultiplicadoras utilizadas nos detetores de cintilação, e de 1000 a 5000 V em alguns detetores proporcionais.

A fonte de alta tensão utilizada em nosso experimento foi a EG&G - ORTEC - Modelo 556.

O pré-amplificador utilizado foi um Halder - Modelo PcP5.

Este módulo é necessário pois o sinal, ou pulso, produzido pelo detetor é, em geral, muito pequeno (da ordem de mV, ou até menos). Assim sendo, necessita imediatamente de uma amplificação, a fim de que possa ser transportado pelo cabo até a próxima unidade sem ser confundido com o ruído.

O pré-amplificador transforma, também, as características da forma do pulso, adequando-o para entrar no próximo estágio.

Com o pré-amplificador podem ser estendidos cabos longos, do detetor até o amplificador (ou outra unidade qualquer), o que serve também de proteção ao operador, pois junto ao detetor encontra-se também a fonte radioativa.

No entanto, faz-se necessário amplificar mais o sinal saído do pré-amplificador, além de conformá-lo convenientemente. Para isto utilizamos um amplificador Halder - Modelo 575A.

Os amplificadores utilizados nos conjuntos de contagens precisam ter um ganho suficiente para aumentar as amplitudes dos pulsos fornecidos pelos detetores, elevando-os até valores que variam desde centenas de mV até cerca de 100V. Esse ganho de aproximadamente trezentas vezes pode ser facilmente conseguido por um amplificador simples de dois estágios. Esses amplificadores tornam-se mais complexos quando a amplificação deve ser rigorosamente linear, como nos espectrômetros. Em tais casos, os amplificadores devem apresentar qualidades excepcionais, semelhantes às exigidas nos amplificadores de áudio de boa qualidade, isto é, alta fidelidade (baixa distorção) e boa estabilidade.

Para minimizar as contagens de pulsos não provenientes da emissão do nível 14.4 keV, foi utilizado um analisador monocanal EG&G - ORTEC - Modelo 550A. Com o uso do analisador monocanal permite-se a aquisição da maioria das contagens provenientes da emissão de 14.4 keV e, simultaneamente, procura-se evitar as contagens oriundas das outras emissões. Quanto mais se conseguir eliminar as contagens destes fótons, tanto melhor se pronunciará o efeito. No entanto, é impossível realizar uma seleção rigorosa, pois devido aos processos de espalhamento que a radiação sofre, principalmente o efeito Compton, forma-se uma linha de base de contagens originadas de todas as radiações. Ao mesmo tempo, as linhas de emissão mostram-se visivelmente alargadas em relação a sua dispersão natural. Por outro lado, como o analisador monocanal permite selecionar os pulsos em função da sua altura, é possível discriminar aqueles não contidos no intervalo de amplitude de interesse, otimizando desta forma o processo de medida do Efeito Mössbauer.



Figura 4.6 - Esquema de funcionamento do analisador monocanal.

O analisador monocanal ou analisador de altura de pulsos compreende dois circuitos de entrada, um (A), com uma sensibilidade de entrada  $AV$ , e outro (B) com uma sensibilidade de entrada  $BV$  ( $B > A$ ) (Figura 4.6).

A saída de ambos os circuitos é ligada a um circuito de anticoincidência. O circuito de anticoincidência só deixa passar um pulso pelo circuito (A) se, ao mesmo tempo, não chega um pulso no circuito (B). Assim,

- a) pulsos com uma altura abaixo de  $A$  volts não são contados em qualquer dos dois circuitos;
- b) pulsos cuja altura se situa entre  $A$  e  $B$  passam para o *scaler*, ou contador de pulsos;
- c) pulsos com altura acima de  $B$  volts acionam ambos os circuitos e não passam para o *scaler*.

Variando-se a sensibilidade de entrada  $A$  e  $B$  simultaneamente, deixando, portanto, a diferença  $(B - A)$  constante, os números de pulsos com essas alturas são sucessivamente contados. A diferença de voltagem entre  $A$  e  $B$  é chamada janela, ou largura do canal. A diferença entre a voltagem central da janela e  $0V$  é chamada altura de pulso ou base (estando relacionada à energia da radiação detetada).

As contagens dos fótons transmitidos através da amostra foram armazenadas por uma placa de aquisição de dados (Placa EG&G - ORTEC - Modelo MCS-Plus) que funciona como um analisador multicanal.

Durante o tempo de medida, o multicanal opera em modo M.C.S. (*multichannel scaler*) e armazena em cada canal um número de

contagens igual ao número de raios- $\gamma$  transmitidos através do absorvente, enquanto a fonte permanece em um determinado intervalo de velocidade.

Como se pode perceber a partir da Figura 4.5, cada espectro de velocidade é, em princípio, simétrico ao canal 255. Assim, os espectros experimentais obtidos passaram por um processo de *folding*.

### 4.3 Metodologia de Ajuste dos Espectros Mössbauer

O programa empregado no tratamento numérico dos dados foi o código comercial NORMOS (versão 1995). É um programa de aplicação orientada para a espectroscopia Mössbauer, rodado em DOS, e que, para efeitos de ajuste, utiliza-se do critério dos mínimos quadrados.

Foram assumidas linhas espectrais lorentzianas discretas, apesar do programa permitir ajustes com distribuição nos campos hiperfinos. Com o NORMOS é possível isolar e plotar individualmente os subespectros respectivos à cada sítio e que, somados, geram o espectro resultante.

Ajustes foram obtidos, como pode ser visto no Capítulo 5, considerando-se em todos os espectros com  $x \leq 1.2$ , a presença de apenas uma fase, ou seja, da solução sólida  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x)$ . Mesmo quando a fase  $\alpha$ -Fe tenha sido observada residualmente (ver Figura 5.1), como, por exemplo, no caso em que  $x = 0.0$ , este padrão de prescrição foi mantido. Já para as amostras com  $x = 1.5$  e  $x = 2.0$ , adicionamos um subespectro extra (dubleto), relativo à fase paramagnética  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ , indicada pela difratometria de raios-X (Figura 5.1).

Por outro lado, dois procedimentos diferenciados foram conduzidos na etapa dos ajustes dos espectros Mössbauer obtidos. Um para o composto binário  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ , paramagnético à temperatura ambiente, outro para os pseudo-binários, que revelam alguma ordem magnética.

No primeiro caso, foram considerados, no procedimento de ajuste, os quatro sítios cristalograficamente diferentes, característicos dessa

fase (i.e., 6c, 9d, 18f e 18h). Sendo não-magnéticos os sítios do ferro nesta amostra binária, os parâmetros ajustados, para os 4 dubletos, foram, tão somente, o deslocamento isomérico ( $\delta$ ) e o desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ), perfazendo o total de 8 variáveis de ajuste. Além, é claro, da largura de linha e da linha de base, sendo esta última sempre automaticamente ajustada pelo NORMOS. As frações das áreas subespectrais, no ajuste do composto binário, foram mantidas constantes e consistentes com as populações dos sítios (i.e., 2:3:6:6).

Para as amostras com substituição (i.e.,  $x \geq 0.1$ ), o número de subespectros considerado passou para 7 pois, como resultado da magnetização resultante da substituição do ferro pelo titânio, os quatro sítios cristalograficamente diferentes desdobram-se em 7 sítios magneticamente diferentes (6c, 9d<sub>6</sub>, 9d<sub>3</sub>, 18f<sub>6</sub>, 18f<sub>12</sub>, 18h<sub>6</sub> e 18h<sub>12</sub>). Consistentemente, o campo magnético hiperfino ( $H_{hf}$ ) foi acrescentado como mais um parâmetro hiperfino a ser ajustado. Isto é, na série pseudo-binária foram utilizados 7 sextetos com interação magnética e quadrupolar combinadas. Além disto, as áreas subespectrais passaram a ser ajustadas por não se conhecer antecipadamente a distribuição da ocupação do titânio nos diferentes sítios do ferro.

Para os ajustes numéricos, assumimos, ainda, como hipóteses de trabalho que:

1- Não há nenhuma correlação entre parâmetros dos subespectros de uma mesma medida, com exceção da amostra binária  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ , na qual as áreas subespectrais foram vinculadas às populações dos sítios;

2- Uma largura de linha comum a todos os subespectros foi fixada para cada composto medido. O valor assumido é aquele que conduziu ao menor  $\chi^2$ , após uma varredura sistemática no valor de  $\Gamma$  ( $\Delta\Gamma=0,01\text{mm/s}$ );

3- As razões iniciais entre as áreas individuais das 6 linhas de cada sexteto foram assumidas como sendo 3:2:1:1:2:3, uma vez que os absorvedores estavam na forma de pó, com partículas orientadas aleatoriamente;

4- Os deslocamentos isoméricos para cada par de sítios cristalograficamente idênticos (i.e.,  $9d_6$  e  $9d_3$ ,  $18f_{12}$  e  $18f_6$ ,  $18h_{12}$  e  $18h_6$ ) foram impostos serem iguais entre si;

5 - O gradiente de campo elétrico em todos os sítios foi assumido como tendo simetria axial (i.e.,  $\eta = 0$ ) e a interação quadrupolar como sendo uma perturbação no hamiltoniano das interações combinadas. Como discutido no Capítulo 3, a despeito de cada sítio possuir uma direção particular para o eixo  $z$  principal, o ângulo  $\theta$  entre este eixo e a direção do campo magnético hiperfino, não foi considerado para efeitos de ajuste. Assim, os valores tabelados para o  $\Delta E_Q$  carregam implicitamente o fator  $(3 \cos^2 \theta - 1)$  (ver eq. 3.40). À exceção do sítio  $6c$ , em que o eixo principal  $z$  e  $H_{hf}$  são perpendiculares entre si<sup>2</sup>, não é possível determinar com exatidão o valor do  $\Delta E_Q$  pois as direções de  $z$  para os outros sítios não é conhecida.

Com relação à designação dos sítios, na amostra pura (sem substituição) o critério utilizado foi o das populações dos sítios, representadas pelas frações subespectrais, impostas nos ajustes. O discernimento entre os sítios de igual população,  $18f$  e  $18h$ , foi obtido por comparação dos valores de  $\delta$  e  $\Delta E_Q$ , obtidos neste trabalho com aqueles publicados por Long *et al.* [20].

Para as amostras pseudo-binárias, foram aplicados conjuntamente outros critérios além daquele da área subespectral, o qual não pode ser aplicado com exclusividade. Isto porque o titânio, ao substituir o ferro, pode preferir qualquer sítio e mudar as áreas subespectrais originais dramaticamente.

Os critérios adicionais aplicados na identificação dos sítios foram:

- a ordem para os valores de campo hiperfino (cf. Capítulo 2);
- a correlação existente entre as áreas subespectrais e os campos hiperfinos.

---

<sup>2</sup>Sabe-se da literatura que, por razões de simetria, o eixo principal  $z$  do sítio  $6c$  tem a direção  $\vec{C}$ .

## Capítulo 5

# Resultados

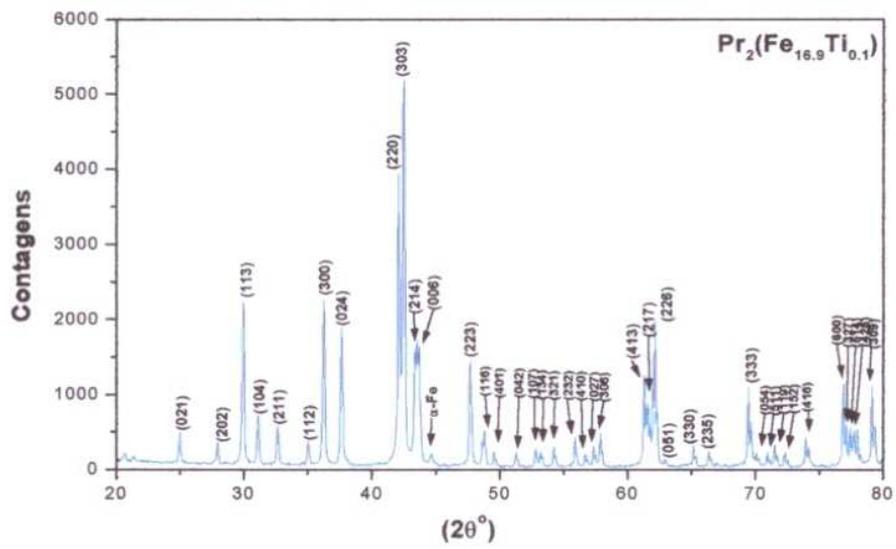
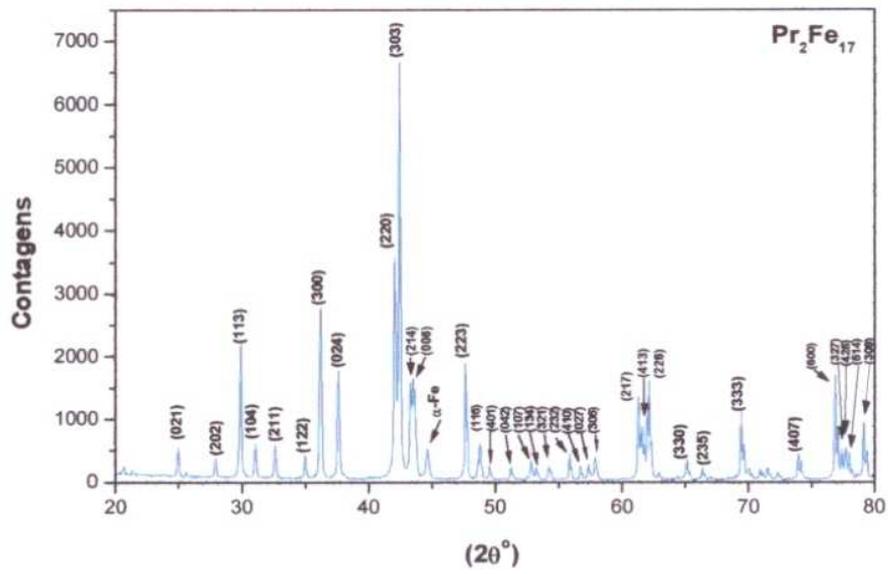
### 5.1 Introdução

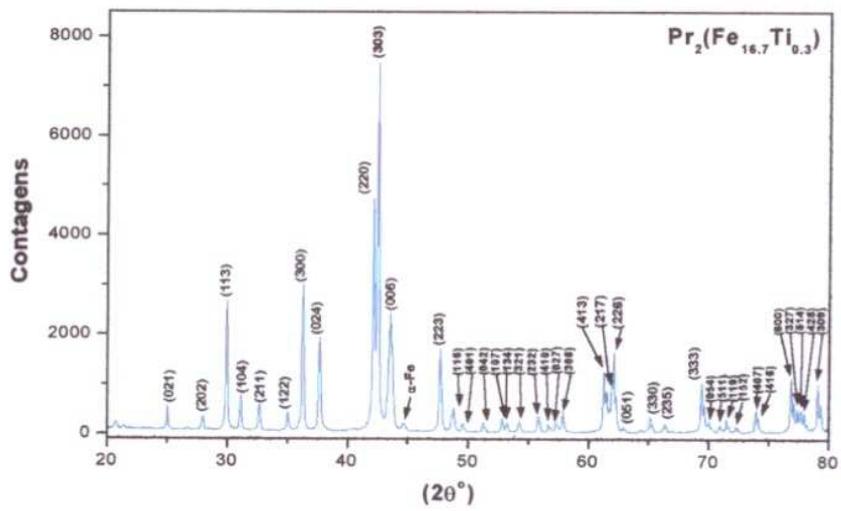
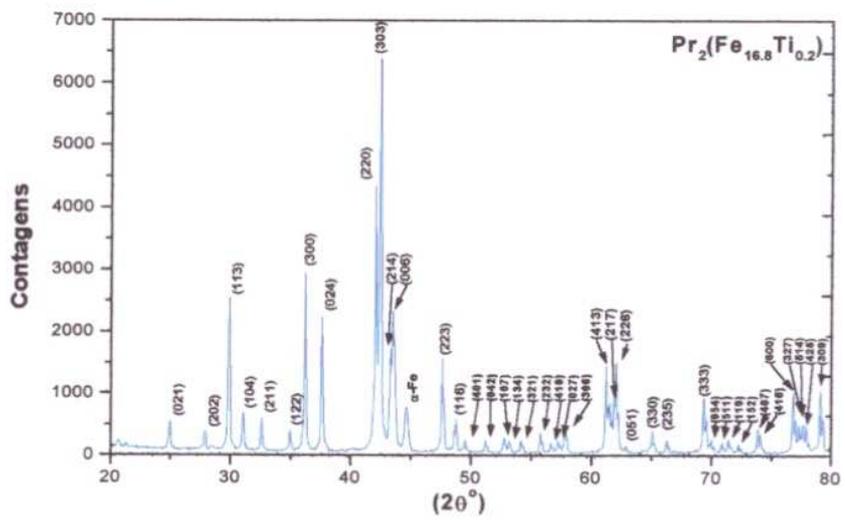
Neste capítulo, apresentamos os resultados obtidos através da caracterização das amostras pela difração de raios-x, pela análise termomagnética e pela espectroscopia Mössbauer.

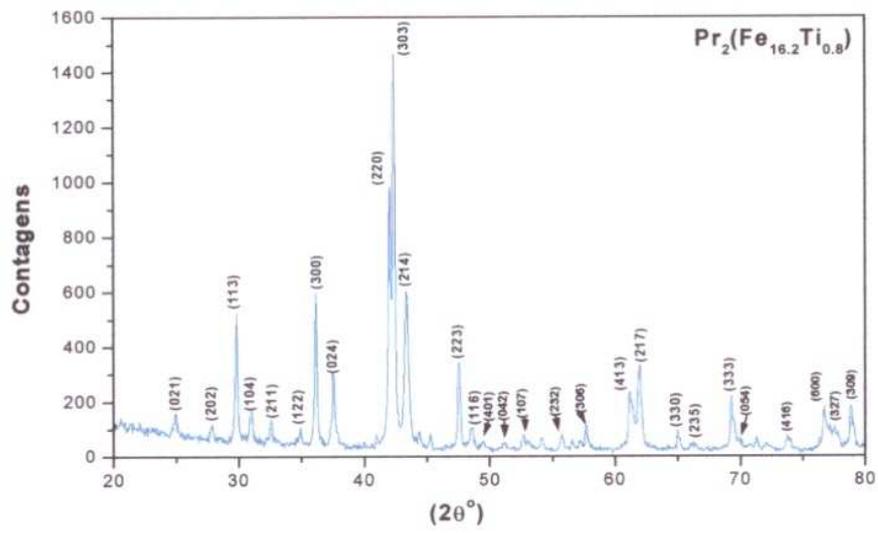
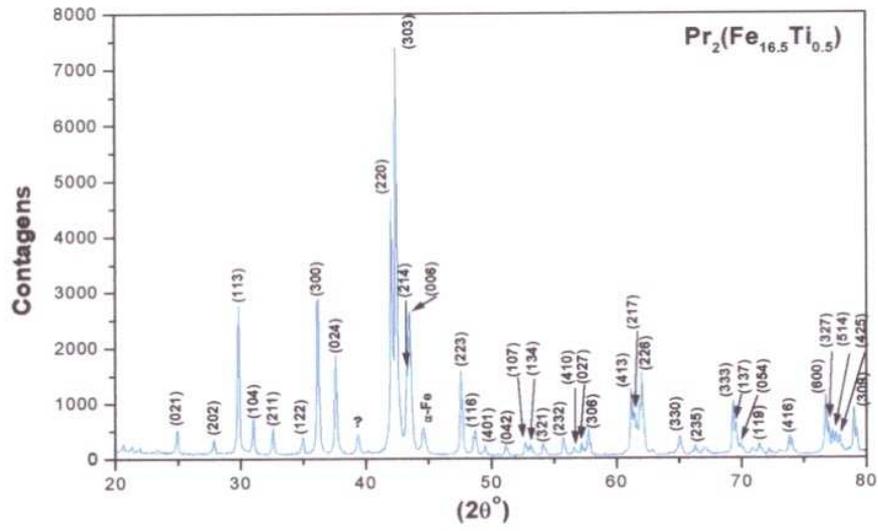
Como veremos adiante, foi claramente privilegiado o estudo do composto com titânio substitucional, por motivos que discutiremos na análise dos resultados (Capítulo 6).

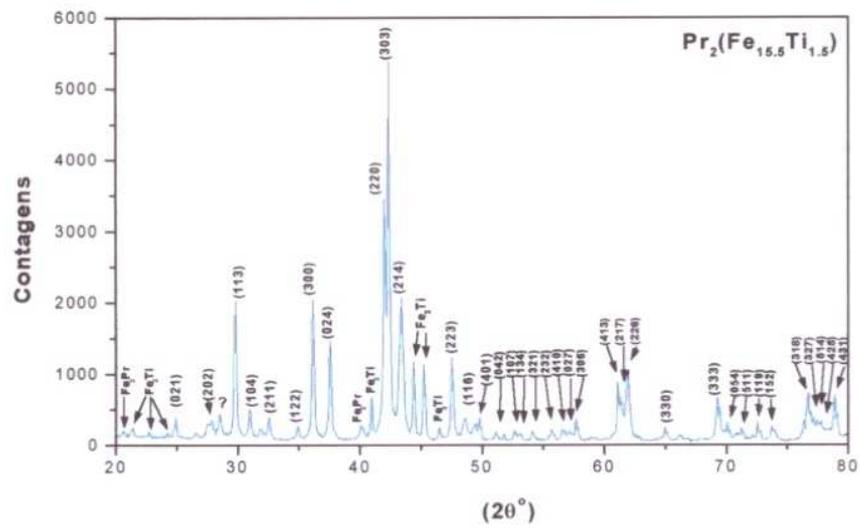
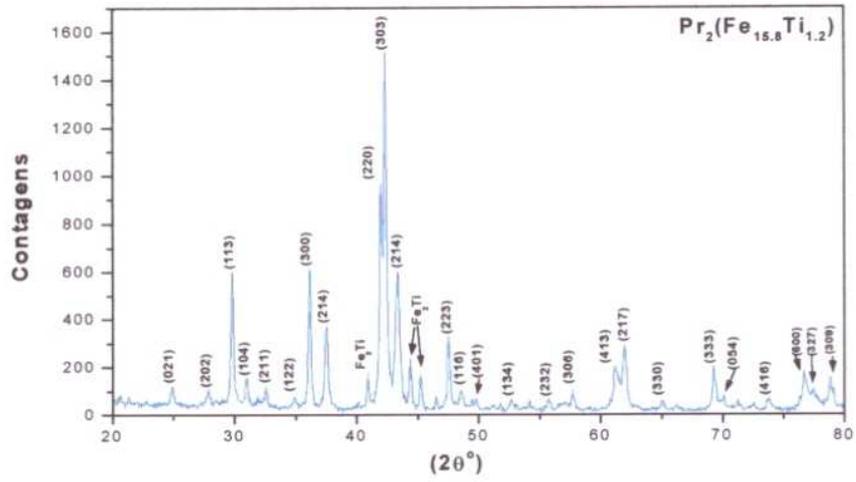
### 5.2 Difração de raios-x

Na Figura 5.1 apresentamos os difratogramas obtidos através da difração de raios-x, à temperatura ambiente, com a identificação dos picos da fase 2-17 pelos respectivos índices de Miller. Nas Tabelas 5.1(A) e 5.1(B) são mostrados os valores das posições angulares dos picos encontrados ( $2\theta$ ) nos difratogramas, indexados a partir da ficha do composto no arquivo JCPDS. Na Figura 5.2 podemos ver, também, os difratogramas obtidos para as amostras  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.5}\text{Hf}_{0.5})$  e  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.5}\text{Zr}_{0.5})$ .









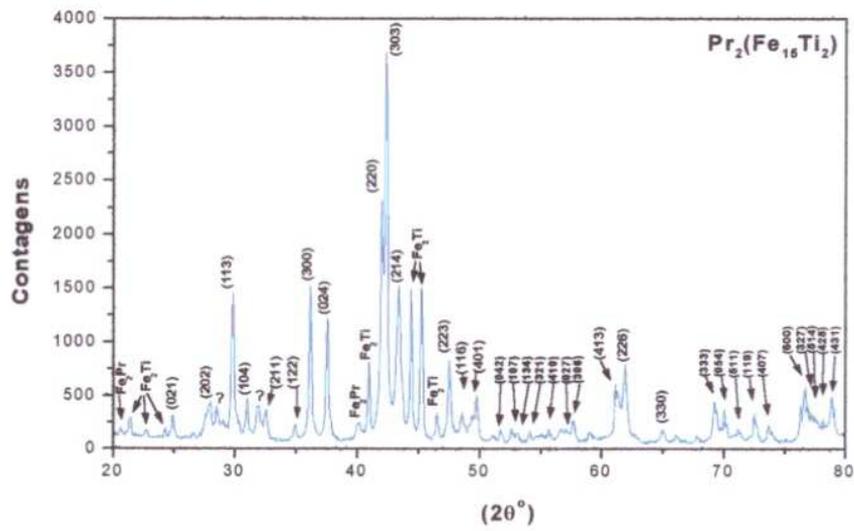


Figura 5.1 - Difratoogramas obtidos para o composto  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x)$ , com  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1.2, 1.5$  e  $2.0$ . O sinal ? indica que o pico não foi identificado.

hkl	Pr <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> (ficha)		Pr <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> (exp.)		Pr <sub>2</sub> (Fe <sub>16.9</sub> Ti <sub>0.1</sub> )		Pr <sub>2</sub> (Fe <sub>16.8</sub> Ti <sub>0.2</sub> )		Pr <sub>2</sub> (Fe <sub>16.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> )		Pr <sub>2</sub> (Fe <sub>16.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> )		Int. ficha
	2θ°	d(Å)	2θ°	d(Å)	2θ°	d(Å)	2θ°	d(Å)	2θ°	d(Å)	2θ°	d(Å)	
021	24.99	3.560	24.97	3.561	24.92	3.554	24.92	3.568	25.02	3.554	24.92	3.568	10
202	27.95	3.190	27.92	3.191	27.97	3.186	27.87	3.197	27.98	3.185	27.87	3.197	4
113	29.95	2.981	29.92	2.982	29.92	2.982	29.87	2.987	29.96	2.979	29.87	2.987	45
104	31.14	2.870	31.07	2.874	31.12	2.870	31.07	2.875	31.14	2.868	31.02	2.879	20
211	32.68	2.738	32.62	2.741	32.67	2.737	32.57	2.745	32.69	2.736	32.57	2.746	10
122	35.04	2.559	34.97	2.562	35.02	2.559	34.97	2.562	35.05	2.557	34.97	2.562	10
300	36.25	2.476	36.22	2.477	36.22	2.477	36.17	2.480	36.27	2.473	36.17	2.480	45
024	37.67	2.386	37.62	2.388	37.62	2.388	37.57	2.391	37.67	2.385	37.57	2.391	25
220	42.09	2.145	42.07	2.145	42.07	2.145	42.02	2.147	42.11	2.143	42.02	2.147	95
303	42.49	2.126	42.42	2.128	42.47	2.126	42.37	2.130	42.49	2.124	42.37	2.130	100
214	43.34	2.086	43.32	2.086	—	—	43.27	2.088	—	—	43.27	2.088	20
006	43.58	2.075	43.52	2.077	43.52	2.077	43.47	2.079	43.59	2.074	43.47	2.079	80
131	44.53	2.033	—	—	—	—	44.62	2.028	—	—	44.57	2.030	4
312	46.38	1.956	—	—	46.37	1.956	—	—	—	—	—	—	4
223	47.67	1.906	47.62	1.907	47.67	1.905	47.57	1.909	47.68	1.905	47.57	1.909	45
116	48.73	1.867	48.77	1.865	48.77	1.865	48.72	1.867	—	—	48.67	1.868	16
401	49.55	1.838	49.52	1.838	49.52	1.838	49.47	1.840	49.57	1.836	49.47	1.840	6
042	51.25	1.781	51.22	1.781	51.27	1.779	51.17	1.783	51.26	1.780	51.17	1.783	4
107	52.85	1.731	52.82	1.731	52.82	1.731	52.77	1.732	52.85	1.730	52.72	1.734	6
134	53.24	1.719	53.22	1.719	53.22	1.719	53.17	1.720	53.22	1.719	53.12	1.722	6
321	54.27	1.689	54.22	1.689	54.22	1.689	54.17	1.691	54.27	1.688	54.12	1.692	2
232	55.92	1.643	55.82	1.645	55.87	1.643	55.77	1.646	55.86	1.643	55.77	1.646	20
410	56.71	1.622	56.67	1.622	56.67	1.622	56.62	1.623	56.71	1.621	56.62	1.623	4



hkl	Pr <sub>2</sub> (Fe <sub>16.2</sub> Ti <sub>0.8</sub> )		Pr <sub>2</sub> (Fe <sub>15.8</sub> Ti <sub>1.2</sub> )		Pr <sub>2</sub> (Fe <sub>15.5</sub> Ti <sub>1.5</sub> )		Pr <sub>2</sub> (Fe <sub>15</sub> Ti <sub>2</sub> )		Int. ficha
	2θ°	d(Å)	2θ°	d(Å)	2θ°	d(Å)	2θ°	d(Å)	
021	24.88	3.574	24.90	3.571	24.92	3.568	24.92	3.568	10
202	27.88	3.196	27.84	3.201	27.87	3.197	27.97	3.186	4
113	29.80	2.994	29.82	2.992	29.82	2.992	29.82	2.992	45
104	30.96	2.885	31.54	2.833	31.02	2.879	31.02	2.879	20
211	32.50	2.751	32.52	2.750	32.57	2.745	32.52	2.750	10
122	34.76	2.578	34.86	2.570	34.92	2.556	34.92	2.566	10
300	36.04	2.489	36.04	2.489	36.12	2.483	36.12	2.483	45
024	37.48	2.337	37.38	2.403	37.52	2.394	37.52	2.394	25
220	41.86	2.155	41.90	2.153	41.97	2.150	41.97	2.150	95
303	42.22	2.138	42.24	2.137	42.32	2.133	42.32	2.133	100
214	43.22	2.091	43.26	2.089	43.37	2.083	43.37	2.083	20
006	—	—	—	—	—	—	—	—	80
131	—	—	—	—	—	—	—	—	4
312	—	—	—	—	—	—	—	—	4
223	47.40	1.916	47.42	1.915	47.52	1.911	47.52	1.911	45
116	48.40	1.878	48.52	1.874	48.62	1.870	48.62	1.870	16
401	49.22	1.849	49.34	1.844	49.47	1.840	49.42	1.841	6
042	51.26	1.780	—	—	51.12	1.784	51.07	1.786	4
107	52.92	1.728	—	—	52.62	1.737	52.62	1.737	6
134	—	—	53.10	1.722	53.07	1.723	53.07	1.723	6
321	—	—	—	—	54.07	1.694	54.12	1.692	2
232	55.64	1.650	—	—	—	—	—	—	20
410	—	—	—	—	56.57	1.624	56.77	1.619	4
027	—	—	—	—	57.12	1.610	57.12	1.610	6
306	57.56	1.599	57.60	1.598	57.67	1.596	57.67	1.596	10
413	61.06	1.516	65.08	1.515	61.12	1.514	61.12	1.514	45
217	61.80	1.499	61.86	1.498	61.42	1.507	—	—	40
226	62.66	1.481	62.86	1.476	61.97	1.495	61.92	1.496	80

051	—	—	—	—	62.77	1.478	62.77	1.478	4
502	—	—	—	—	64.27	1.447	64.37	1.455	4
330	65.08	1.431	64.90	1.435	64.97	1.433	65.02	1.432	20
235	66.00	1.414	66.64	1.402	66.17	1.410	66.12	1.411	20
128	—	—	—	—	—	—	—	—	4
333	69.14	1.357	69.22	1.355	69.22	1.355	69.22	1.355	55
137	—	—	—	—	—	—	69.77	1.346	20
054	70.06	1.341	70.11	1.341	70.07	1.341	70.07	1.341	10
511	—	—	—	—	70.77	1.329	71.07	1.324	16
119	—	—	—	—	71.22	1.322	71.22	1.322	16
152	—	—	—	—	72.12	1.308	72.52	1.301	10
407	—	—	—	—	—	—	73.72	1.283	2
416	73.80	1.282	73.84	1.281	—	—	—	—	55
318	—	—	—	—	76.67	1.241	—	—	4
600	76.74	1.240	76.72	1.241	—	—	76.67	1.241	80
327	77.50	1.230	77.44	1.231	77.42	1.231	77.37	1.231	75
514	—	—	—	—	77.77	1.226	77.52	1.229	65
425	—	—	—	—	78.17	1.221	78.17	1.221	50
431	—	—	—	—	78.87	1.212	78.87	1.212	10
309	78.85	1.212	78.87	1.212	—	—	—	—	100
342	—	—	79.73	1.201	79.82	1.200	—	—	20
048	—	—	—	—	—	—	80.17	1.195	20
520	—	—	—	—	—	—	—	—	8

Tabela 5.1 (B) - Posição angular dos picos indexados ( $2\theta^\circ$ ).

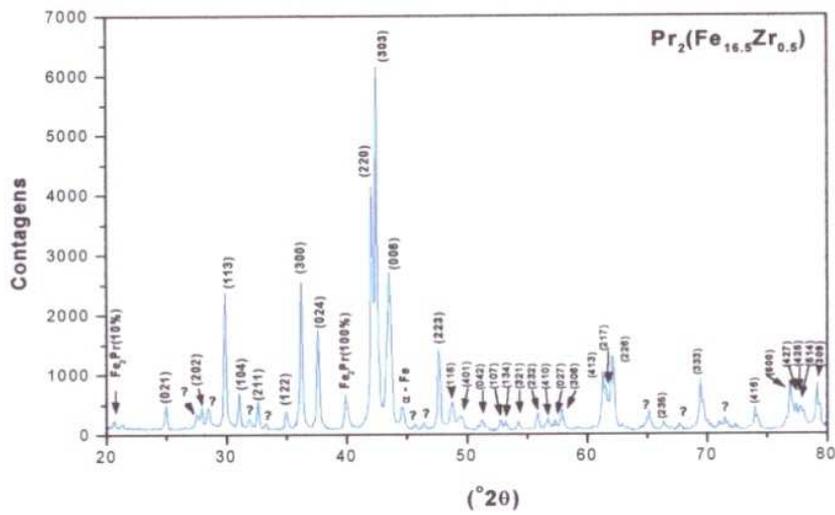
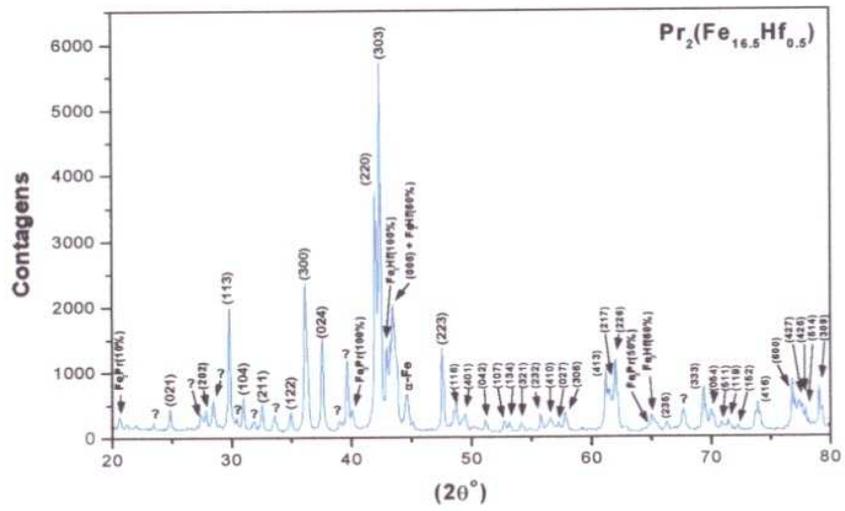


Figura 5.2 - Difratomogramas obtidos para as amostras  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.5}\text{Hf}_{0.5})$  e  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.5}\text{Zr}_{0.5})$ . O sinal ? indica que o pico não foi identificado.

Os valores dos parâmetros de rede ( $a$ ,  $c$ ) e o volume, em função do conteúdo de titânio, podem ser vistos na Figura 5.3.

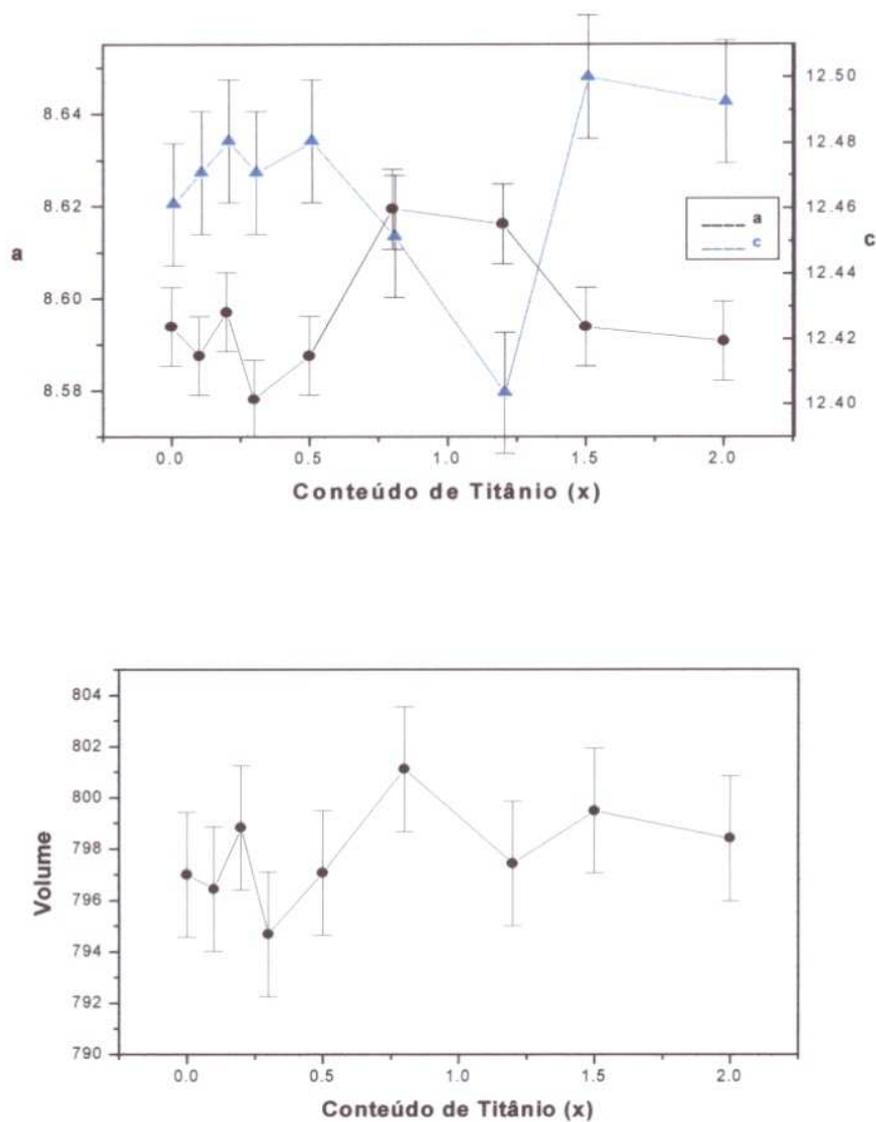
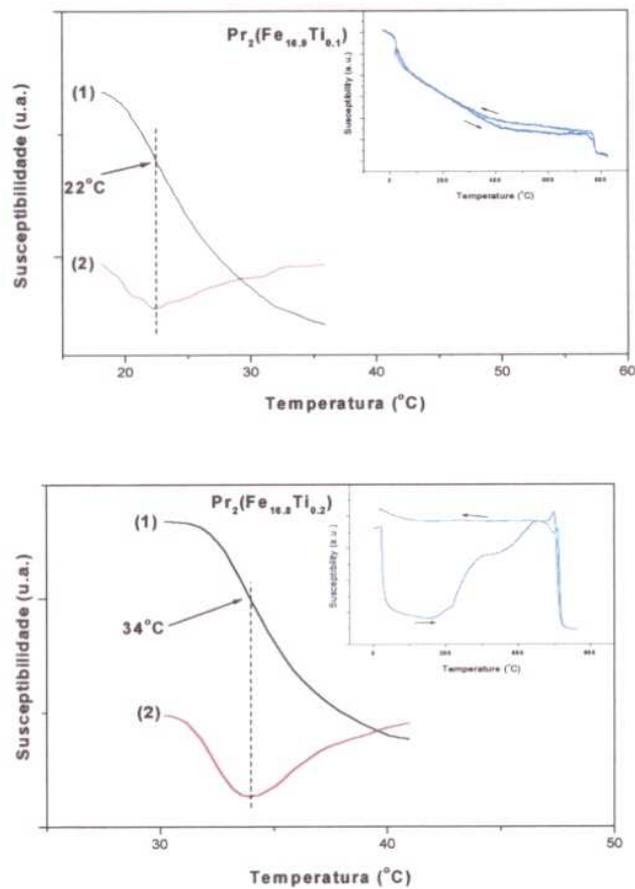
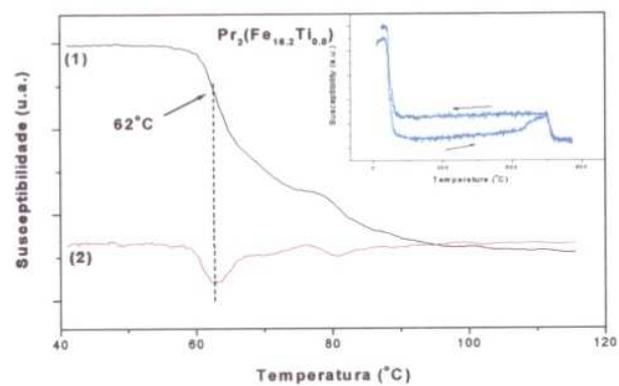
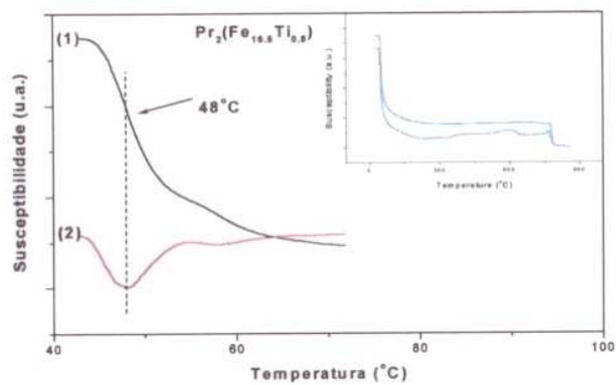
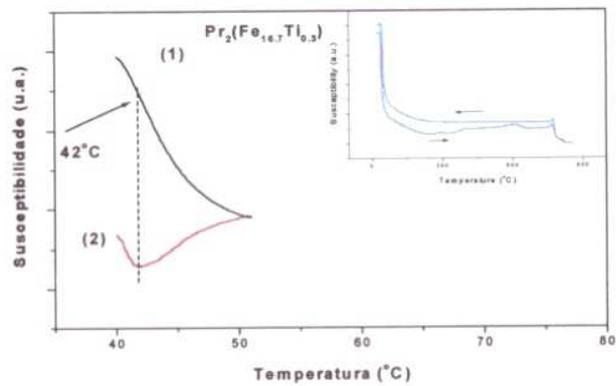


Figura 5.3 - Parâmetros de rede ( $a$  e  $c$  em Å) e o volume  $V$  (Å<sup>3</sup>) da célula unitária do composto  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x)$  obtidos a partir dos picos identificados ( $2\theta$ ) da fase 2-17 nos difratogramas de raios-x.

### 5.3 Análise Termomagnética

Na Figura 5.4 são mostradas as curvas da susceptibilidade a.c.,  $\chi(T)$ , em função da temperatura, obtidos através da análise termomagnética. Junto estão as curvas de  $d\chi/dT$  em função da temperatura, as quais foram utilizadas para se obter o valor da Temperatura de Curie ( $T_C$ ) das amostras com  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1.2, 1.5$  e  $2.0$ .





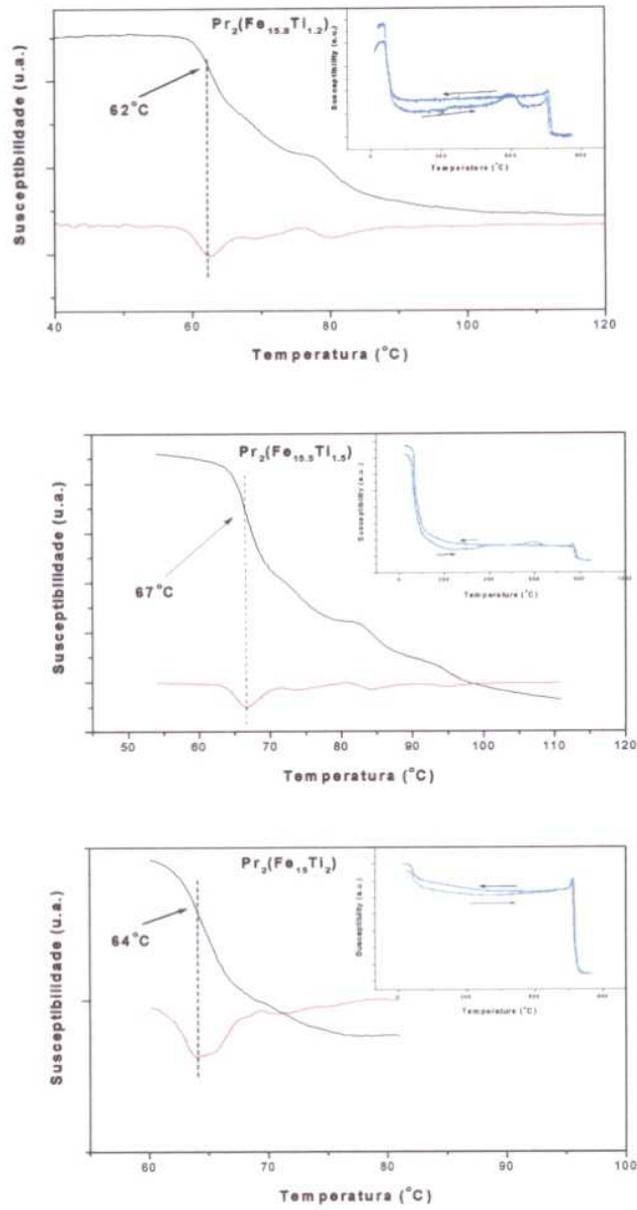
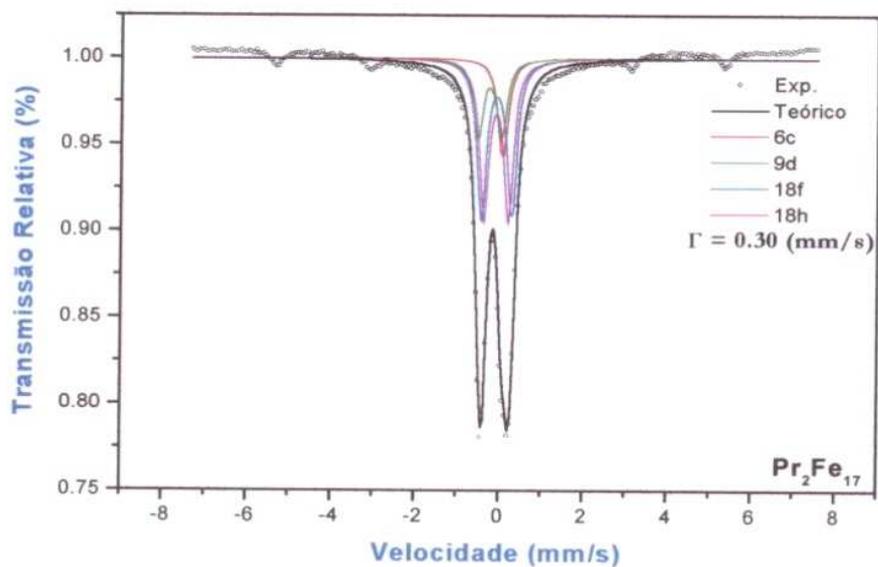


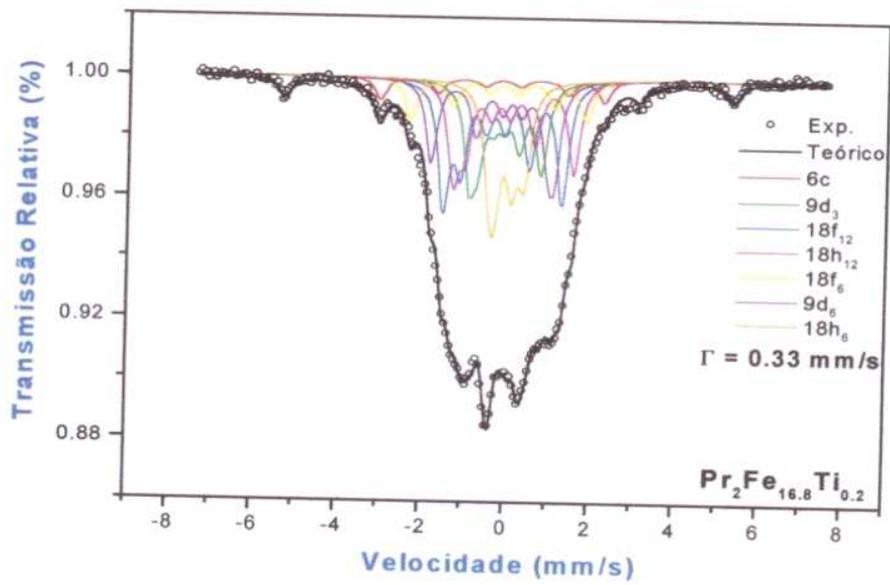
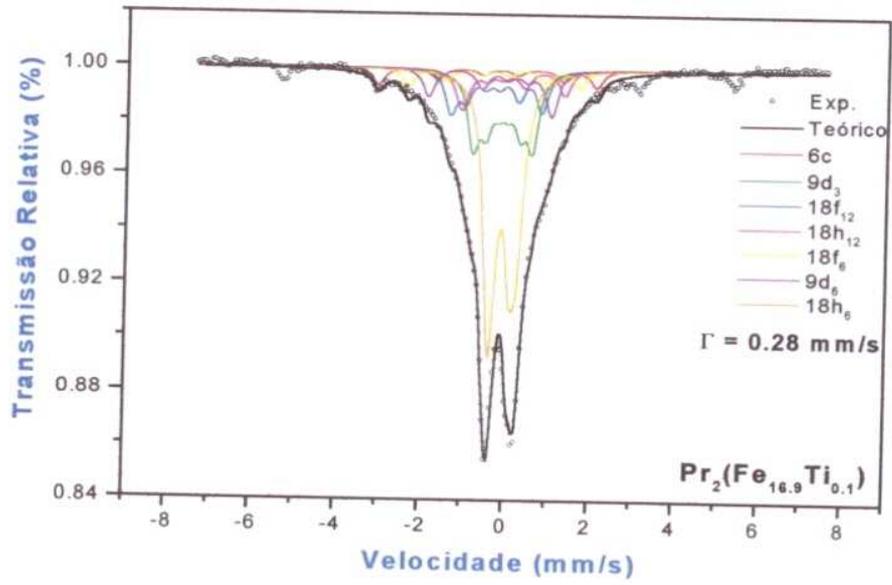
Figura 5.4 - Curvas da Susceptibilidade ( $\chi$ ) em função da temperatura (1) e  $\frac{d\chi}{dT}$  em função da temperatura (2). No detalhe, todo o processo de aquecimento e resfriamento da amostra.

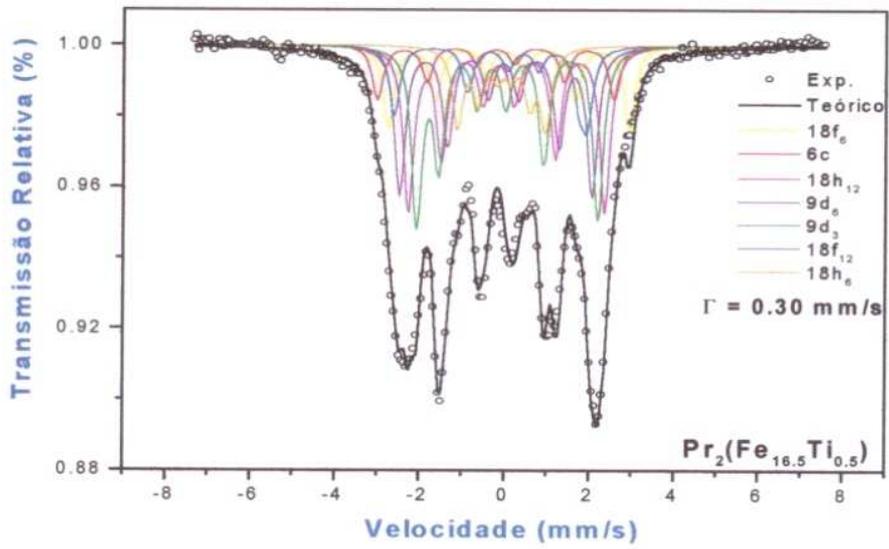
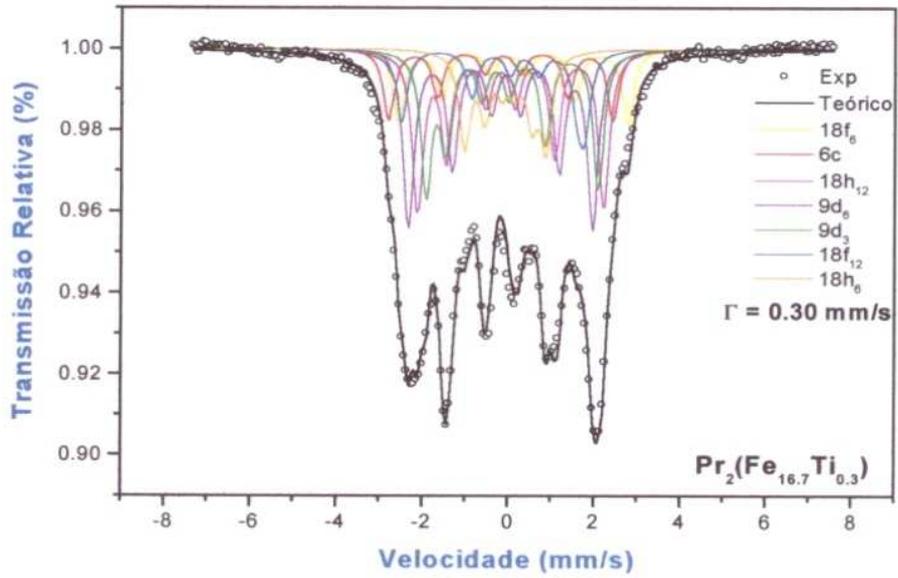
## 5.4 Espectroscopia Mössbauer

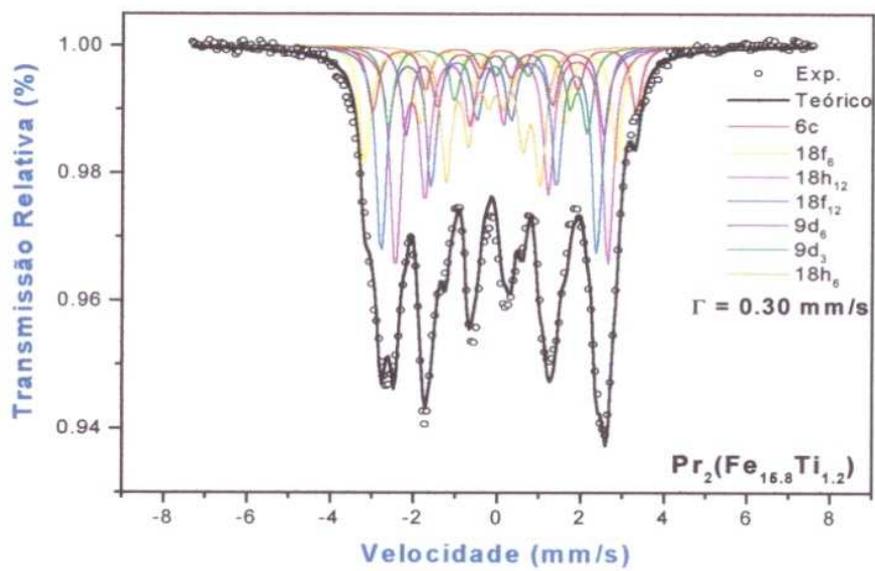
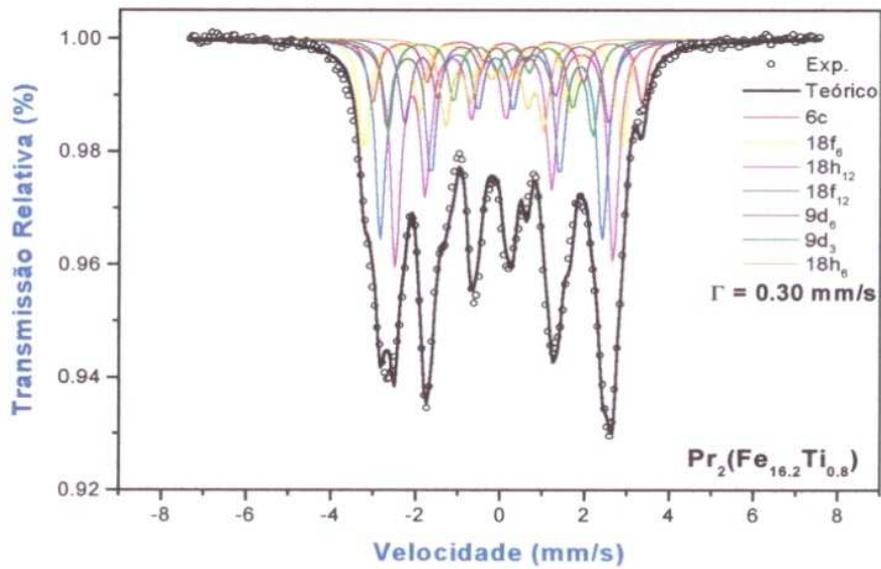
Nesta seção, apresentamos os resultados de espectroscopia Mössbauer de todas as amostras preparadas. Em todos os espectros apresentamos os subspectros resultantes dos ajustes e que integram o espectro total. O deslocamento isomérico nos eixos e tabelas é indicado com relação ao  $\alpha$ -Fe.

A Figura 5.5 mostra todos os espectros Mössbauer obtidos das amostras da série  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x)$ .









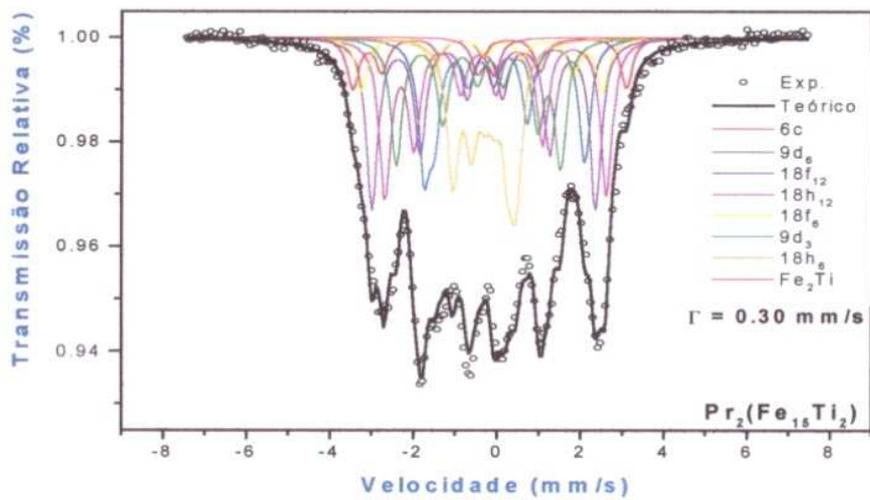
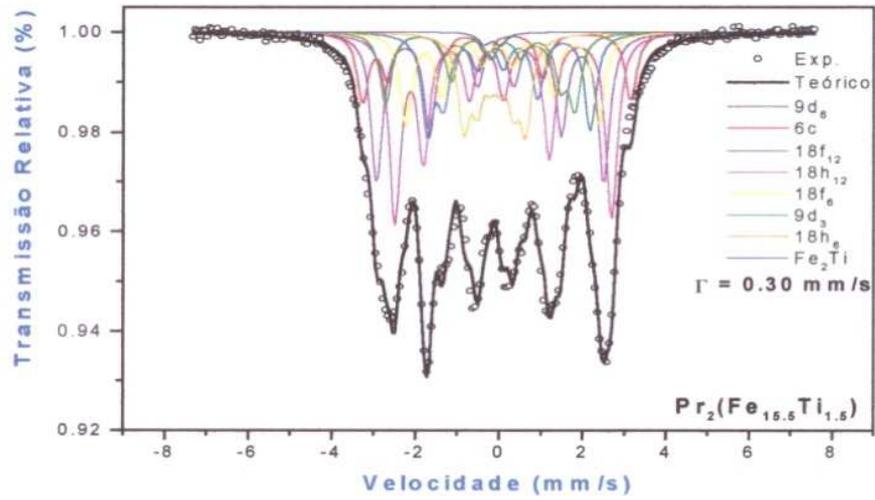


Figura 5.5 - Espectros Mössbauer ajustados para as amostras do composto

$\text{Pr}_2(\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x)$ , com  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1.2, 1.5$  e  $2.0$ .

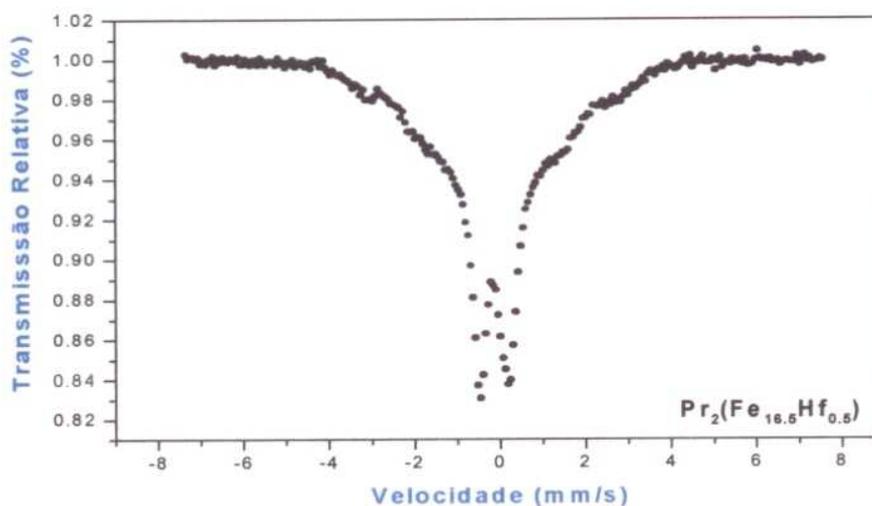
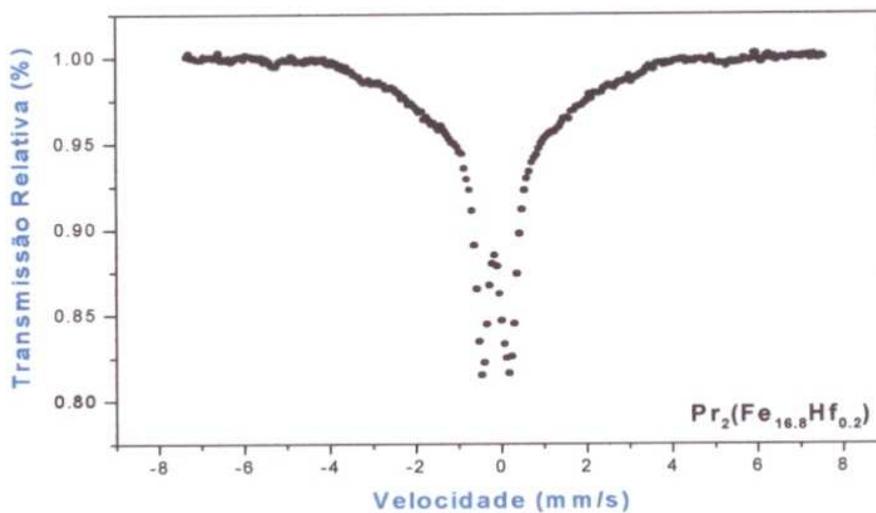
Na tabela 5.2 podemos ver os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer.

Parametro	x	6c	9d <sub>6</sub>	9d <sub>3</sub>	18f <sub>12</sub>	18f <sub>6</sub>	18h <sub>12</sub>	18h <sub>6</sub>	M. P.
H(kOe)	0.1	161	91	43	67	128	78	5	82
	0.2	164	90	53	87	129	88	9	90
	0.3	161	132	123	131	164	133	58	130
	0.5	173	141	132	141	177	144	64	140
	0.8	198	149	150	163	189	159	72	156
	1.2	195	147	148	160	187	158	69	150
	1.5	199	169	140	120	143	161	46	143
	2.0	203	166	122	119	179	165	47	135
$\delta^a$ (mm/s)	0.0	0.059	-0.251	...	-0.079	...	-0.091	...	-0.097
	0.1	-0.346	-0.116	-0.116	-0.327	-0.327	-0.114	-0.114	-0.216
	0.2	-0.260	-0.157	-0.157	-0.191	-0.191	-0.060	-0.060	-0.146
	0.3	-0.168	-0.118	-0.118	0.028	0.028	-0.065	-0.065	-0.053
	0.5	-0.226	-0.129	-0.129	0.044	0.044	-0.057	-0.057	-0.054
	0.8	0.122	0.017	0.017	-0.171	-0.171	-0.102	-0.102	-0.085
	1.2	0.107	0.039	0.039	-0.159	-0.159	-0.097	-0.097	-0.078
	1.5	-0.439	-0.152	-0.152	0.014	0.014	-0.105	-0.105	-0.119
2.0	-0.423	-0.204	-0.204	-0.005	-0.005	-0.142	-0.142	-0.152	
$\Delta E_Q$ (mm/s)	0.0	-0.057	-0.564	...	0.724	...	-0.583	...	-0.057
	0.1	-0.282	-0.668	-0.006	0.076	0.000	0.433	0.561	0.073
	0.2	-0.255	-0.458	0.163	0.190	-0.133	0.321	0.609	0.102
	0.3	-0.035	-0.126	0.406	-0.727	0.096	0.245	-0.068	-0.105
	0.5	0.010	-0.172	0.375	-0.764	0.088	0.192	-0.061	-0.128
	0.8	0.047	0.248	-0.529	-0.091	-0.029	0.375	-0.094	0.034
	1.2	0.071	0.247	-0.587	-0.110	-0.033	0.369	-0.058	0.027
	1.5	0.755	-0.124	-0.615	0.440	0.126	0.408	-0.012	0.156
2.0	0.687	-0.025	-0.287	0.564	-0.505	0.424	-0.120	0.107	

a - relativo ao  $\alpha$ - Fe

Tabela 5.2 - Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer.

Na Figura 5.6 apresentamos os espectros Mössbauer obtidos para as amostras  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.8}\text{Hf}_{0.2})$ ,  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.5}\text{Hf}_{0.5})$ ,  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.8}\text{Zr}_{0.2})$  e  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.5}\text{Zr}_{0.5})$ . Estes espectros não foram ajustados por razões que serão expostas na análise dos resultados.



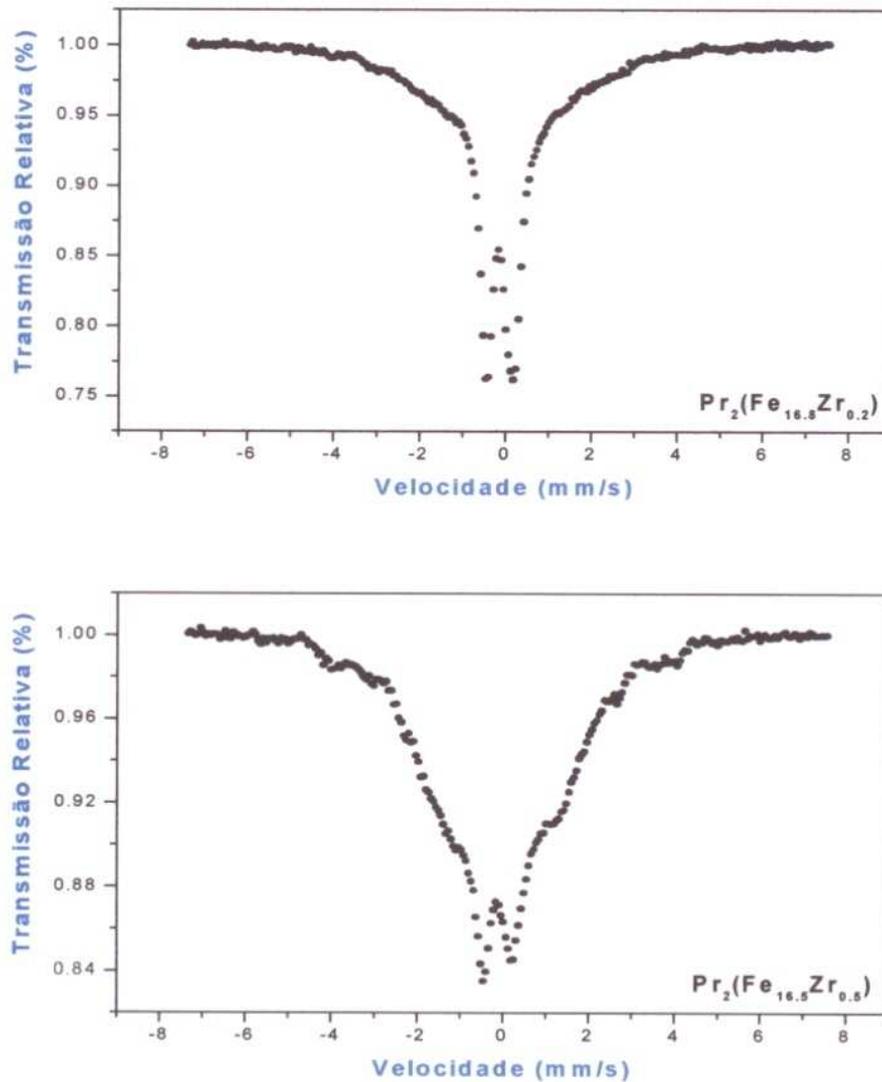


Figura 5.6 - Espectros Mössbauer obtidos para as amostras  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.8}\text{Hf}_{0.2})$ ,  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.5}\text{Hf}_{0.5})$ ,  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.8}\text{Zr}_{0.2})$  e  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{16.5}\text{Hf}_{0.5})$ .

Nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9 mostramos as curvas dos parâmetros hiperfinos ( $\delta$ ,  $\Delta E_Q$  e  $H_{hf}$ ) em função do conteúdo de titânio. Na Figura 5.10 podemos observar o comportamento das áreas subespectrais em função do conteúdo de titânio.

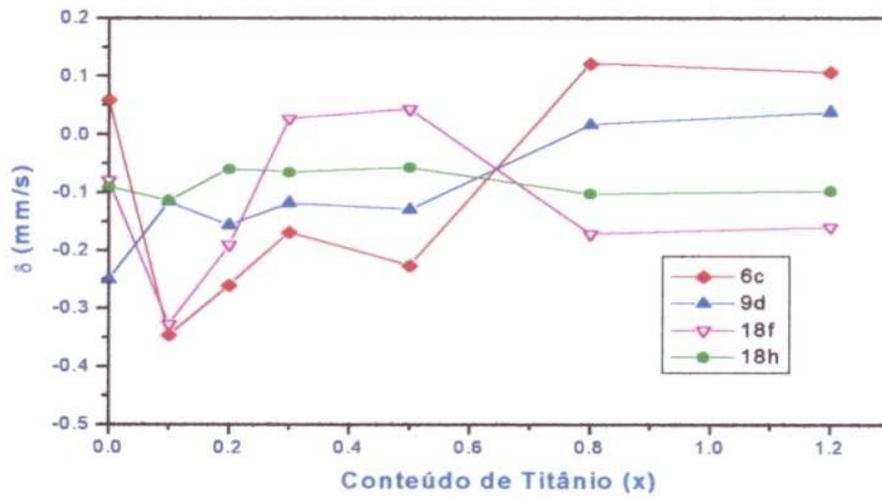


Figura 5.7 - Deslocamento isomérico ( $\delta$ ) em função do conteúdo de titânio ( $x$ ) para os 4 sítios cristalográficos do composto  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x)$ .

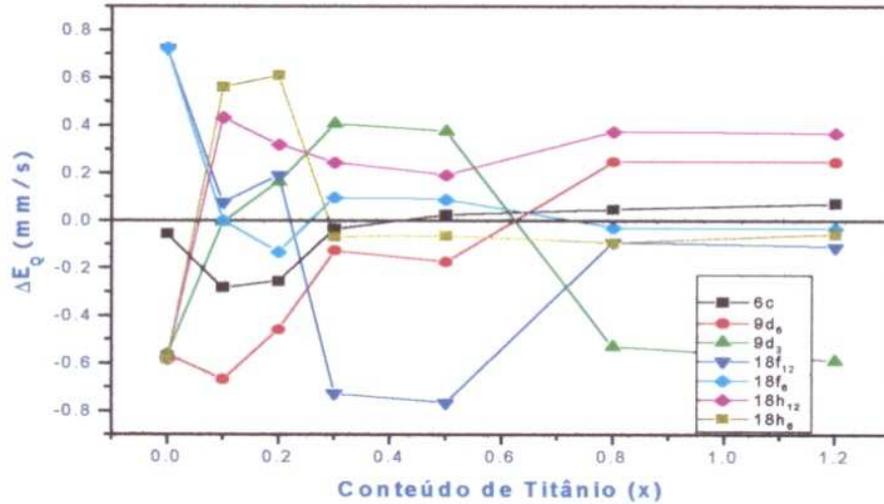


Figura 5.8 - Desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ) em função do conteúdo de titânio ( $x$ ) para os 7 sítios magneticamente não equivalentes do composto  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x)$ .

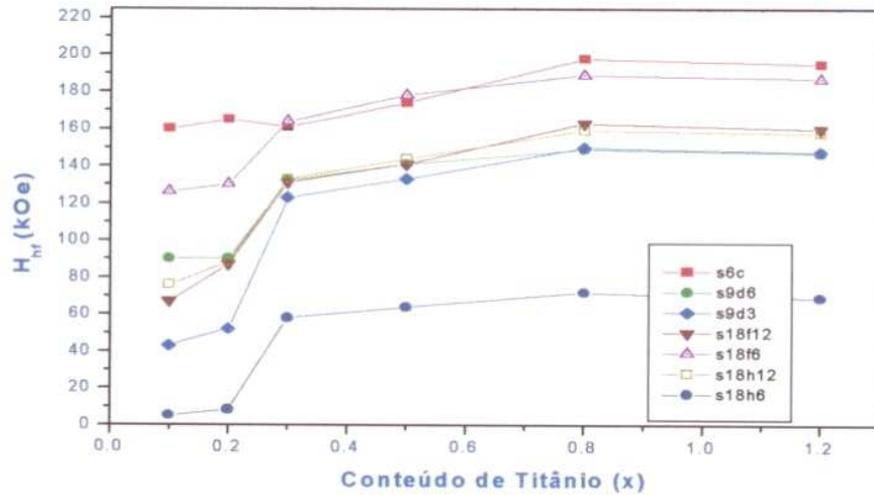


Figura 5.9 - Campo magnético hiperfino ( $H_{hf}$ ) em função do conteúdo de titânio ( $x$ ) para os 7 sítios magneticamente não-equivalentes do composto  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x)$ .

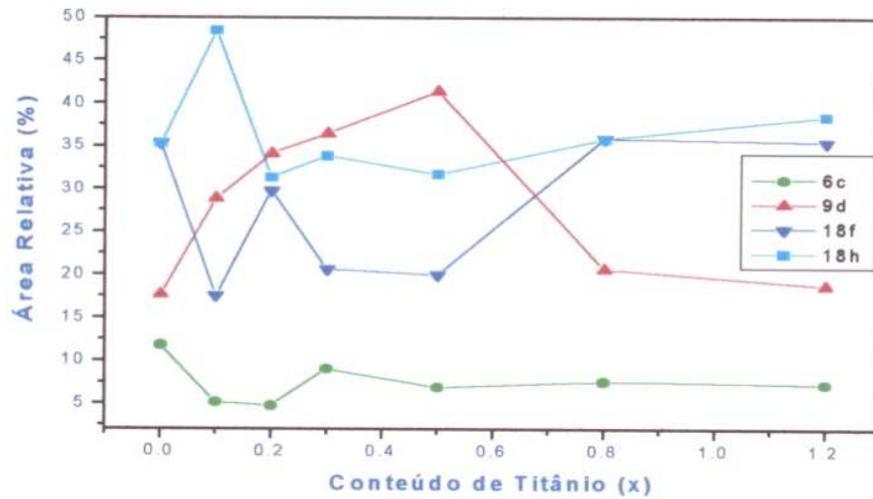


Figura 5.10 - Área subspectral relativa em função do conteúdo de titânio ( $x$ ) para os 4 sítios cristalográficos do composto  $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x)$ .

## Capítulo 6

# Análise dos Resultados

### 6.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X apresentados no Capítulo 5 foram utilizados para caracterização preliminar das amostras produzidas. Particularmente, foram identificadas as fases presentes e calculados os parâmetros de rede da fase predominante (i.e., a fase 2-17).

As distâncias interplanares obtidas a partir dos espectros experimentais foram comparadas com as distâncias interplanares constantes nas fichas publicadas pelo JCPDS, em particular, utilizando aquelas fichas das fases previstas para cristalização.

Como pode ser verificado na Figura 5.1, na maioria dos difratogramas a totalidade dos picos foi indexada e pôde ser atribuída a uma fase conhecida.

Seguindo o critério de comparação acima apontado, em todas as amostras preparadas do composto  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ , os picos identificados como planos característicos da fase 2-17 revelam ser esta a fase predominante. Por outro lado, para as amostras em que  $x \leq 0.5$  verifica-se a presença de um pico na posição angular correspondente ao plano (110) do  $\alpha$ -Fe. No entanto, este pico em nenhuma das amostras revelou intensidade superior a 10 % .

Para  $x \geq 0.8$ , por outro lado, uma outra fase foi claramente revelada pelas medidas de raios-X<sup>1</sup>. A formação do composto intermetálico Fe<sub>2</sub>Ti, paramagnético à temperatura ambiente, foi observada em quantidades crescentes com x. Isto está consistente, sob certo aspecto, com a proposta de Paoluzi *et al.* [27] que propõem um limite de solubilidade para o titânio, no sistema Pr<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Ti<sub>x</sub>, como sendo em torno de  $x = 0.75$ . Este limite parece ser menor para quando os substituintes ao ferro são o zircônio e o háfnio. Esta conclusão vem do fato de que, para as amostras Pr<sub>2</sub>(Fe<sub>16,5</sub>Hf<sub>0,5</sub>) e Pr<sub>2</sub>(Fe<sub>16,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>), a análise dos difratogramas mostra que, embora a fase predominante seja a 2-17, quantidades razoáveis dos compostos, Fe<sub>2</sub>Hf e Fe<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub> (não foi possível a identificação da fase correspondente entre o ferro e o zircônio), respectivamente, foram detectadas, o que pode ser um indício de limite de substituição ( $x < 0.5$ ).

Devido a este resultado, que sob o aspecto quantitativo é distinto daquele encontrado quando MT=Ti ( $p/x=0.5$ ), as amostras foram confeccionadas novamente. Isto com o intuito de confirmar-se a (im)possibilidade de formação da fase única 2:17, com esses elementos substituintes ao ferro (i.e., Zr, Hf). Mais uma vez, os resultados da difratometria confirmaram a presença daqueles compostos, inobstante a predominância da fase 2-17 para estas amostras. Por este motivo, isto é, pela impossibilidade de preparação das soluções sólidas Pr<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Zr<sub>x</sub> e Pr<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Hf<sub>x</sub>, o estudo destes compostos foi preterido. Além disto, como veremos adiante, os resultados da espectroscopia Mössbauer também não se mostraram animadores para estes casos.

Para a solução sólida Pr<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Ti<sub>x</sub> (com  $0 \leq x \leq 2.0$ ) foram determinados, a partir dos difratogramas destas amostras (apresentados no capítulo anterior), os parâmetros de rede da fase romboedral 2-17.

Por ajuste numérico, onde foram levados em conta todos os picos da região de maior intensidade (20° - 80°), foram obtidos estes parâmetros *a* e *c*, na leitura hexagonal da fase romboedral 2-17 bem

<sup>1</sup> Inspeccionando-se o difratograma da amostra  $x = 0.8$ , é possível perceber pequenos picos correspondentes a fase Fe<sub>2</sub>Ti.

como calculado o volume da célula unitária (Figura 5.3).

Após sofrer uma oscilação em torno do valor inicial o parâmetro  $a$  cresce até  $x = 0.8$ . O parâmetro  $c$ , também descreve uma pequena oscilação inicial para depois diminuir até  $x = 1.2$ . A variação combinada dos dois parâmetros pouco altera o valor do volume total da célula em todo o intervalo de concentrações.

## 6.2 Análise Termomagnética

As curvas obtidas pela análise termomagnética (Figura 5.4) mostram, para todas as amostras, dois degraus ou transições magnéticas. A primeira, que podemos acompanhar deslocando-se com o aumento da concentração de titânio. E, uma segunda, sempre em torno de  $770^{\circ}\text{C}$ . Estas transições correspondem às fases 2-17 e  $\alpha$ -Fe, respectivamente. A presença do  $\alpha$ -Fe, indesejável em princípio, também foi verificada pela difratometria de raios-X, como vimos anteriormente. Além desses, aparecem picos extras sugerindo a existência de algumas outras fases além da 2-17 e do  $\alpha$ -Fe. Estes picos observados com maior evidência durante o aquecimento da amostra, no entanto, podem também ser indicativos da presença de gases adsorvidos nas amostras, e que são eliminados quando são aquecidos. Por isso, estas transições não aparecem nas curvas quando a amostra é resfriada até a temperatura ambiente.

Este fato nos levou a buscar o valor da temperatura de transição de fase pela primeira derivada da curva de resfriamento, no intervalo conveniente. O fato de aquecer as amostras até  $850^{\circ}\text{C}$  não ocasionou a formação de outras fases devido a uma possível oxidação.

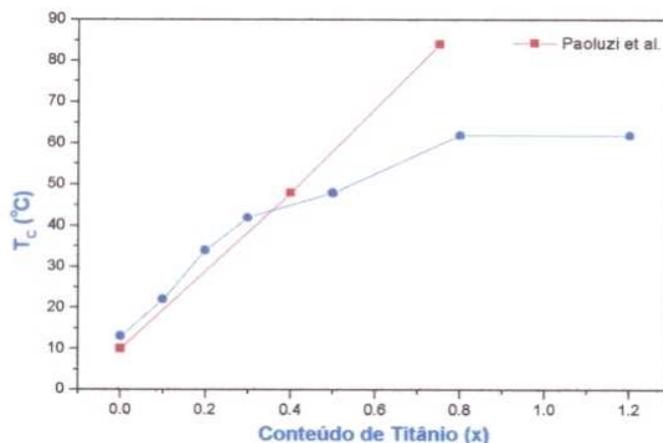


Figura 6.1 - Temperatura de Curie em função do conteúdo de titânio no composto  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x$ .

A temperatura de Curie, como obtida pelas curvas de susceptibilidade, é mostrada na Figura 6.1. Verifica-se que esta aumenta monotonicamente com a concentração de titânio. Na Figura 6.1, são colocados juntos dois pontos obtidos por Paoluzi *et al.* que, em trabalho recente [27], divulgaram seus resultados de  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x$  (cf. comentado no Capítulo 2). Constata-se que, inicialmente, a consistência entre aqueles pontos e o nosso conjunto de dados é bastante boa. Neste ponto é interessante compararmos a variação de  $T_C$  versus concentração de Ti com a Figura 2.6.

### 6.3 Espectroscopia Mössbauer

Consideremos, primeiramente, o composto binário  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  como apontado anteriormente, foram utilizados no ajuste quatro doubletos, em concordância com a existência de quatro sítios cristalograficamente diferentes para o ferro. Embora as curvas experimental e teórica casem perfeitamente na região central do espectro, é possível reconhecer o sexteto do  $\alpha\text{-Fe}$ , presente com uma participação da ordem de  $\sim 3\%$  da área do espectro. Aponte-se que é bastante comum

encontrarmos na literatura resultados de espectroscopia Mössbauer, ou mesmo de outras técnicas, os quais revelam que a preparação de amostras de compostos da fase 2-17 vem, muitas vezes, acompanhada da presença de  $\alpha$ -Fe residual. As referências [20] e [34], por exemplo, exibem espectros Mössbauer de  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  e de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ , e reproduzem com especial clareza o presente fato. Isto é evidenciado, também, em nossos resultados de difratometria de raios-X e da análise termomagnética, que indicam a presença de  $\alpha$ -ferro. Portanto, podemos ver que, mesmo com um tratamento térmico longo, como aquele sistematicamente executado no atual trabalho, as amostras podem não homogeneizar completamente.

Os valores dos parâmetros hiperfinos ajustados para a amostra binária são comparáveis àqueles previamente reportados na literatura, considerando as usuais variações nos valores encontrados por diferentes autores.

Para efeito de comparações numéricas com resultados obtidos anteriormente por outros autores, é interessante confrontarmos os valores da Tabela 2.8 com os da Tabela 5.2. Podemos ver a consistência dos valores dos campos magnéticos hiperfinos ( $H_{hf}$ ) obtidos em nosso trabalho com resultados encontrados na literatura. Em particular, a sequência dos deslocamentos isoméricos reflete de perto a sequência dos volumes das células de Wigner-Seitz [34] dos diferentes sítios. Isto é :  $\delta_{6c} < \delta_{18f} < \delta_{18h} < \delta_{9d}$ .

Considerando, então, a substituição do ferro pelo titânio neste composto ( $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ ), é possível verificar que já para  $x = 0.1$ , apresenta-se um alargamento do espectro (Figura 5.5), originado por um desdobramento inicial dos picos. Como podemos conferir na Tabela 5.2, isto reflete o surgimento de (diferentes) campos hiperfinos para os (diferentes) sítios, originalmente não magnéticos na fase binária pura à temperatura ambiente.

Para a primeira concentração, a sequência de campos hiperfinos é :

$$6c > 18f_6 > 9d_6 > 18h_{12} > 18f_{12} > 9d_3 > 18h_6$$

Esta sequência não se altera até  $x = 0.2$  e, a partir de  $x = 0.3$ , com algumas trocas de posições na sequência, os campos crescem

agrupados por sítios (i.e., 6c e 18f<sub>6</sub> - 9d<sub>6</sub>, 9d<sub>3</sub>, 18f<sub>12</sub>, 18h<sub>12</sub> - 18h<sub>6</sub>) monotonicamente até  $x = 0.8$ . Entretanto, em  $x = 1.2$ , evidencia-se uma pequena redução para todos os sítios. Note-se que, para  $x = 0.3$ , o desdobramento magnético é total, isto é, todos os subespectros já mostram 6 linhas bem discerníveis.

É interessante comparar o comportamento acima descrito com o que se observa quando substituições são feitas no composto Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, este também um representante da fase binária 2-17, paramagnético a temperatura ambiente. Para o pseudo-binário Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Ga<sub>x</sub> [05], por exemplo, verifica-se a inexistência de campos hiperfinos, a temperatura ambiente, até  $x = 0.7$ . Porém, a partir de  $x = 1.0$ , ocorre um rápido crescimento dos mesmos. Outra boa comparação pode ser feita quando o substituinte é o Al [26]. Este apresenta, também a temperatura ambiente, um crescimento dos campos hiperfinos até  $x = 2.81$  e, a partir deste valor, observa-se um decréscimo nos campos hiperfinos de todos os sítios. O valor máximo do campo hiperfino do sítio 6c, por exemplo, vale 240 kOe e 199 kOe para o gálio e o alumínio, respectivamente.

De qualquer forma, verifica-se, na presente investigação, que a substituição de um átomo magnético (ferro) por outro não-magnético (titânio) implica no surgimento, a temperatura ambiente, de campos magnéticos hiperfinos que crescem até  $x = 0.8$ .

Como vimos na Figura 5.6, o mesmo efeito não foi repetido, ao menos com intensidade semelhante, quando os substitucionais foram o zircônio ou o háfnio. O desdobramento magnético apresentado foi bastante acanhado, seja pela introdução de um ou outro metal, nas concentrações de  $x = 0.2, 0.5$ . Também por este motivo, além da impossibilidade de preparar soluções sólidas monofásicas, descartamos um estudo mais abrangente que incluísse estes substitucionais.

Isto também pode ser percebido através da Figura 6.2, que mostra o campo hiperfino médio ( $H_{hf}$  médio), obtido pela média dos campos ponderada pelas áreas (ajustadas) dos respectivos subespectros.

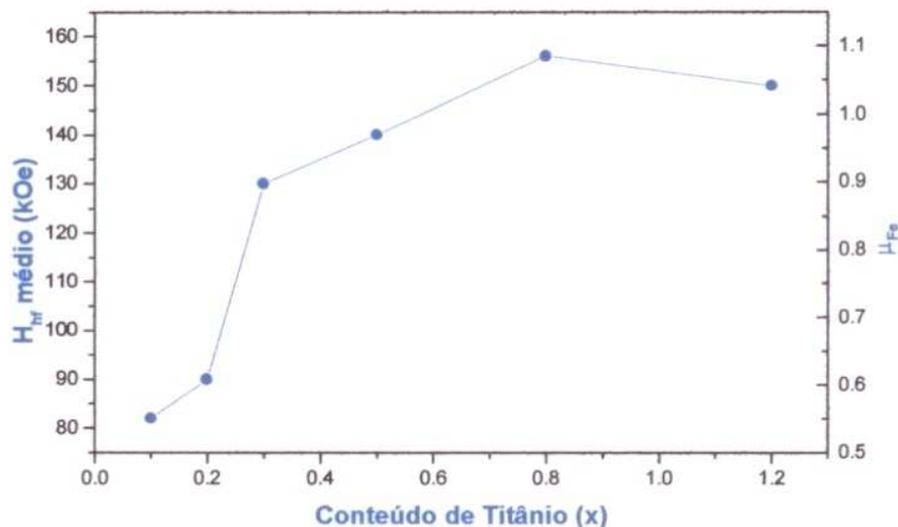


Figura 6.2 - Campo magnético hiperfino médio em função da concentração de titânio e o momento magnético médio do ferro..

Aqui é pertinente comparar a curva do valor do campo hiperfino médio com aquela da temperatura de Curie, ambas em função da concentração. Fica evidente a forte correlação que existe entre estas grandezas. Esta correlação também pode ser observada para o composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$  [10]. Consistentemente, propomos que o crescimento do campo hiperfino médio deve-se, fundamentalmente, à elevação da temperatura de Curie para acima da temperatura ambiente.

É possível, também, que a magnetização de saturação, ou os próprios campos hiperfinos tenham aumentado, considerando medidas a baixas temperaturas. Entretanto, para verificarmos esta possibilidade, seria necessário realizar-se medidas no intervalo de temperaturas onde o composto binário é efetivamente ferromagnético. Isto é, como conduzido por Long *et al.*, que mediram o composto  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$  a 85 K [20], obtendo um valor de 286 kOe para o campo hiperfino médio nesta temperatura. Cumpre apontar que, embora tratando-se de situações diferentes, a sequência dos campos hiperfi-

nos como obtido por Long *et al.*, a não ser pelo primeiro (6c) e último (18h<sub>6</sub>) campos, difere da sequência obtida no presente trabalho.

Analisando, agora, os valores obtidos para o deslocamento isomérico ( $\delta$ ), verificamos inicialmente que (cf. Figura 5.7), à exceção do sítio 18h, o qual mantém-se relativamente constante ao longo de todo o intervalo de concentrações, os outros sítios apresentam variações, até abruptas, para pequenas concentrações de titânio. Uma revisão atenta na literatura mostra que isto é característico de sistemas binários e ternários com pequenas quantidades de substituição [08, 09, 35]. Depois do intervalo inicial, para os sítios 6c e 9d, há uma tendência de crescimento de  $\delta$ , até  $x = 0.8$ . Diferentemente, o sítio 18f, cresce para depois diminuir. Para todos os sítios, após  $x = 0.8$  existe uma tendência à constância.

Uma apreciação do comportamento médio do deslocamento isomérico ( $\delta_{\text{médio}}$ ) pode ser feita através da Figura 6.3, a qual mostra uma significativa queda no valor de  $\delta$  para  $x = 0.1$  e depois um crescimento acentuado até  $x = 0.5$ , seguido de uma pequena redução até  $x=1.2$ .

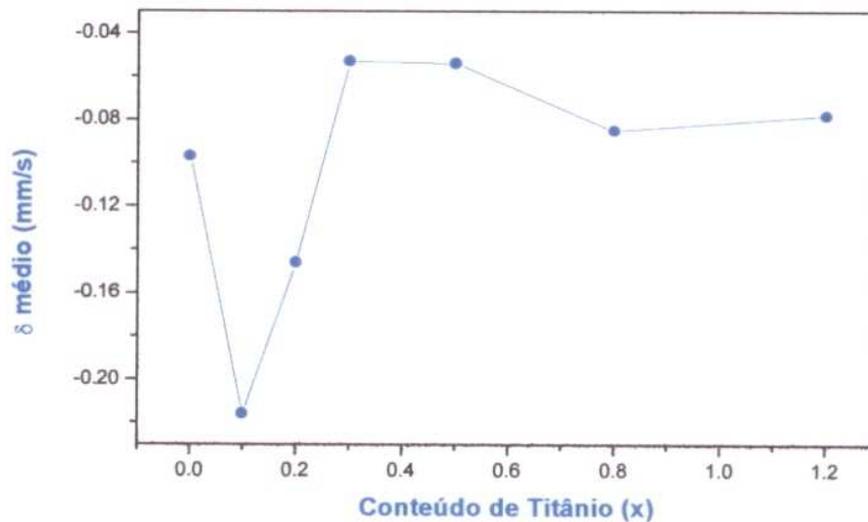


Figura 6.3 - Deslocamento isomérico médio.

Se comparamos esta variação com o crescimento do volume da célula unitária (Figura 5.3) inferimos que, neste caso, não é possível estabelecer correlação entre volume da célula unitária e o deslocamento isomérico, como proposto por Long *et al.* [26,05].

Mais complexo é o comportamento dos desdobramentos quadrupolares dos diferentes sítios, quando varia a concentração.

Em todos os sítios este parâmetro muda de sinal: uma vez para os sítios 6c , 9d<sub>6</sub> , 18f<sub>12</sub> ; duas vezes para os sítios 9d<sub>3</sub> , 18h<sub>6</sub> , e três vezes para o sítio 18f<sub>6</sub>. Aqui também ocorrem grandes variações para  $x = 0.1$ , mas após  $x = 0.8$ , como ocorre para os outros parâmetros Mössbauer, existe uma tendência à constância nos valores. Esta oscilação acentuada nos valores do desdobramento quadrupolar em função da concentração também é observada para os compostos  $Ce_2Fe_{17-x}Ga_x$  [26] e  $Nd_2Fe_{17-x}Al_x$  [10].

Por fim, analisemos a questão da ocupação preferencial do titânio através da variação com a concentração das áreas subspectrais relativas, como mostrado na Figura 5.10. Verifique-se que os pontos relativos às concentrações  $x = 0.1$  e  $x = 0.2$  não foram incluídos nas curvas. Nestas duas concentrações, especificamente, os erros associados às áreas ajustadas foram bastante grandes e, por isto, elas (as áreas) não foram incluídas nas curvas. Ainda assim, como comportamento geral em função da concentração ao longo do intervalo de solubilidade do titânio, vemos que: (i) a área subspectral do sítio 6c diminui quase que pela metade; (ii) sem grandes variações, a área dos sítios 18h cresce alguns pontos percentais; (iii) a área dos sítios 18f diminui para, depois, retornar ao valor relativo original; (iv) a área dos sítios 9d aumenta para, em  $x = 0.8$ , cair até um valor maior que o original.

Supondo, para efeitos de análise de ocupação, que o fator  $f$  é o mesmo para todos os sítios, depreende-se das curvas da Figura 5.9 que o o titânio evita os sítios 9d enquanto ocupa favoravelmente o sítio 6c. Considerando que os volumes das células de Wigner-Seitz da fase 2-17 são, para os sítios 6c e 9d, o maior e o menor, respectivamente [34], propomos que o critério de ocupação do titânio na rede do ferro é estrutural. Isto é, sendo o titânio um átomo maior que o

ferro, prefere ocupar sítios de maior volume. Este critério tem sido proposto com frequência na literatura, para outros substitucionais e, mesmo, outras fases além da 2-17.

## Capítulo 7

### Conclusões

Com o propósito de sistematizar os resultados da presente investigação, arrolamos abaixo, objetivamente, as conclusões mais importantes:

1. Foram preparadas e caracterizadas amostras monofásicas, cristalizadas na estrutura romboedral 2-17, do composto  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$ , com  $x$  variando de zero até 0.8 (limite de solubilidade);
2. Para  $1.2 \leq x \leq 2.0$ , amostras com composição nominal  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$  apresentaram a formação do composto intermetálico  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ , em adição à fase 2-17;
3. Não é possível, igualmente, preparar soluções sólidas monofásicas de  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Zr}_{0.5}$  e  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Hf}_{0.5}$  ;
4. A temperatura de Curie na série  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ti}_x$  aumenta com a concentração de titânio de  $13^\circ\text{C}$ , para  $x = 0$ , até  $62^\circ\text{C}$ , para  $x = 0.8$ ;
5. Devido ao deslocamento da temperatura crítica, surgem campos hiperfinos, que crescem com a concentração de titânio até o valor de  $156\text{kOe}$ ;
6. A ocupação do titânio nos diferentes sítios do ferro revela uma preferência pelo sítio 6c ao mesmo tempo em que evita o sítio 9d;
7. A ocupação, neste caso, obedece a um critério estrutural, ou seja, mostra que o titânio prefere sítios com maior volume da célula de Wigner-Seitz.

## Capítulo 8

### Referências Bibliográficas

- [01] - A.I.C. Persiano. *Hyperfine Interactions*, 122: 71-83, 1999.
- [02] - J.M.D. Coey, H. Sun. *J. Magn. Magn. Mat.*, 87: L251-L254, 1990.
- [03] - X.Z. Wei, S. J. Hu, D.C. Zeng, X.C. Kou, Z.Y. Liu, E. Brück, J.C.P. Klaasse, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow. *Physica B*, 262: 306-311, 1999.
- [04] - G.J. Long, S.R. Mishra, O.A. Pringle, Z. Hu, W.B. Yelon, F. Grandjean, D.P. Middleton, K.H.J. Buschow. *J. Magn. Magn. Mat.*, 176: 217-232, 1997.
- [05] - S.R. Mishra, G.J. Long, O.A. Pringle, D.P. Middleton, Z. Hu, W.B. Yelon, F. Grandjean, K.H.J. Buschow. *J. Appl. Phys.*, 79(6): 3145-3155, 1996.
- [06] - G.K. Marasinghe, P.C. Ezekwenna, W.J. James, G.J. Long, O.A. Pringle, Z. Hu, W.B. Yelon, F. Grandjean. *J. Appl. Phys.*, 79(8): 4587-4589, 1996.
- [07] - O. Moze, L. Giovanelli, W. Kockelmann, C.H. de Groot, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow. *J. Magn. Magn. Mat.*, 189: 329-334, 1998.
- [08] - Y. G. Wang, F. Yang, C. Chen, N. Tang, P. Lin, H. Xiong, Q. Wang. *J. Magn. Magn. Mat.*, 185: 339-344, 1998.
- [09] - G.J. Long, G.K. Marasinghe, S. Mishra, O.A. Pringle, W.B. Yelon, D.P. Middleton K.H.J. Buschow, F. Grandjean, F. Pourarian,

- O. Isnard. *Solid State Communications*, 88(10): 761-764, 1993.
- [10] - G.J. Long, G.K. Marasinghe, S. Mishra, O.A. Pringle, Z. Hu, W.B. Yelon, D.P. Middleton K.H.J. Buschow, F. Grandjean. *J. Appl. Phys.*, 76(9): 5383-5393, 1994.
- [11] - Z. Hu, G.J. Long, G.K. Marasinghe, S. Mishra, O.A. Pringle, W.B. Yelon, D.P. Middleton K.H.J. Buschow, F. Grandjean. *J. Appl. Phys.*, 76(1): 443-450, 1994.
- [12] - M. Venkatezan, U.V. Varadaraju, K.V.S. Rama Rao. *J. Magn. Magn. Mat.*, 184: 231-234, 1998.
- [13] - T.H. Jacobs, K.H.J. Buschow, G.F. Zhou, X. Li, F.R. de Boer. *J. Magn. Magn. Mat.*, 116: 220-230, 1992.
- [14] - J. Wang, F.R. de Boer, C. Zhang, E. Brück, N. Tang F. Yang. *J. Magn. Magn. Mat.*, 185: 345-352, 1998.
- [15] - F. Wang, P. Zhang, J. Wang, X. Sun, Q. Yan, B. Shen, L. Zhang. *J. Magn. Magn. Mat.*, 192: 485-489, 1999.
- [16] - K.H.J. Buschow. *New developments in hard magnetic materials*. Reports on Progress in Physics, 54: 1123-1213, 1991.
- [17] - H. Fuji *et al.* *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 9, Elsevier Science B.V., 1995.
- [18] - O. Kubaschewski. *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag Berlin, 1982.
- [19] - E. Morais. *Tese de Doutorado*, Instituto de Física Gleb Wataghin - Unicamp, 1999.
- [20] - G.J. Long, O.A. Pringle, W.B. Yelon, K.H.J. Buschow, F. Grandjean. *J. Appl. Phys.*, 74(1): 504-512, 1993.
- [21] - C.N. Christodoulou. *J. Alloys and Comp.*, 198: 1-24, 1993.
- [22] - B.D. Culity. *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Co. London, 1972.
- [23] - K. Kumar. *J. Appl. Phys.*, 63(6): R13-R57, 1988.
- [24] - M. Katter. *J. Magn. Magn. Mat.*, 92: L14-L18, 1990.
- [25] - Y. Otani. *J. Appl. Phys.*, 69(8): 5584-5589, 1991.
- [26] - G.J. Long, S.R. Mishra, O.A. Pringle, Z. Hu, W.B. Yelon, F. Grandjean, D.P. Middleton, K.H.J. Buschow. *J. Magn. Magn. Mat.*, 176: 217-232, 1997.

- [27] - A.Paoluzi, F. Albertini, L. Pareti. *J. Magn. Magn. Mat.*, 212:183-188, 2000.
- [28] - J.M. Cadogan. *Mössbauer Spectroscopy and Rare-Earth Permanent Magnets*, IOP Publishing LTD, 1996.
- [29] - B.P. Hu, H.S. Li, H. Sun, J.M.D. Coey. *J. Phys.: Condens. Matter*, 3: 3983-3995, 1991.
- [30] - G.J. Long. *J. Appl. Phys.*, 186: 10-20, 1998.
- [31] - V. Weisskopf, E. Wigner. *Z. Physik*, 63: 54, 65: 18, 1930.
- [32] - W.E. Lamb Jr. *Phys. Rev.*, 55: 190, 1939.
- [33] - P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag Berlin, 1978.
- [34] - F. Grandjean, G.J. Long, S. Mishra, O.A. Pringle, O. Isnard, S. Miraglia, D. Fruchart. *Hyperfine Interactions*, 95: 277-290, 1995.
- [35] - S.C. Zanatta. *Tese de Mestrado*, Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá, 2000.