

Recepção: de autos

NCZ# 60,00

04.01.90

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE COMPOSTOS  
INTERMETÁLICOS DO TIPO FASES DE LAVES\*

Livio Amaral

FT 61 55 H

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Flavio Livi, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

\* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

*À Poli, companheira.*

## A G R A D E C I M E N T O S

- Ao Prof. Flavio Pohlmann Livi, orientador desta tese, pelos ensinamentos recebidos e pelo acompanhamento ao longo do trabalho.
- Ao Prof. Affonso Gomes, comandante de muitos dos nossos vôos, pelo muito que me ensinou e pela maneira entusiasmada com que participou deste trabalho.
- Ao Prof. Adalberto Vasquez, amigo constante, pelo apoio e proveitosas discussões.
- Ao João Batista Marimon da Cunha, pela ajuda nos programas de tratamento de dados de espectroscopia Mössbauer.
- Ao Joel Bellanca, pela ajuda nas medidas randômicas em Correlação.
- À Suzana Fries e Lia de Oliveira, pela participação em fases do trabalho.
- Ao Prof. Bernardo Liberman, Diretor do Instituto, pelo incentivo.
- Aos técnicos da Oficina Mecânica, dos setores de Sistemas e Eletrônica, pela valiosa assistência na parte experimental.
- Às Secretárias do IFUFRGS, pelas ajudas diversas.
- À Zuleika Berto, pela ajuda na bibliografia.
- À Maria Cecilia do Amaral, pela paciente maneira com que datilografou a tese.
- Ao Cleto Tartarelli, pelos desenhos.
- À Sheila Ferreira e sua equipe, pelo apoio nas questões administrativas.
- A todos que, de alguma maneira, possibilitaram a realização deste trabalho, o meu reconhecimento e apreço.

## RESUMO

No presente trabalho foram estudadas as estruturas eletrônicas de compostos intermetálicos pseudo-binários do tipo fases de Laves. Foi formulado um modelo para descrever o andamento do parâmetro de rede em função da concentração para estes compostos.

Os resultados experimentais medidos por técnicas hiperfinas de Correlação Angular Perturbada e Espectroscopia Mössbauer para a série  $(Zr,Hf)Fe_2$  foram descritos por modelos simples, que abordam a desordem destes sistemas dentro da aproximação do potencial corrente. Foram discutidas as previsões dos modelos e suas aplicações para outros sistemas.

## ABSTRACT

In the present work we studied the electronic structures of Laves phases pseudo binaries intermetallic compounds. A model was formulated to describe the lattice parameter as a function of the concentration in these compounds.

The experimental results in the series  $(\text{Zr,Hf})\text{Fe}_2$ , obtained by Perturbed Angular Correlations and Mössbauer Spectroscopy are described by simple models, disorder being treated using the coherent potential approximation. The model predictions were discussed, as well as their application to other systems.

*Nada nos é estrangeiro , pois tudo o é.*

*Paulo Emílio S. Gomes*

*Cinema: Trajetória no subdesenvolvimento.*

## ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO	1
II - PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DAS FASES DE LAVES	5
II.1 - Caracterização Estrutural	6
II.2 - Estabilidade de Fases	10
II.3 - Caracterização Magnética	15
II.4 - Uma Discussão Qualitativa sobre Parâmetros de Rede em Compostos Pseudobinários Fases de Laves	19
II.4.1 - Compostos $R(T_{1-x}T'_x)_2$	22
II.4.2 - Compostos $(T_{1-x}^1T'_x)^2T_2^2$ e $T^1(T_{1-x}^2T'_x)^2$	27
II.5 - Comentários Finais	29
III - INTERAÇÕES HIPERFINAS	33
III.1.1 - Resumo sobre Interações	33
III.1.2 - Interação Monopolar Elétrica	35
III.1.3 - Interações Magnéticas	35
III.1.4 - Interações Quadrupolares	37
III.1.5 - Interações Combinadas	38
III.2 - Princípios Físicos das Técnicas	39
III.2.1 - Correlação Angular Perturbada (CAP)	39
III.2.2 - Efeito Mössbauer	41
III.3 - Comentários Finais	43
IV - ESTUDO EXPERIMENTAL DAS SÉRIES $(Zr,Hf)Fe_2$ , $Zr(Fe,Si)_2$ e $Hf(Fe,Si)_2$	49
IV.1 - Preparação de Amostras	49
IV.2 - Difractometria de Raios-X	51

IV.3 - Medidas de Correlação Angular Perturbada	53
IV.3.1 - Aspectos Experimentais	53
IV.3.2 - Tratamento de Dados e Resultados	53
IV.3.3 - Efeitos de Textura Cristalográfica	60
IV.4 - Medidas de Espectroscopia Mössbauer	69
IV.4.1 - Aspectos Experimentais	69
IV.4.2 - Tratamento de Dados e Resultados	70
IV.5 - Comentários Finais	81
V - ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS INTERMETÁLICOS $(T_{1-x}T'_x)_2Fe_2$	85
V.1 - Considerações sobre Resultados Experimentais	86
V.2 - Aproximação do Potencial Coerente (CPA)	88
V.2.1 - Breve Revisão da Formulação CPA	88
V.2.2 - Aplicação a Ligas Ferromagnéticas Binárias	99
V.3 - Modelos Para a Estrutura Eletrônica	103
V.3.1 - Modelo "Reservatório"	103
V.3.1.1 - Descrição da Banda 3d do Fe	105
V.3.1.2 - Bandas Locais Desordenadas (Zr e Hf)	107
V.3.1.3 - Bandas de Condução sp	109
V.3.1.4 - Deslocamento Isomérico	111
V.3.2 - Modelo da "Liga Ternária"	115
V.4 - Resultados Numéricos	117
V.4.1 - Modelo "Reservatório"	117
V.4.2 - Modelo da "Liga Ternária"	122
V.4.3 - Deslocamento Isomérico	123
V.5 - Modelo para a Interação Quadrupolar	126
V.6 - Comentários Finais	129
VI - CONCLUSÃO	132
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135

## I - INTRODUÇÃO

O interesse por compostos intermetálicos tem sido intenso e variado nos últimos anos, devendo-se tal fato principalmente à larga diversidade de comportamentos - quer sejam estruturais, quer sejam magnéticos - que estes apresentam, com a conseqüente variedade de aplicações e de estudos básicos que ensejam.

Entre os intermetálicos, os que apresentam estruturas conhecidas como fases de Laves  $AB_2$  têm sido alvo de muitas investigações. De um modo mais específico, os intermetálicos de Laves com átomos de metais de transição vêm sendo estudados, principalmente em séries pseudo-binárias, porque podem contribuir decisivamente no entendimento dos fenômenos magnéticos associados à estrutura eletrônica dos metais e suas correlações com as propriedades estruturais.

As técnicas experimentais hiperfinas, quer nucleares radioativas (espectroscopia Mössbauer, correlação angular, etc.), quer de ressonância (ressonância nuclear magnética, ressonância eletrônica paramagnética, etc.), têm fornecido ampla quantidade de informações sobre estes compostos. Por outro lado, como não se pode interpretar *ab initio* os dados hiperfinos (já que não sabemos calcular de modo rigoroso campos hiperfinos, deslocamentos isoméricos, interações quadrupolares, etc), as tentativas teóricas têm consistido em investir na explicação de sistemáticas, de modo a produzir modelos que permitam unir os aspectos das estruturas eletrônicas reveladas por estas grandezas com as teo-

rias e resultados de outras medidas tais como: magnetometria, calor específico, difratometria de raios-X, etc.

Estas considerações somadas ao particular aspecto de serem as técnicas hiperfinas justamente as que existem na Instituição, e o embasamento dado por trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa em intermetálicos (Livi, 1974; Amaral, 1977; Oliveira, 1979; Livi et al., 1979) levou-nos a realizar o presente trabalho de tese, ou seja, aprofundar o estudo sobre as propriedades estruturais e de estrutura eletrônica de compostos intermetálicos do tipo fases de Laves com metais de transição. Para tal, dividimos este trabalho em duas etapas, uma com ênfase na obtenção de resultados experimentais que sugere e motiva a outra, com ênfase na formulação de modelos baseados em primeiros princípios.

O roteiro geral de apresentação da tese é o seguinte: No capítulo II inicialmente descrevemos as estruturas cristalinas das fases de Laves para, em seguida, mencionarmos algumas teorias existentes na literatura sobre a estabilidade de fases. Finalmente apresentamos a nossa contribuição sobre este tópico, na forma de um modelo semi-qualitativo, mas aplicável a um bom número de situações experimentais.

No capítulo III fazemos uma discussão sobre interações hiperfinas. Neste trabalho foram usadas duas técnicas hiperfinas e, como cada uma delas está amplamente discutida e apresentada em trabalhos anteriores de vários pesquisadores deste Instituto, restringimo-nos neste capítulo a uma breve revisão.

No capítulo IV apresentamos o estudo experimental desenvolvido para as séries  $(Zr,Hf)Fe_2$ ,  $Hf(FeSi)_2$  e  $Zr(Fe,Si)_2$ . Es-

te trabalho compreendeu desde a preparação de amostras até a obtenção de dados, tanto para medidas de correlação angular perturbada como de espectroscopia Mössbauer.

No capítulo V, depois de um breve resumo dos resultados experimentais, formulamos um modelo para a estrutura eletrônica dos nossos compostos. Esta formulação envolve inicialmente a descrição dos fundamentos dos modelos, bem como a explicação das grandezas físicas relevantes e suas notações. A partir desta conceituação inicial desenvolvemos as nossas contribuições bem como as aplicações numéricas para descrever de modo quantitativo os parâmetros hiperfinos, magnetização e calor específico.

Cada capítulo iniciará por uma introdução na qual serão detalhados vários aspectos pertinentes ao mesmo, e as conclusões serão apresentadas em conjunto com os comentários finais.

No último capítulo estas conclusões explicitadas nos anteriores serão retomadas de modo a permitir o estabelecimento das conclusões gerais e finais.

*Uma divindade, por exemplo, que ensine a criança a comer: Educa.*  
*Dyonêlio Machado - Deuses econômicos.*

## II - PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DAS FASES DE LAVES

Este capítulo dedica-se a expor um estudo sobre a sistemática de comportamento estrutural e algumas propriedades magnéticas correlatas para as fases de Laves. Com o intuito de descrever os nossos resultados de parâmetros de rede para as sêries medidas experimentalmente, tentamos obter da literatura resultados e modelos para sistemas similares. Desta compilação conseguimos estabelecer argumentos para uma discussão qualitativa aplicável a um bom número de compostos pseudobinários.

Naturalmente, as hipóteses desenvolvidas pressupõem algumas definições, nomenclaturas e conceitos prévios e, para tê-los adotar-se-ã neste capítulo o seguinte procedimento.

No parágrafo II.1 descreve-se o que são as chamadas fases de Laves quanto aos seus aspectos geométricos e de simetria.

Em II.2 apresenta-se de um modo breve as teorias mais conhecidas que estabelecem predições sobre qual estrutura de Laves será adotada para cada particular composto binário.

Em II.3 também de modo sucinto, descrevem-se alguns aspectos do magnetismo destes compostos, introduzindo-se alguns conceitos e definições que serão detalhados mais rigorosamente no capítulo V.

Finalmente em II.4 começamos por apresentar uma tabela, a partir da qual iremos no restante do parágrafo estabelecer um modelo para os andamentos do parâmetro de rede em sêries pseudobinárias.

## II.1 - Caracterização Estrutural

As fases de Laves são um conjunto de três estruturas cristalinas que ocorrem frequentemente em ligas binárias  $AB_2$  ou pseudobinárias  $(A_{1-x}A'_x)(B_{1-y}B'_y)_2$ . O número destas ligas conhecidas atualmente como sendo do tipo fases de Laves já era maior que 350 há duas décadas atrás (Dwight, 1961). Estas fases possuem estruturas isomorfas a  $MgCu_2$ ,  $MgZn_2$  e  $MgNi_2$ , simbolizadas por C15, C14 e C36 na notaçãõ Strukturbericht (Wernick, 1967). As principais características destas estruturas são:

### II.1.1 - $MgCu_2$ (C15)

A estrutura  $MgCu_2$  é cúbica com 24 átomos por célula unitária ( $8 AB_2$ ), grupo espacial  $O_h^7 - Fd3m$ , e pode ser vista como a interpenetração de duas redes formadas de átomos A e B respectivamente. Os átomos B ocupam os vértices de tetraedros, os quais estão ligados entre si pelas pontas (figura II.1). Os átomos A que estão em uma estrutura cúbica do tipo diamante ocupam os espaços entre os tetraedros. A coordenação de um átomo A é de quatro outros átomos A (a uma distância  $0.433 a_0$ ) e de 12 átomos B ( $0.415 a_0$ ). Cada átomo B é circunvizinhado por seis átomos B ( $0.353 a_0$ ) e seis átomos A ( $0.415 a_0$ ).

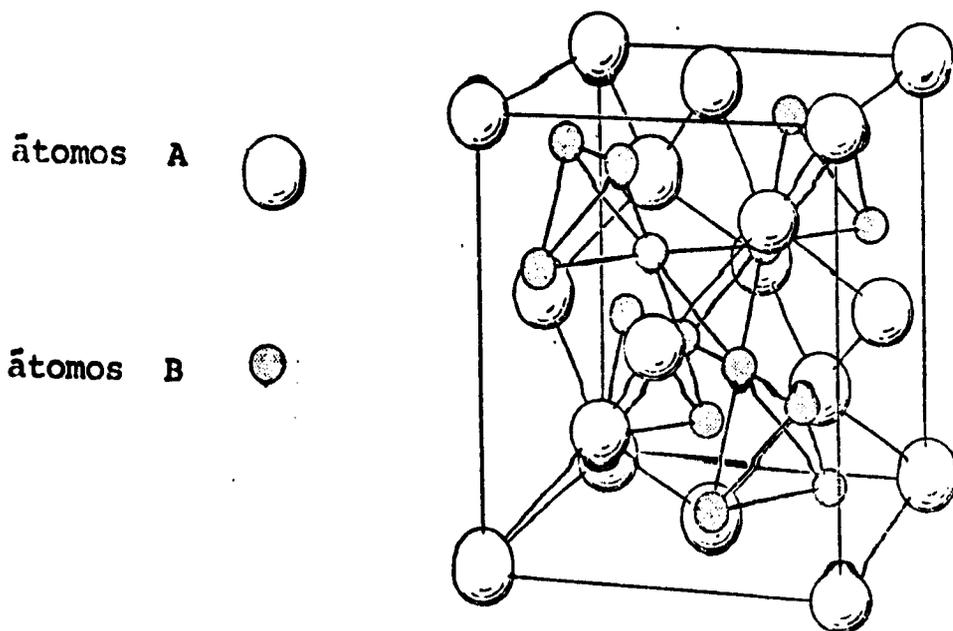


Figura II.1 - Estrutura C15.

### II.1.2 - $\text{MgZn}_2$ (C14)

A estrutura  $\text{MgZn}_2$  é hexagonal com 12 átomos por célula unitária ( $4 \text{ AB}_2$ ), grupo espacial  $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$  e com razão  $c/a$  ideal (igual a  $\sqrt{3/8}$ ). Os átomos B também estão dispostos em tetraedros, mas ligados alternadamente base a base, e vértice a vértice (figura II.2a). Como na estrutura C15 os átomos A preenchem os espaços vazios definidos pelos tetraedros. O número de coordenação é o mesmo que na estrutura C15. Os átomos B, vizinhos de A estão a uma distância  $0,586 a_0$  e os A, a uma distância  $0,612 a_0$ .

### II.1.3 - $\text{MgNi}_2$ (C36)

A estrutura deste tipo é hexagonal com 24 átomos por

célula unitária ( $8AB_2$ ), grupo espacial  $D_{6h}^4-P6_3/mmc$ , razão ideal  $c/a = 2\sqrt{3}/8$ . O arranjo dos tetraedros para os átomos B é um misto entre os anteriores C14 e C15 (figura II.2b).

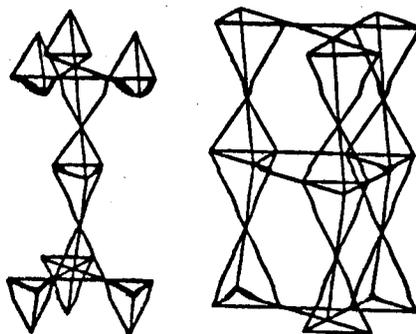


Figura II.2 - Arranjo dos átomos B nas estruturas C14 (a) e C36 (b).

Os vizinhos B de A estão a uma distância  $0,586 a_0$  e os vizinhos A de A a uma distância  $0,612 a_0$ .

Um aspecto comum às tres estruturas é o número de co ordenação. Nos três casos, a coordenação de A é descrita pelo po liedro de Kasper (Wernick, 1967) CN-16 e a coordenação de B, CN-12. Os átomos A estão circundados por 4 átomos A e 12 B, e os átomos B estão cercados por 6 átomos A e 6 átomos B.

Os parâmetros que caracterizam estas estruturas, quan to à simetria de ponto, posições equivalentes e grupo espacial estão dispostos na tabela II.1.

TABELA II.1 - Dados estruturais relativos às fases de Laeves

Estrutura	Grupo Espacial	Tipo de Átomos	Número de Átomos	Notação de Wyckoff	Simetria de Ponto	Posições Equivalentes
C 14 (MgZn <sub>2</sub> )	P6 <sub>3</sub> /mmc D <sub>6</sub> <sup>4</sup> h	Mg	4	f	3m	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + Z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - Z$
		Zn(1)	2	a	3m	$0, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2}$
		Zn(2)	6	h	mm	$x, 2x, \frac{1}{4}; \bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}; \bar{x}, \bar{x}, \frac{3}{4}; 2x, x, \frac{3}{4}; \bar{x}, x, \frac{3}{4}$ origem no centro (3m1)
C 15 (MgCu <sub>2</sub> )	Fd3m O <sub>h</sub> <sup>7</sup>	Mg	8	a	43m	$(0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) +$ $0, 0, 0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$
		Cu	16	d	3m	$5 \bar{5} \bar{5} \bar{5} 7 \bar{7} 7 \bar{7} 5 \bar{5} 7 \bar{7} 7 \bar{7} 5 \bar{5}$ $8 \bar{8} \bar{8} \bar{8} 8 \bar{8} 8 \bar{8} 8 \bar{8} 8 \bar{8} 8 \bar{8} 8 \bar{8}$ origem em 43m, a $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ do centro (3m)
C 36 (MgNi <sub>2</sub> )	P6 <sub>3</sub> /mmc D <sub>6</sub> <sup>4</sup> h	Mg(1)	4	e	3m	$0, 0, Z; 0, 0, Z; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + Z; 0, 0, \frac{1}{2} - Z$
		Mg(2)	4	f	3m	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + Z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - Z$
		Ni(1)	6	g	2/m	$\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
		Ni(2)	6	h	mm	$x, 2x, \frac{1}{4}; \bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}; \bar{x}, \bar{x}, \frac{3}{4}; 2x, x, \frac{3}{4}; \bar{x}, x, \frac{3}{4}$
		Ni(3)	4	f	3m	como acima, origem em (3m1)

## II.2 - Estabilidade de Fases

Para descrever a ocorrência e a estabilidade de uma estrutura em ligas e compostos intermetálicos, é necessário considerar bem mais do que as regras comuns de valência. Por um lado o que chamaríamos de fatores geométricos, tais como: estrutura dos arranjos cristalinos, tamanho relativo dos átomos, princípio de simetria, etc. De outro lado devemos considerar fatores associados à estrutura eletrônica, como por exemplo: concentração eletrônica, densidade de estados - principalmente próximo ao nível de Fermi, - transferências de carga, interações entre spin, etc.

Os fatores geométricos sugerem que o espaço de uma estrutura deve ser preenchido com o máximo de eficiência e maior simetria possível. Define-se um número de coordenação, que descreve o número de primeiros vizinhos mais próximos. Para metais puros - portanto empacotamentos de esferas iguais - isto ocorre com as estruturas FCC (cúbica de face centrada), HCP (hexagonal compacta) de número de coordenação igual a 12, e para BCC (cúbica de corpo centrado) com número de coordenação 8.

Para ligas ou compostos, a situação é mais complexa porque temos átomos de tamanhos diversos, fazendo com que ocorra uma competição entre os vários fatores geométricos. Pode-se mostrar que o empacotamento é possível em quatro situações com números de coordenação de 12, 14, 15 e 16 (Goldschmidt, 1960).

Em particular, para compostos de composição nominal  $AB_2$  - que cristalizam nos tipos de estrutura denominados atual-

mente fases de Laves - mostra-se que estas considerações geométricas levam à razão ideal ( $r_A/r_B$ ) de um empacotamento, para raios atômicos  $r_A$  e  $r_B$ , igual a 1.225 e alto número de coordenação, 16. No entanto, devido a outros fatores, que passaremos a discutir, existem medidos experimentalmente compostos cuja razão  $r_A/r_B$  está em uma faixa que varia de 1.1 a 1.6 (King, 1970).

Uma vez atendidas as determinações geométricas, os fatores pertinentes à estrutura eletrônica passam a ser predominantes na escolha de uma das tres fases, C15, C36 ou C14.

Os primeiros trabalhos e referências obrigatórias nas investigações de estabilidade de fases foram feitos em 1936 por Laves e Witte (mencionados em Laves, 1967) para sistemas pseudo binários preferencialmente com metais nobres (camadas 3d/4d completas) ou Al e Si (metais s-p).

A figura II.3 reproduz o trabalho original de Laves e dela depreende-se que ocorrem intervalos de concentração para cada uma das fases, sempre na seqüência C15 → C36 → C14, para concentrações eletrônicas (elétrons de valência/átomo) crescentes.

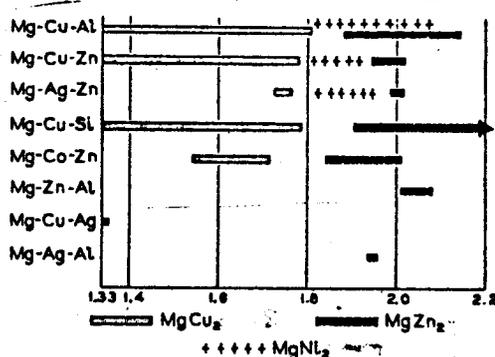


Figura II.3 - Intervalos de ocorrência das fases (C15→C36→C14) em função da razão elétron de valência/átomo para composto de Mg.

(Valências consideradas: Cu, Ag = 1; Mg, In = 2; Al = 3 e Si=4)

Quando os compostos são de metais de transição (camadas 3d, 4d ou 5d incompletas), a formulação de Laves é de uma mais remota aplicabilidade. Em primeiro lugar pela dificuldade de precisar-se de modo não ambíguo - e válido para qualquer composto - a razão (elêtron de valência/(átomo)) para os metais de transição. Além disso a correlação eletrônica dos elétrons d, isto é, o papel da estrutura eletrônica local deve ser relevante na determinação da estrutura. Como será mostrado e discutido no final deste capítulo, existem exemplos de sistemas nos quais não ocorrem as seqüências previstas por Laves. A série Zr  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ , por exemplo, tem estrutura variando de C15 a C14 e voltando a C15 para  $x = 0 \rightarrow 1$ .

A partir dos trabalhos de Laves, vários outros estudos (ver citações e referências em Haydock, 1975) foram feitos ao longo dos últimos anos sempre tentando estabelecer o papel dos fatores eletrônicos na estabilidade das fases.

Um estudo recente, baseado em cálculos de primeiros princípios da estrutura eletrônica, que prevê a estrutura de Laves a ser adotada em cada particular composto intermetálico de metal de transição, foi desenvolvido por Haydock, Johannes e Heine (Haydock, 1975; Johannes, 1976).

Estes autores calculam a energia eletrônica coesiva total dada por:

$$U = \int^{\epsilon_F} \epsilon n(\epsilon) d\epsilon,$$

e as diferenças relativas desta energia determinam intervalos de existência para cada uma das três estruturas (ver figura II.4)

O modelo considera somente ligas binárias e a densidade de estados da banda d ( $\eta(\epsilon)$ ) é calculada numa aproximação de ligações fortes (ver capítulo V adiante) com as seguintes hipóteses:

O Hamiltoniano é construído supondo átomos idênticos colocados em cada sítio da estrutura. Nenhuma diferença entre átomos A e B é introduzida em princípio, e mostra-se que os efeitos de diferentes auto-energias nos sítios e as diferentes - mas apropriadas - interações A-A, A-B e B-B se cancelam. É ignorada a banda sp e sua hibridização com a banda d, pois esta é dominante sobre qualquer contribuição. Também não é considerado qualquer efeito de magnetismo quando as bandas de spin  $\uparrow$  ou  $\downarrow$  estão desigualmente preenchidas.

A figura II.4 reproduz os resultados obtidos por esta teoria. Nesta figura são representadas as diferenças nas energias coesivas ( $\delta U$ ) das fases C14 e C36 com relação a fase cúbica C15 em função do número ( $z$ ) de elétrons d definidos como:

$$z = \int^{\epsilon_F} \eta(\epsilon) d\epsilon$$

As regiões negativas na figura indicam uma transição de C15 para a outra estrutura mais estável. Uma análise cuidadosa mostra que a medida que a banda d vai sendo preenchida temos a seqüência C15, C36, C15, C14, C36, C15 e C36, ou seja, ocorre uma variação cíclica da estabilidade estrutural, que é o mais importante resultado deste estudo de Haydock.

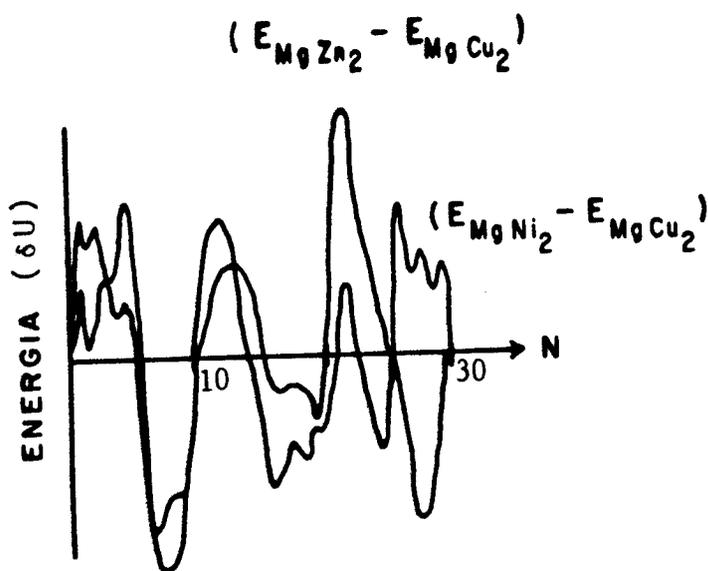


Figura II.4 - Energia coesiva das estruturas tipo MgZn<sub>2</sub> e MgNi<sub>2</sub> relativas à estrutura do tipo MgCu<sub>2</sub> em função do número de elétrons d, para compostos AB<sub>2</sub>.

A tentativa de aplicação deste modelo às séries pseudobinárias Hf(Fe,Si)<sub>2</sub> e Zr(Fe,Si)<sub>2</sub> feita por Oliveira (1979) não permitiu estabelecer de modo unívoco o papel que teria a substituição de átomos de Fe por Si quanto ao aumento ou diminuição dos elétrons de carácter d no composto e, portanto, estabelecer-se a variação estrutural que é observada experimentalmente acompanha o resultado indicado na figura II.4. Uma das restrições

nesta tentativa deve-se ao fato de que a formulação de Haydock não engloba os aspectos magnéticos, que, como já mencionamos, tem acentuada importância.

### II.3 - Caracterização Magnética

Os compostos intermetálicos tipo fases de Laves  $AB_2$  - semelhantemente às ligas binárias  $A_{1-x}B_x$  - apresentam uma grande diversidade de comportamentos magnéticos, dependentes da natureza dos átomos nos sítios A e B e de suas respectivas interações. Em especial, as fases de Laves tem a particularidade de, em séries pseudobinárias, permitirem a substituição de átomos A ou B e, com isso, possibilitar a observação de comportamentos magnéticos em séries  $(A_{1-x}A'_x)B_2$  ou  $A(B_{1-x}B'_x)_2$  para grandes variações da concentração (x) e larga diversidade de átomos (A,A') e (B,B'), onde A são átomos de terras raras (TR) ou metais de transição (MT) e onde B são átomos de metais de transição, ou metais nobres ou ainda metais sp.

Um dos modos possíveis de abordar sistematicamente estes comportamentos é descrever e comparar as magnitudes das interações possíveis, genericamente interações A-A, B-B ou A-B.

#### (i) interações A-A

Quando os átomos A são terras raras (lantanídeos) com momentos magnéticos estáveis, a interação entre eles é indireta, pois não ocorre sobreposição das funções de onda 4f que são muito pouco estendidas espacialmente. A principal via de intera

ção é a polarização de spin dos elétrons de condução s. Cada momento localizado 4f polariza os elétrons de condução s, e sentindo a polarização dos outros 4f, orienta-se de forma auto consistente. A polarização dos elétrons de condução não é uniforme no espaço, mas tem caráter oscilatório e seu valor absoluto decresce com o aumento da distância. Isto implica que pode haver alinhamentos paralelos e antiparalelos entre os momentos localizados. Este tipo de interação é conhecido como oscilação de Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) (Rudermann e Kittel, 1954; Yosida, 1957 e Kasuya, 1965). A interação TR-TR é bem mais fraca que as interações TR-MT ou MT-MT como é evidenciado experimentalmente pelos baixos valores de temperatura de ordenamento magnético, como por exemplo, mostram os resultados observados para os compostos  $TRNi_2$ .

Se os átomos A são metais de transição, temos o tipo de interação que passaremos a descrever.

(ii) interações B-B:

Nas fases de Laves do nosso interesse os átomos B são majoritariamente os metais de transição (séries 3d, 4d e 5d) e por isso discutiremos primeiramente as interações MT-MT.

As interações deste tipo são bastante complexas e constituem o cerne dos problemas atuais da física do magnetismo de metais de transição. Apenas a guisa de exemplo considere-se o seguinte. A temperatura de ordenamento magnético medida em compostos  $A_nCo_m$  e  $A_nNi_m$  (m e n inteiros) diminui a medida em que a razão m/n diminui. Entretanto em compostos  $A_nFe_m$  ocorre justamente o contrário. Isto indica que mais do que discutir as inte

rações deve-se estudar a natureza dos momentos magnéticos dos MT.

Quando comparam-se as magnitudes da energia cinética, energia de troca e energia de correlação eletrônica, e quando discutem-se suas contribuições relativas nos efeitos magnéticos, existem duas tendências bem conhecidas.

De um lado, o quadro iniciado por Heisenberg, Van Vleck e muitos outros, baseado no modelo de momentos magnéticos locais, ou seja cada elétron é localizado no átomo, produzindo assim um spin local. A interação interatômica de troca tende a alinhar esses momentos levando ao ferromagnetismo. A este quadro denomina-se modelo localizado.

A outra alternativa, desenvolvida originalmente por Bloch, Slater, Stoner e outros, é baseada na teoria de banda dos elétrons em sólidos e os portadores magnéticos são olhados como itinerantes ou elétrons de Bloch. A interação de troca entre estes elétrons leva a um desbalanceamento do número de elétrons com spin para cima e spin para baixo resultando o ferromagnetismo.

Vários esforços teóricos recentes estão sendo feitos no sentido de unificar estas duas alternativas e os mais recentes progressos estão relatados em Moriya, 1979 e Shimizu, 1981.

No modelo baseado na teoria de bandas pode-se, por exemplo, para os metais 3d, descrever situações esquematicamente mostradas nas figuras II.5. Nestas figuras  $N^{\uparrow}(\epsilon)$  e  $N_{\downarrow}(\epsilon)$  representam o número de elétrons 3d com spin  $\uparrow$  ou spin  $\downarrow$  em função da energia  $\epsilon$ . A linha tracejada representa o nível de Fermi e a parte não sombreada indica os estados não ocupados acima do

nível de Fermi ( $\epsilon_F$ ).

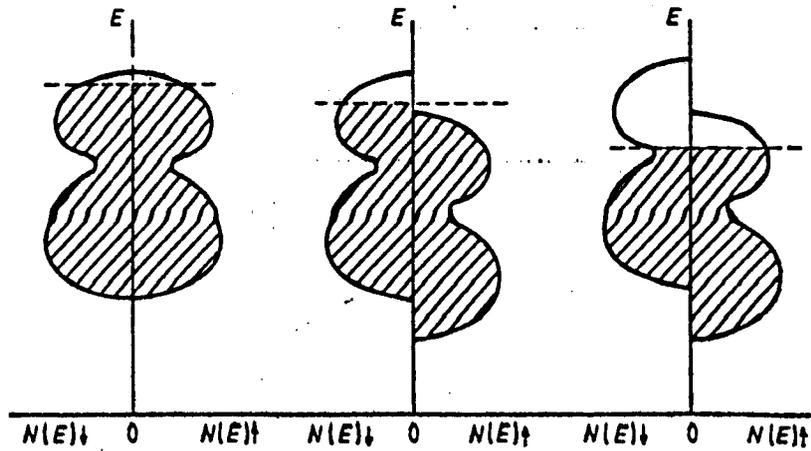


Figura II.5 - Representação esquemática das densidades de estados (3d) em função da energia.

A situação (a) é o caso em que  $\epsilon_F$  está muito próximo do topo da banda, e a interação de troca efetiva é muito débil para produzir um significativo deslocamento entre as duas sub-bandas.

A figura II.5 (b) esquematiza o caso em que a interação é suficientemente forte para provocar um deslocamento entre as duas sub-bandas, mas neste caso só uma das sub-bandas é não saturada. A figura (c) é a situação de existência de momento com ambas sub-bandas não saturadas.

Quando o número de elétrons 3d de um composto é acrescido por substituição química, o que ocorre é um aumento do nível de Fermi na banda. Na situação (b) isto leva a um menor momento 3d, enquanto que em II.5 (c) ocorre um aumento inicial do momento.

Estes argumentos foram usados em uma extensa série de trabalhos (ver por exemplo a revisão de Buschow, 1977) para des

crições qualitativas de resultados experimentais. Em geral a hipótese delineada em II.5 (c) justifica os momentos associados ao Fe em fases de Laves  $AFe_2$ . O comportamento do momento do Co (em  $A-Co_2$ ) e Ni (em  $A-Ni_2$ ) em alguns casos, seria descrito pela situação II.5 (b) os demais comportamentos de outros compostos de Ni seriam descritos na situação II.5 (a).

### (iii) interações A-B;

A interação entre os momentos dos átomos TR (terras raras) e M (metais de transição) tem em geral intensidades entre os tipos acima discutidos. O momento de saturação dos compostos é resultante de acoplamentos antiferromagnéticos se A é uma terra rara pesada, e ferromagnéticos se A é uma terra rara leve.

## II.4 - Uma Discussão Qualitativa sobre Parâmetros de Rede em Compostos Pseudobinários Fases de Laves

Como apresentado ao longo deste capítulo, muitos são os fatores que determinam as propriedades estruturais e efeitos correlatos para um composto intermetálico. No decorrer do nosso trabalho coletamos da literatura uma variada gama de resultados experimentais. Destes resultados, algumas tendências podem ser estabelecidas.

Estas tendências ou sistemáticas podem ser vistas do seguinte modo: substitui-se de forma seletiva a partir de um intermetálico genérico  $AB_2$ , átomos A ou B para grandes regiões de concentração e observa-se o andamento do parâmetro de rede e o com

portamento magnético.

De uma maneira mais específica, trataremos aqui de pseudobinários em que A é um metal de terra rara (TR) ou de transição (MT), e B é necessariamente um MT.

Na tabela II.2 abaixo, apresentamos de forma esquemática alguns resultados experimentais a partir dos quais iremos estabelecer os argumentos qualitativos do nosso modelo. A tabela contém alguns dos muitos exemplos e não tem portanto qualquer intenção de completitude.

Em todos esses compostos deve-se esperar que os elétrons d dos MT tenham decisiva contribuição nas propriedades coesivas, e portanto, que a distribuição destes elétrons como função da concentração ao longo de uma série pseudobinária influencie fortemente o comportamento do parâmetro de rede.

Evidentemente, a nível de primeiros princípios, a descrição destas propriedades deveria ser formulada a partir de cálculos de estrutura de bandas com efeitos de desordem tratados em sofisticadas aproximações. No entanto, alguns argumentos físicos simples, baseados na distribuição eletrônica d em cada célula unitária, mostram-se bastante plausíveis na abordagem qualitativa das propriedades em questão. Esta é a motivação do que se segue.

Para facilitar este estudo vamos dividir os compostos da tabela em dois grupos:

Compostos  $R(T_{1-x}T'_x)_2$  onde R é uma TR estável, T e T' são MT das séries 3d, 4d ou 5d.

Compostos  $(T_{1-x}T'_x)_2T_2^2$  e  $T^1(T_{1-x}T'_x)_2$  onde  $T^2$  e  $T'^2$  são MT 3d, e,  $T^1$  e  $T'^1$  são metais 4d ou 5d.

TABELA II.2 - Andamentos dos parâmetros de rede obtidos de resultados experimentais em algumas séries pseudobinárias

Composto	Átomo substituído que aumenta $a_0$	Observações	Referência
Y(Mn,Co) <sub>2</sub>	Co → Mn		Osterreicher, 1979
Zr(Fe,V) <sub>2</sub>	Fe → V	( $x_1=0.25; x_2=0.85$ )**	Kanematsu, 1970
Hf(Fe,V) <sub>2</sub>	Fe → V		Duffer, 1975
Zr(Fe,Cr) <sub>2</sub>	Fe → Cr	( $x_1=0.15; x_2=0.75$ )**	Kanematsu, 1970
Zr(Fe,Mn) <sub>2</sub>	Fe → Mn	( $x_1=0.3$ )*	Kanematsu, 1970
Gd(Fe,Mn) <sub>2</sub>	Fe → Mn	( $x_1=0.8$ )*	Ilyushin, 1976
Tb(Fe,Mn) <sub>2</sub>	Fe → Mn		Ilyushin, 1976
Dy(Fe,Mn) <sub>2</sub>	Fe → Mn		Ilyushin, 1976
Er(Fe,Mn) <sub>2</sub>	Fe → Mn	( $x_1=0.6$ )*	Ilyushin, 1976
Y(Fe,Co) <sub>2</sub>	Co → Fe		Ortbauer, 1977
Zr(Fe,Co) <sub>2</sub>	Co → Fe		Muraoka, 1980
Tm(Fe,Co) <sub>2</sub>	Co → Fe		Wiensinger, 1976
Gd(Fe,Co) <sub>2</sub>	Co → Fe		Slanicka, 1971
Tb(Fe,Co) <sub>2</sub>	Co → Fe		Wiensinger, 1976
Ho(Fe,Co) <sub>2</sub>	Co → Fe		Slanicka, 1971
Er(Fe,Co) <sub>2</sub>	Co → Fe		Slanicka, 1971
Y(Fe,Co) <sub>3</sub>	Co → Fe		Arif, 1975
Dy(Fe,Co) <sub>3</sub>	Co → Fe		Arif, 1975
Dy(Fe,Ni) <sub>2</sub>	Ni → Fe		Burgo, 1978
Ho(Fe,Ni) <sub>2</sub>	Ni → Fe		Burgo, 1978
Gd(Co,Ni) <sub>2</sub>	Ni → Co		Buschow, 1977
Dy(Co,Ni) <sub>2</sub>	Ni → Co		Burgo, 1978
Ho(Co,Ni) <sub>2</sub>	Ni → Co		Burgo, 1978
Er(Co,Ni) <sub>2</sub>	Ni → Co		Burgo, 1978
Gd(Ir,Co) <sub>2</sub>	Ir → Co		Chin, 1979
Np(Os,Ru) <sub>2</sub>	Ru → Os		Aldred, 1975
(Zr,Nb)Fe <sub>2</sub>	Nb → Zr	( $x_1=0.35$ )*	Kanematsu, 1969
(Zr,Mo)Fe <sub>2</sub>	Mo → Zr	( $x_1=0.25$ )*	Itoh, 1974
(Hf,Zr)V <sub>2</sub>	Hf → Zr		Pan, 1979
(Hf,Zr)Fe <sub>2</sub>	Hf → Zr		Presente Trabalho

\* indica mudança de estrutura cúbica para hexagonal na concentração  $x_1$ \*\* indica mudança de estrutura cúbica para hexagonal e de hexagonal para cúbica nas concentrações  $x_1$  e  $x_2$  respectivamente.

### II.4.1 - Compostos R $(T_{1-x}T'_x)_2$

Para precisar os argumentos a serem usados vamos relembrar algumas grandezas e definições de uso comum em cálculos de bandas e teorias de ligas. Estas grandezas terão definições formalmente mais rigorosas no capítulo V.

Seja  $\rho_i^d(\epsilon)$  a densidade de estados local  $d$  associada a um átomo de espécie  $i$  que ocupa os sítios de uma dada subrede no composto binário puro. Exemplos destas densidades locais podem ser encontrado nos trabalhos sobre  $ZrV_2$  (Jalborg, 1980). O número de estados ocupados em cada sítio é dado por  $\int^{\epsilon_F} \rho_i^d(\epsilon) d\epsilon$ , e no que se segue, variações no número de ocupação são atribuídas a mudança de  $\epsilon_F$  com a concentração ou modificações de  $\rho_i^d(\epsilon)$  em função dos efeitos de ligação. Dentro de uma aproximação de ligações fortes estas densidades locais podem ser parametrizadas, além da forma, pela largura da banda e nível de energia do centro da mesma. Os efeitos que advêm da substituição, ou seja da desordem, podem ser descritos em termos da aproximação do potencial coerente (CPA) (ver capítulo V).

Inicialmente vamos considerar a série Gd  $(Ir_{1-x}Co_x)_2$ , escolhida por seu carater de isoeletronicidade, ou seja, como Co e Ir estão em uma mesma coluna na tabela periódica, a substituição de um pelo outro não deve alterar o número total de elétrons ao longo de  $x$ . Os resultados experimentais mostram que o parâmetro de rede ( $a_0$ ) diminui com o aumento da concentração de Co, e não ocorre uma variação linear (lei de Vegard) em função de  $x$ . No limite  $x = 0$  espera-se uma considerável sobreposição de  $\rho_{Gd}^d(\epsilon)$  e  $\rho_{Ir}^d(\epsilon)$  uma vez que as bandas 5d são mais largas do que as 3d

(Ducastelle et al., 1971). Então, neste composto podemos dizer que os elétrons externos nos sítios do Gd e Ir têm caráter d e uma pequena quantidade de elétrons sp para assegurar a neutralidade de carga. Aumentando-se a concentração de Co espera-se uma menor sobreposição  $\rho_{Gd}^d(\epsilon)$  e  $\rho_{Co}^d(\epsilon)$ , dado que os níveis de centro de banda 3d estão em energias mais baixas que os 5d (Van der Rest, 1975). Em termos dos resultados da aproximação CPA, poderíamos dizer que a desordem associada a introdução de Co tende a esvaziar a densidade local do Ir. Como a troca é feita seletivamente no Ir, o efeito combinado destas duas considerações, ou seja a menor sobreposição (supondo que  $\rho_{Gd}^d(\epsilon)$  não se altera) e a desordem devida à ligação, tende a provocar uma transferência de carga d do sítio da TR para o sítio do metal. Fica estabelecido então que esta transferência de carga pode ser descrita como uma diferença crescente entre os números de ocupação para a banda d em R e T. Define-se, então, uma força coulombiana blindada de caráter atrativo que produz o decréscimo da distância média entre os sítios até ser atingido um valor de equilíbrio estabelecido pelas forças elásticas.

Esta força coulombiana pode ser escrita (Tropper et al., 1981) como proporcional a  $\Delta z^2/\epsilon a^2$ , onde  $\Delta z$  está associado a diferenças entre as ocupações d em cada sítio,  $\epsilon$  é a constante dielétrica efetiva associada aos elétrons de condução e  $a$  é a distância entre átomos. Esta descrição pode ser reforçada por medidas de deslocamento do fator g (g-shifts) em experiências de ressonância paramagnética eletrônica. A variação de g ( $\Delta g$ ) é proporcional à interação interatômica de troca (J). A contínua transferência de carga de R para os sítios T implica em um aumento de

J (Tropper et al., 1979) fazendo com que  $\Delta g$  aumente negativamente, como de fato é observado experimentalmente. Outra evidência é dada por medidas de magnetização, as quais mostram que o Co começa a desenvolver momentos magnéticos para  $x > 0.4$ , ou seja, que precisamos uma considerável quantidade de estados 3d para tal.

Para baixas concentrações de Co ( $x < 0.4$ ) uma suave diminuição de  $a_0$  é observada, e dificilmente pode ser entendida em termos da lei de Vegard. Na nossa abordagem poder-se-ia entender esta variação em termos das diferenças nas larguras de bandas 3d e 5d. Uma pequena concentração de Co não deve portanto provocar fortes mudanças em  $a_0$ .

Como esta série não muda de estrutura ao longo de todo o intervalo de concentração podemos dizer que os efeitos de período (3d e 5d) que se refletem nas larguras e níveis das bandas são determinantes no comportamento do parâmetro de rede.

Considere-se agora a situação onde se altera o número de elétrons no composto ao longo da série, como Gd  $(Ni_{1-x}Co_x)_2$  por exemplo. De acordo com a discussão acima pode-se supor uma pequena ocupação d nos sítios de Gd. Como Ni e Co são elementos 3d, diferentemente da situação do sistema Gd  $(Ir,Co)_2$ , os efeitos serão devidos ao sítio T preferencialmente. Seja então  $a_0$  o parâmetro para  $x = 0$ . Com o aumento de x o número de estados ocupados d tende a diminuir, uma vez que o Co está a esquerda do Ni. Como as bandas 5d (Gd) são mais largas, estão centradas em energias mais altas e permanecem portanto quase inalteradas, neste caso, a variação de x diminui a diferença relativa entre ocupações nos sítios R e T e conseqüentemente aumenta o parâmetro

de rede, como observa-se experimentalmente (ver figura II.6).

A alteração do número de elétrons pode também induzir comportamento contrário ao que ocorre para  $Gd(Ni,Co)_2$ . Para discutir esta situação consideraremos os compostos  $Dy(Fe_{1-x}Co_x)_3$  e  $Y(Fe_{1-x}Co_x)_3$  que cristalizam na estrutura C14. Sejam  $a_0$  e  $a'_0$  respectivamente, os parâmetros para  $x=0$ . Como Dy é 5d, semelhantemente ao Gd deve-se esperar uma menor ocupação d quando comparado ao Y que é 4d. Disto a diferença inicial entre  $a_0$  e  $a'_0$ . Para um acréscimo da concentração de Co, o número de ocupação tende a aumentar no sítio T e portanto aumenta a diferença relativa entre R e T, logo aumenta a força e o parâmetro diminui, como de fato mede-se. Apesar de serem estruturas hexagonais, podemos adotar um parâmetro efetivo ( $c/a$ ), uma vez que ambos diminuem simultaneamente, e para este parâmetro trata-lo como se fosse de uma fase cúbica.

É interessante neste ponto fazermos alguns comentários sobre as características magnéticas destes intermetálicos. Compostos com Fe quase sempre exibem ordem ferromagnética e momentos d localizados no sentido de que espera-se que persistam para  $T > T_c$  (Hubbard, 1979). Por outro lado  $YCo_2$  é um paramagneto de Pauli, enquanto  $YCo_3$  é ferromagnético, provavelmente exibindo momento d local que comporta-se como o Fe em compostos de Fe.  $DyCo_3$  é ferrimagnético com o spin da TR alinhado antiparalelamente ao do metal. Em  $Gd(Ir,Co)_2$  para baixas concentrações de Co a ordem magnética é devida a interação RKKY, enquanto que da concentração 0.4 até 0.8 o Co apresenta momento e o comportamento magnético do composto é devido a esses momentos. Em  $GdNi_2$  novamente a ordem magnética advém da interação RKKY, uma vez que

para o Ni a ocupação da densidade de estados é quase total. Assim é importante frisar que, apesar da diversidade e complexidade dos comportamentos magnéticos uma mesma sistemática experimental é observada para os parâmetros de rede. Claramente os detalhes da variação induzida pela concentração dependem da particular ordem magnética, mas a tendência geral não.

Consideremos agora um novo comportamento estrutural que é observado experimentalmente. Este ocorre com  $E_r (Fe_{1-x}Mn_x)_2$ ,  $Ho (Fe_{1-x}Mn_x)_2$  e  $Gd (Fe_{1-x}Mn_x)_2$ . Nestes três casos observa-se inicialmente um aumento no parâmetro como era esperado, desde que a ocupação  $d$  diminua com a concentração de Mn. Entretanto um novo comportamento ocorre: existe uma concentração crítica  $x_c$  onde a estrutura inicial C15 torna-se instável e para  $x$  maior que  $x_c$  a estrutura C14 é estabilizada, e similarmente aos exemplos  $RT_3$  mostrados acima, ambos os parâmetros  $a$  e  $c$  crescem monotonicamente como está previsto pela diferença crescente na ocupação. Este é o primeiro exemplo que apresentamos onde a instabilidade de rede é originada por átomos específicos. O efeito de ligação com Mn contrasta com o que ocorre no caso do Co em sistemas similares, sugerindo assim que além da diferença nos números de ocupações, são as diferenças entre centros de banda  $\epsilon_{Mn} - \epsilon_{Fe}$  ou  $\epsilon_{Co} - \epsilon_{Fe}$  que originam as instabilidades estruturais. Por estas razões é muito desejável ter-se dados experimentais de compostos com Cr, V e Ti que devem produzir em  $R (T_{1-x}T'_x)_2$  comportamento similar ao do Mn.

### II.4.2 - Compostos $(T_{1-x}^1 T_x'^1) T_2^2$ e $T^1 (T_{1-x}^2 T_x'^2)_2$

Considere-se inicialmente o efeito de ligação com elementos 3d em um exemplo típico como é  $Zr(Fe_{1-x}Co_x)_2$ . Como  $\rho_{Fe}^d(\epsilon)$  é mais ocupada que  $\rho_{Zr}^d(\epsilon)$  (ver detalhes no capítulo V) espera-se que a ligação com átomos 3d influencie mais fortemente  $\rho_{Fe}^d(\epsilon)$ . Então como a ocupação d nos sítios de Zr permanece aproximadamente constante, o aumento de x aumenta a ocupação d em  $T^2$  e o parâmetro  $a_0$  diminui (ver figura II.6) como é observado experimentalmente. Similarmente ao caso das TR a ligação com Co não provoca instabilidade na estrutura C15. Exatamente o mesmo comportamento ocorre para outros compostos de Co como está sinteticamente mostrado na tabela II.2.

Outro efeito associado a ligação de átomos 3d é obtido para o caso das séries  $Zr(Fe_{1-x}T_x'^2)_2$  onde  $T'^2$  é Mn, Cr ou V. Os estudos experimentais apresentam os seguintes resultados:  $Zr(Fe_{1-x}Mn_x)_2$  mostra uma transição cristalográfica C15  $\rightarrow$  C14 que ocorre próximo a  $x = 0.3$ . Como é esperado, a ocupação em  $T^2$  decresce e o parâmetro de rede aumenta monotonicamente. De novo, como nos compostos discutidos em II.4.1, entende-se como parâmetro efetivo a relação  $c/a$ .

Agora os compostos com Cr e V têm um diagrama de fases ainda mais variado. Em ambos os casos, três fases são observadas (C15  $\rightarrow$  C14  $\rightarrow$  C15) e em cada fase um aumento no correspondente parâmetro é observada em concordância com a diminuição nos números de ocupações dos sítios  $T^2$ . Os trabalhos de Kanematsu 1971, mostram o comportamento do momento magnético destes compostos. A inclinação inicial da variação do momento em função

da concentração de impurezas (limite diluído) permite caracterizá-las como fortes impurezas perturbativas. Em ambos os casos a inclinação é negativa sendo maior para V do que para Cr. É sabido que para ligas à base de Fe (limite diluído) fortes perturbações podem induzir momentos antiparalelos à magnetização da matriz (Campbell e Gomes, 1967). Estas considerações foram extendidas mais recentemente para todo o intervalo de concentração em  $Fe_{1-x}Cr_x$  (Miwa, 1979; e Hasegawa, 1981). Portanto, não seria surpreendente que nos intermetálicos os momentos do V e Cr fossem antiparalelos à magnetização da matriz e que isto fosse devido as diferenças relativas dos centros de banda  $\epsilon_V - \epsilon_{Fe}$  e  $\epsilon_{Cr} - \epsilon_{Fe}$  respectivamente.

Passemos então aos compostos  $(T_{1-x}^{I'} T_x^{II'})Fe_2$ . Exemplos destes são  $(Zr_{1-x} T_x^{II'})Fe_2$  onde  $T^{II'}$  é Hf, Nb ou Mo. A série  $(Zr_{1-x} Hf_x)Fe_2$  por nós estudada experimentalmente (ver capítulo IV) pode ter o andamento do seu parâmetro entendido dentro do modelo, ou seja, como a diferença entre as ocupações  $T^{I'}$  e Fe aumenta (ver resultados do capítulo V) quando vai-se do  $ZrFe_2$  para o  $HfFe_2$  o parâmetro de rede diminui (ver figura II.6). Os compostos com Nb e Mo aumentam o número de elétrons ao longo da série. Como discutido, estes elétrons extras devidos aos átomos  $T^{I'}$  vão preferencialmente para a banda do Fe, e de novo, como se espera diminuem os parâmetros de acordo com a experiência. Também nestes sistemas ocorre uma transição C15  $\rightarrow$  C14 para  $x \approx 0.4$  (Nb) e  $x \approx 0.2$  (Mo). No entanto estas instabilidades devem ter causas diversas das instabilidades análogas discutidas em II.4.1, dado que as diferenças em energia dos centros de bandas  $\epsilon_i^{4d}$  ( $i = Zr$  e Nb ou Mo) são menores, uma vez que são elementos próximos. Então é ra

zoável atribuir as instabilidades a efeitos de preenchimento da banda local 3d do Fe. Esta hipótese fica reforçada pelo desaparecimento do momento (que necessariamente reflete o que ocorre com os estados 3d) para concentrações próximas nas quais ocorrem as instabilidades estruturais.

## II.5 - Comentários Finais

Um primeiro comentário refere-se aos compostos  $Zr(Fe,Si)_2$  e  $Hf(Fe,Si)_2$  descritos experimentalmente no capítulo IV e já mencionados no parágrafo II.2. É conhecido que o Si estabiliza a fase C15 do composto  $HfFe_2$  que apresenta coexistência de fases. (Livi, 1977). Também sabe-se que a adição de Si em  $Zr(Fe_{1-x}Si_x)_2$  transforma a estrutura C15 para C14 quando  $x \approx 0.50$  (Gupta, 1980). No modelo que acabamos de descrever, estas instabilidades poderiam ser entendidas do seguinte modo: se o Si for considerado como um sítio excludente para elétrons de caráter d o aumento da concentração aumenta o número de sítios proibidos diminuindo o número de "caminhos" permitidos. Esta diminuição de "caminhos" traduz-se por uma redução da largura da banda e a esta redução deve-se associar a origem da instabilidade. A não ocorrência de mais de uma fase em  $ZrFe_2$  contrariamente ao isoeletrônico  $HfFe_2$ , e a estabilização deste em C15 para pequenas concentrações de Si talvez deva ser atribuída a um delicado balanço entre efeitos de período (posição relativa dos centros  $\epsilon_{Zr}^{4d}$  e  $\epsilon_{Hf}^{5d}$ ) e aos efeitos de larguras de bandas introduzidas por silício.

Além dos trabalhos de Haydock, Johannes e Heine men-

cionados em II.2, gostaríamos de mencionar outros dois de modo a sugerir um modelo para estudar-se as instabilidades com maior rigor. Inicialmente considera-se o trabalho de Demangeat et al., 1977. Os autores investigaram a estabilização da fase  $\gamma$  do Fe (limite diluído) por impurezas e concluíram que impurezas atrativas e repulsivas produzem comportamentos diversos. Por outro lado Gathak et al, 1978 fizeram cálculos para investigar distorções tetragonais em compostos do tipo  $\text{LaAg}_{1-x}\text{In}_x$ . Seus cálculos incluem forças elásticas e a relação entre estas e as bandas eletrônicas. A partir disto é escrita a energia livre do sistema e pode-se discutir as estabilidades em distorções da rede. A abordagem que gostaríamos de sugerir seria a combinação destas três investigações, qual seja, introduzir a desordem de ligação usando uma aproximação do tipo CPA e incluir os acoplamentos elásticos em um hamiltoniano efetivo. Como as fases de Laves podem passar de uma de suas estruturas a outras por deslocamentos de planos de átomos deveríamos minimizar a energia livre do hamiltoniano efetivo com relação a estas deslocações para obtermos critérios referentes a estabilidade de fases.

Para sintetizar, gostaríamos de mencionar que a proposta simples aqui apresentada capacita-nos a compreender qualitativamente as tendências observadas experimentalmente no comportamento do parâmetro de rede e de algumas propriedades magnéticas associadas. O modelo é baseado em densidades locais  $d$ , transferência de cargas  $d$  e o comportamento do parâmetro é associado a atração coulombiana entre diferenças de cargas  $d$  nos sítios A e B, sendo que esta atração é blindada por elétrons  $s_p$  que devem assegurar as neutralidades locais de carga. O papel

dos elétrons  $sp$  e das hibridizações  $sd$  (Pettifor, 1977) é fenomenologicamente incluído na constante dielétrica.

É interessante lembrar que mesmo quando ocorrem mudanças estruturais o sentido de variação do parâmetro de rede é o mesmo. A visualização disto, para alguns exemplos, é dada na figura II.6. Nela os círculos referem-se a parâmetros de fases cúbicas, enquanto os quadrados são parâmetros efetivos obtidos a partir das estruturas hexagonais (Amaral, Livi e Gomes, 1982(a)).

Finalmente deve-se enfatizar que os mecanismos de instabilidades estruturais sugeridos podem ser descritos em termos das mesmas grandezas adotadas para descrição dos andamentos dos parâmetros de rede.

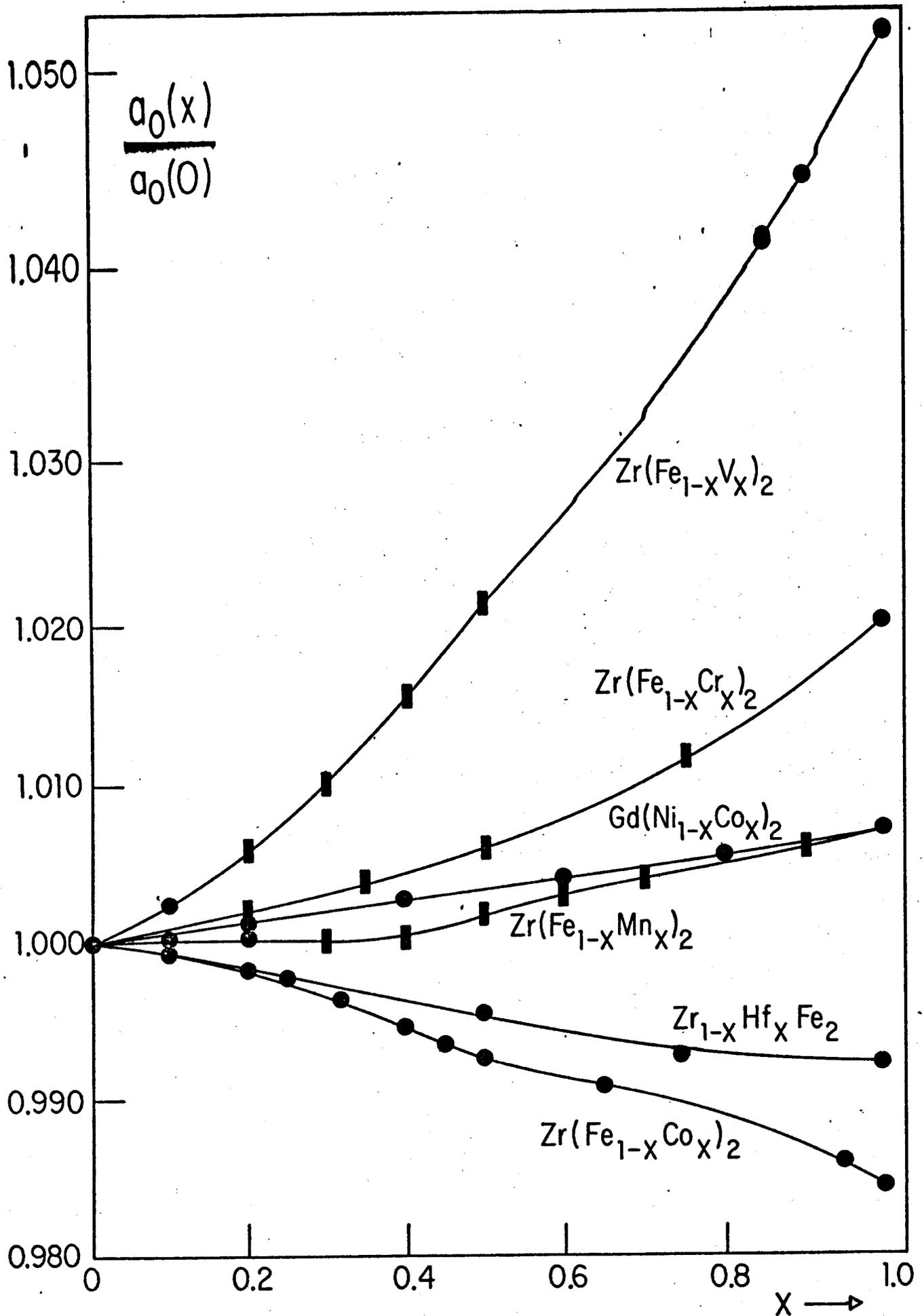


Figura II.6 - Alguns exemplos de andamento do parâmetro de rede em função da concentração.

### III - INTERAÇÕES HIPERFINAS

#### III.1.1- Resumo sobre Interações Hiperfinas

Interações hiperfinas nucleares são aquelas interações entre os momentos eletromagnéticos de um núcleo e os campos eletromagnéticos atuantes no sítio nuclear. Estes campos advêm da própria coroa eletrônica associada a este núcleo, dos outros átomos presentes que o circunvizinham, ou ainda de campos gerados externamente.

Quando os momentos nucleares são grandezas bem determinadas, eles são úteis no estudo do que ocorre fora dos núcleos.

Esta importante perspectiva de observação de fenômenos físicos através da análise das radiações provenientes de estados nucleares bem caracterizados e de suas interações apresenta as seguintes principais limitações:

i) largura finita dos estados.

ii) as frequências de interação ( $\omega$ ) devem ser maiores que  $1/\tau_n$  ( $\tau_n$ -tempo de vida do estado) de modo a alterar este estado e torná-lo passível de ser medido.

iii) a produção de estados excitados e seus decaimentos podem levar a perturbações que mascarem os efeitos que se desejam observar.

Uma vez superadas estas limitações, as interações hiperfinas são de extrema utilidade no estudo dos fenômenos que ocorrem nos sólidos, em particular na investigação de propriedades magnéticas e correlatas em ligas e compostos metálicos. Como será descrito adiante, os campos efetivos que atuam nos núcleos têm várias origens e em casos de metais de transição devem refletir fortemente os detalhes da estrutura eletrônica e a interação entre íons vizinhos via uma boa variedade de mecanismos de acoplamento.

As informações extraídas através das medidas de radiações  $\gamma$  podem ser basicamente separadas em dois modos: O primeiro consiste em preparar "ensembles" orientados e observar-se as intensidades de radiação como função do tempo (frequência) e do espaço (distribuição angular). Por outro lado pode-se analisar as energias das radiações.

Este último modo é o da investigação por espectroscopia Mössbauer, e pode ser praticado nos casos em que ocorre a absorção ressonante sem recuo. O primeiro modo - entre outras técnicas - pode ser observado por Correlação Angular Perturbada.

A razão de ser deste capítulo e a sua restrição as essas duas técnicas, é que foram elas as utilizadas neste trabalho no que se refere a obtenção de medidas hiperfinas. Neste parágrafo fazemos uma descrição das interações propriamente ditas, para em III.2 resumir muito brevemente os princípios físicos em que essas técnicas estão baseadas. Finalmente em III.3 são tecidos outros comentários e comparações. Aspectos de medidas e de análises de dados serão descritos no próximo capítulo, onde abordaremos os procedimentos experimentais.

### III.1.2 - Interação Monopolar Elétrica (Deslocamento Isomérico)

Para um dado estado nuclear, a interação de monopolo elétrico é a interação eletrostática coulombiana entre a carga nuclear associada a um volume nuclear finito e as densidades eletrônicas que penetram no núcleo. Esta interação desloca o nível de energia nuclear correspondente a este estado, em relação ao nível de energia para o núcleo puntiforme. Este deslocamento depende do estado de energia em que se encontra o núcleo e em geral é devido a interação com elétrons de caráter s. Na energia que descreve a transição, o termo de deslocamento isomérico pode ser descrito (Wertheim, 1964):

$$\Delta_{IS} = \frac{4\pi}{5} Ze^2 \left[ |\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_e^2 \right] R^2 \left( \frac{\Delta R}{R} \right) \quad (\text{III.1})$$

onde

$|\psi(0)|_a^2$  e  $|\psi(0)|_e^2$  são as amplitudes das funções de onda nos núcleos do absorvente (a) e do emissor (e), respectivamente.

$\Delta R$  é a diferença entre os raios nucleares nos estados excitados e fundamental.

### III.1.3 - Interações Magnéticas

Um núcleo com spin  $\vec{I}$  possui um momento dipolar  $\vec{\mu} = g_N \mu_N \vec{I}$

onde  $g_N$  e  $\mu_N$  são o fator giromagnético e o magneton nuclear, respectivamente.

A energia de interação deste núcleo com um campo magnético extra núcleo (H) é escrita como:

$$\mathcal{H}_M = -g_N \mu_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (\text{III.2})$$

Como já mencionado na introdução deste capítulo, além de um eventual campo externo, H tem diversas contribuições que em última instância devem refletir os mecanismos de interações entre os momentos associados a distribuição eletrônica em torno do núcleo.

Na literatura - conforme mencionamos no capítulo II - existe uma atual e intensa discussão entre modelos que adotam os conceitos de momentos localizados por um lado ou itinerantes por outro. A consequência disto é que existem muitas e variadas formas de como separar em contribuições bem identificadas as diversas componentes de H. Em vários casos as expressões sugeridas apresentam contradições ou não permitem uma comparação simples e direta quando confrontadas.

Entre as várias tentativas - mencionadas na literatura atual - de descrever-se o campo hiperfino, poderíamos dividi-las em 2 grandes grupos. O primeiro seria o que poder-se-ia chamar modelos fenomenológicos (Taylor, 1971; Buschow, 1977; Van der Woude e Sawatsky, 1974; e Stearns, 1976). Por isto entende-se as expressões que dividem as contribuições como: de caroço; de elétrons de condução; de elétrons localizados; dipolar, etc. sem no entanto precisarem a descrição exata de cada termo.

Em um segundo grupo, teríamos justamente as formulações mais a nível de primeiros princípios desenvolvidos nos últimos 30 anos. Inicialmente, deve-se citar o trabalho pioneiro de Daniel e Friedel (1963) que descreve o campo de um sítio não magnético em matriz magnética como sendo devido a uma polarização média efetiva dos elétrons de condução, calculada a partir de um potencial quadrado dependente de spin. A partir das hipóteses de Friedel vários outros foram desenvolvidos (Caroli e Blandin, 1966; Campbell e Blandin, 1975; Tropper, 1978). Atualmente poderíamos entender por modelos deste grupo aqueles que descrevem o campo hiperfino em termos da estrutura eletrônica local associada a um dado átomo. Por sua vez a estrutura eletrônica é calculada resolvendo-se uma equação de Schrödinger que considera as simetrias para cada caso (Kanamori, 1981).

#### III.1.4 - Interações Quadrupolares

A interação quadrupolar elétrica é aquela entre a carga nuclear não esférica - portanto dependente de orientação - e o gradiente de campo elétrico originário das cargas que circunvizinham o núcleo. A energia de interação, no sistema de eixos principais, pode ser escrita como (Slichter, 1963):

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left| V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + (V_{xx} - V_{yy})(I_x^2 - I_y^2) \right| \quad (\text{III.3})$$

Definindo-se um parâmetro de assimetria  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$

tal que  $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$  a expressão acima pode ser reescrita como:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e_Q V_{zz}}{4I(2I-1)} \left| (3I_z^2 - I^2) + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right| \quad (\text{III.4})$$

onde

$Q$  é o momento quadrupolar elétrico.

$V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  e  $V_{zz}$  são as componentes do tensor gradiente de campo elétrico.

$I_x$ ,  $I_y$  e  $I_z$  são as componentes do operador spin nuclear.

### III.1.5 - Interações Combinadas

A sobreposição de interações magnéticas ( $\omega_M$ ) e quadrupolares ( $\omega_Q$ ) é usualmente para efeitos de estudo dividida em 3 grupos que refletem a relação de magnitudes destas interações, ou seja:

$\hbar\omega_M \gg \hbar\omega_Q$  - interação magnética com perturbação quadrupolar

$\hbar\omega_Q \gg \hbar\omega_M$  - interação quadrupolar com perturbação magnética

$\hbar\omega_M \approx \hbar\omega_Q$  - interação combinada propriamente dita

Na literatura são deduzidas expressões para casos particulares e a descrição das mesmas está fora do escopo deste trabalho. No entanto no parágrafo III.2.1 mencionaremos algumas referências destes casos.

### III.2 - Princípios Físicos das Técnicas

#### III.2.1 - Correlação Angular Perturbada (CAP)

A correlação angular existente entre duas radiações gama emitidas sucessivamente pode ser descrita da seguinte maneira. Seja um núcleo cujos esquema de desintegração está representado na figura III.1.  $I_e, m_e, I, m, I_f$  e  $m_f$  são respectivamente os spins e momentos dos níveis excitado ( $E_e$ ), intermediário ( $E_i$ ) e fundamental ( $E_f$ ) respectivamente.  $\tau_n$  e  $Q$  são o tempo de vida e o momento quadrupolar elétrico do nível intermediário. A cascata  $\gamma_1, \gamma_2$  pode ser observada medindo-se  $\gamma_1$  na direção  $\vec{k}_1$  e  $\gamma_2$  na direção  $\vec{k}_2$ . Como a probabilidade de emissão de um gama por um núcleo em uma dada direção depende em geral do ângulo entre esta e o eixo do spin nuclear, a detecção de  $\gamma_1$  em uma dada direção, seguida da detecção de  $\gamma_2$  equivale a fazer um alinhamento de spins no estado intermediário. Contando o número de coincidências (pares de radiações  $\gamma_1, \gamma_2$  provenientes de um mesmo núcleo) como função do ângulo em que são observadas, vemos que a distribuição é anisotrópica.

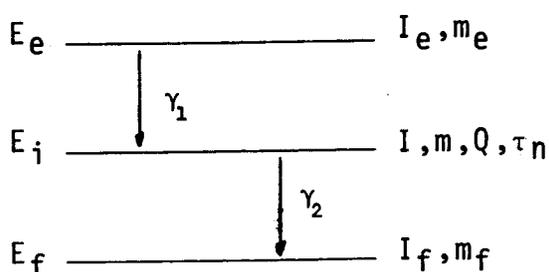


Figura III.1

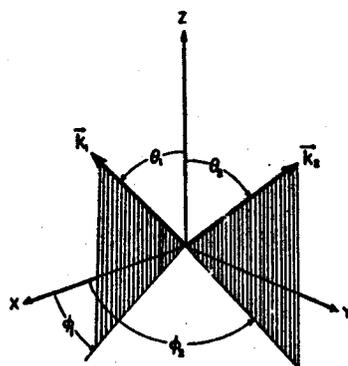


Figura III.2

A função que descreve este efeito pode ser escrita como (Frauenfelder, 1965):

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{k, k'} \sum_{N, N_2} A_k^{(1)} A_{k'}^{(2)} \frac{G_{kk'}^{N_1 N_2}(t)}{|(2k+1)(2k'+1)|^{1/2}} Y_k^{N_1}(\vec{k}_1) Y_{k'}^{N_2}(\vec{k}_2) \quad (\text{III.5})$$

onde

$A_k^{(1)}$  e  $A_{k'}^{(2)}$  são coeficientes dependentes de spin e das propriedades nucleares das radiações  $\gamma_1, \gamma_2$ . Uma tabela destes coeeficientes pode ser encontrada em Frauenfelder.

$Y_k^{N_1}$  e  $Y_{k'}^{N_2}$  são harmônicos esféricos dependentes dos ângulos  $(\theta_1, \phi_1)$  e  $(\theta_2, \phi_2)$  (ver figura III.2).

$G_{kk'}^{N_1 N_2}(t)$  é o fator de perturbação. Este fator, para os casos de nosso interesse contem toda a informação física relevante a ser obtida em experiências de CAP. No caso de uma amostra totalmente policristalina em presença de campos magnéticos internos o fator  $G(t)$  pode ser escrito como: (Mathias, 1965)

$$G_k(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_n \cos n \omega_L t \quad (\text{III.6})$$

onde

$\omega_L = -g_N H / \mu_N \hbar$  é a frequência de Larmor

Observa-se então uma sobreposição de frequências e no limite de fortes interações o fator  $G_k$  tende a  $\frac{1}{2k+1}$  e é indepente de spin.

Para o caso de interações quadrupolares o fator de perturbação pode ser expresso por (Frauenfelder, 1965):

$$G_{k,k'}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{N_1 N_2} \sigma_{N_1 N_2}(k,k',N_1,N_2) e^{-iW_{N_1 N_2} t/\hbar} \quad (\text{III.7})$$

onde  $\sigma_{N_1 N_2}$  é um fator que depende da evolução temporal do estado intermediário em cada caso e  $W_{N_1 N_2}$  são as frequências de interação correspondentes as energias quadrupolares descritas por (III.3).

No caso de interações combinadas, os fatores  $G(t)$ , para cada interação com diferentes perturbações, podem ser encontrados em Abragam, 1953 e Mathias, 1963, enquanto que a combinação propriamente dita pode ser estudada em Alder, 1963 e Frauenfelder, 1965.

### III.2.2 - Efeito Mössbauer

Em sólidos a radiação  $\gamma$  proveniente da transição entre dois estados nucleares, pode estar associada a uma parte do número total de núcleos, que apresenta o particular aspecto de manter inalterado o seu estado em relação ao anterior à emissão.

Esta quantidade de núcleos, denominada fração sem recuo ( $f$ ), pertence a átomos que por estarem ligados à rede não tem suas energias alteradas, pelo recuo nuclear predito na lei de conservação do momentum linear. Em termos de mecânica quântica, este processo sem recuo pode ser entendido como a emissão (absorção) de radiação desacompanhada da criação (destruição) de

modos quantizados (fonons) de vibração da rede, ou seja, um processo a zero fonons.

Esta fração ( $f$ ) é a grandeza fundamental no que se denomina efeito Mössbauer, mas detalhar as hipóteses e relações entre ela e as linhas de absorção de um espectro (Wertheim, 1964) está fora da intenção desta pequena revisão. Aqui vamos apenas ter poucas considerações.

A fração sem recuo ( $f$ ) pode ser expressa por (Goldanskii, 1968)

$$f = \sum_j |\langle n_i | e^{i\vec{k}_\gamma \cdot \vec{x}_n} | n_j \rangle|^2 g(\epsilon_f - \epsilon_i) \quad (\text{III.8})$$

onde

$|n\rangle$  representam os estados dos núcleos sem recuo.

$\vec{k}_\gamma$  é o vetor de onda da radiação associado a transição entre estados  $i$  e  $j$ .

$\vec{x}_n$  descreve as coordenadas relativas ao núcleo na rede.

Na aproximação harmônica podemos escrever (Fraudenhfer, 1971):

$$f = e^{-k_\gamma^2 \langle x^2 \rangle} \quad (\text{III.9})$$

onde  $\langle x^2 \rangle$  é a amplitude quadrática média de vibração (na direção de emissão) do núcleo emissor em torno da posição de equilíbrio na rede. Desta expressão conclui-se que a fração sem recuo depende da temperatura através da amplitude da vibração térmica, portanto  $f$  aumenta quando a temperatura diminui. Além disso  $f$  também aumenta com a diminuição da energia (proporcional a

$k_{\gamma}^2$ ). Na prática o limite superior da energia para termos uma fração sem recuo observável está em torno de 150 keV (Barnes, 1979).

Os níveis envolvidos nas transições nucleares (de átomos com ou sem recuo) são em geral degenerados e em estudos de estado sólido, como já foi dito, o maior interesse é justamente entender que fatores deslocam ou desdobram esses níveis, ou seja, as chamadas interações hiperfinas.

### III.3 - Comentários Finais

Os métodos experimentais associados a CAP e EM em relação aos métodos de ressonância nuclear ou a medidas magnéticas macroscópicas sobressaem-se quanto às seguintes características:

- a) em virtude de sua natureza microscópica, medidas de efeitos locais são menos atenuadas por efeitos volumétricos;
- b) pode-se obter informações a respeito da magnetização de um sítio, ou sua subrede, ao invés do momento médio de uma amostra. Estruturas magnéticas podem ser estudadas sem campos externos aplicados e efeitos de impurezas podem ser estudados localmente;
- c) em muitos casos a sensibilidade de medidas hiperfinas é muito superior na determinação de diversas fases de uma amostra em relação a outros métodos e em relação a espectroscopia de raios-X.

A espectroscopia Mössbauer é possível de ser realizada com isótopos cujos estados excitados tem tempo de vida entre

$10^{-10}$  s e  $10^{-5}$  s e energias até 150 keV, mas preferencialmente até 50 keV. A espectroscopia por CAP é factível com isótopos com tempo de vida de  $10^{-9}$  s a  $10^{-4}$  s, e energias até 900 keV.

A guisa de ilustração nas figuras III.3a e b - devidas a Matthias, 1973 - mostra-se a abundância relativa de isótopos (como função do número de massa e tempo de meia vida) que estão dentro das faixas acima mencionadas, e portanto são potencialmente isótopos para CAP ou EM.

A técnica de CAP apresenta as seguintes principais características:

- a) a principal dificuldade experimental são as técnicas de coincidência e resolução em tempo;
- b) os sinais dos campos hiperfinos magnéticos são em geral de mais fácil determinação, sem necessidade de campos externos muito intensos na maioria dos casos;
- c) outro fator que dificulta uma extensa praticabilidade do método é a necessidade de preparação de nova fonte radioativa a cada nova amostra;
- d) a estatística das medidas em CAP é usualmente ordens de grandeza menor que em EM, por exemplo, já que as intensidades das fontes a serem usadas devem ser pequenas. Isto para não produzir defeitos na rede, ou aumentar em demasia os tamanhos das amostras provocando com isto efeitos de auto-absorção ou falsa correlação (ver parágrafo IV.3.3);
- e) como a CAP não depende da emissão sem recuo, pode ser usada em situações onde a fração sem recuo torna-se muito pequena, como experiências em altas temperaturas.

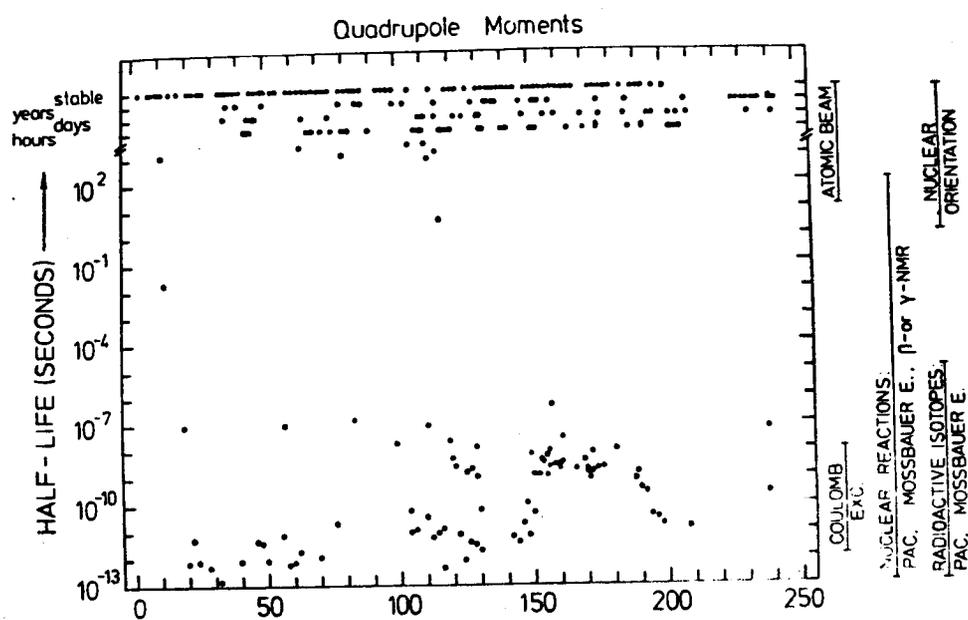
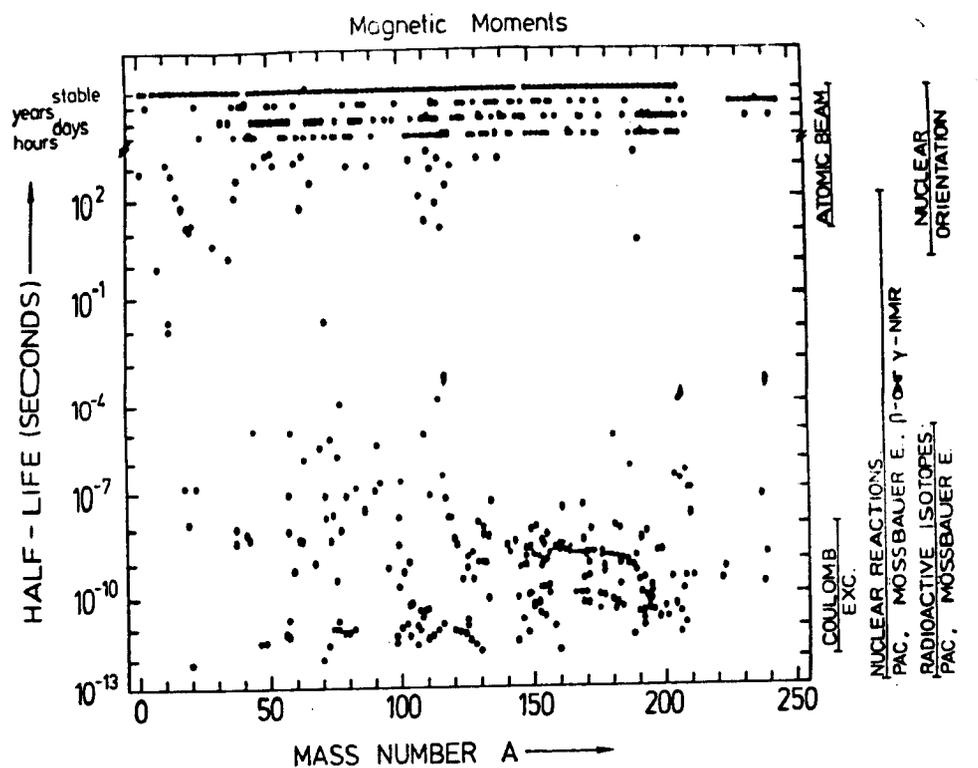


Figura III.3 - Abundância relativa de isótopos potencialmente próprios para CAP e EM.

Já em EM temos como principais considerações:

- a) a maior vantagem da técnica Mössbauer sobre as outras é medir de modo direto e preciso a interação monopolar elétrica;

- b) a precisão experimental da medida tem como principal limitação a calibração e a linearidade dos transdutores mecânicos;
- c) contrariamente à CAP, como as amostras não são radioativas em geral, e a facilidade de preparação as mesmas sem riscos de manipulação radioativa pode tornar-se um fator preponderante.

Ainda a guisa de comparar as potencialidades de ambas as técnicas apresentamos as tabelas III.1a e b, onde estão anotados os isótopos (EM,CAP) que vem sendo usados como átomos-prova em estudos de fenômenos característicos do estado sólido.



*Vamos andando ... Nada mais existe! ...*  
*Mário Quintana - A Rua dos Cataventos.*

#### IV. ESTUDO EXPERIMENTAL DAS SÉRIES $(\text{Zr,Hf})\text{Fe}_2$ , $\text{Zr}(\text{Fe,Si})_2$ e $\text{Hf}(\text{Fe,Si})_2$

Neste capítulo descrevemos o trabalho experimental realizado, sempre atendendo ao aspecto de detalhar os pontos mais relevantes em cada parágrafo.

Em IV.1 e IV.2 descreve-se a confecção e caracterização estrutural das amostras. O procedimento adotado para a fusão é uma tentativa de manter tão controlada quando possível a estequiometria, uma vez que para séries semelhantes pode-se mostrar uma pronunciada influência da mesma nas propriedades magnéticas (Wiesinger et al., 1982).

No parágrafo IV.3 mostram-se os resultados de CAP. Como já foi dito, vários trabalhos anteriores usaram esta técnica. Por isto, permitimo-nos neste parágrafo não descrever o equipamento de medidas, mas detalhar o tratamento de dados, e de modo especial enfatizar a investigação sobre efeitos de textura das amostras da série  $(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{Fe}_2$ .

Em IV.4 fazemos para a espectroscopia Mössbauer descrição análoga à feita para CAP em IV.3.

Em IV.5 discutimos os resultados e apresentamos algumas conclusões que são a base e motivação do próximo capítulo.

##### IV.1 - Preparação de Amostras

A obtenção de amostras de compostos intermetálicos, em geral apresenta dificuldades pelas altas temperaturas de fusão

(da ordem de  $1800^{\circ}\text{C}$ ) e reatividade com os materiais normalmente utilizados como cadinhos ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Além disso, deve-se atender os requisitos de homogeneidade e controle estequiométrico.

Em razão disto, o processo de preparação de amostras consistiu em:

- mistura dos metais com estequiometria inicial dentro de 0.02%, a partir de componentes em pó de pureza nominal 4N;
- prensagem para obtenção de pastilhas cilíndricas;
- pré-fusão em forno de indução sob atmosfera inerte de argônio para minimizar perdas por evaporação;
- fusão e refusões diversas em forno de arco, também sob atmosfera de argônio, para obter-se homogeneidade;
- moagem de partes das amostras para difratometria de raios-X e espectroscopia Mössbauer;
- encapsulamento a vácuo de pequenos cacos em tubos de vicor, para posterior irradiação no caso de amostras com Hf a serem medidas por CAP.

Na série  $(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{Fe}_2$  foram feitas amostras com  $x = 0, 0.01, 0.1; 0.25; 0.50$  e  $0.75$ . A amostra  $\text{HfFe}_2$  ( $x = 1.0$ ) utilizada nas medidas é a mesma amostra mencionada no trabalho de Livi (Livi, 1974).

As amostras das séries  $\text{Zr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  e  $\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  são as mesmas utilizadas em trabalhos anteriores do grupo e foram obtidas dentro dos critérios acima mencionados. Todas as amostras tinham massa da ordem de 1.5 g.

IV.2 - Difratometria de Raios-X

As análises de difratometria de raios-X foram feitas neste e em trabalhos anteriores do grupo (Livi, 1974; Livi, 1977; Oliveira, 1979) pelo método do p̄o. Basicamente o procedimento consiste em determinação da estrutura a partir do espectro difratométrico experimental. Os parâmetros de rede são obtidos por um cálculo de regressão linear ponderada a partir das posições das linhas do espectro.

Na figura IV.1 temos os resultados para a série  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$  a partir do qual obtêm-se a curva renormalizada mostrada na figura II.6.

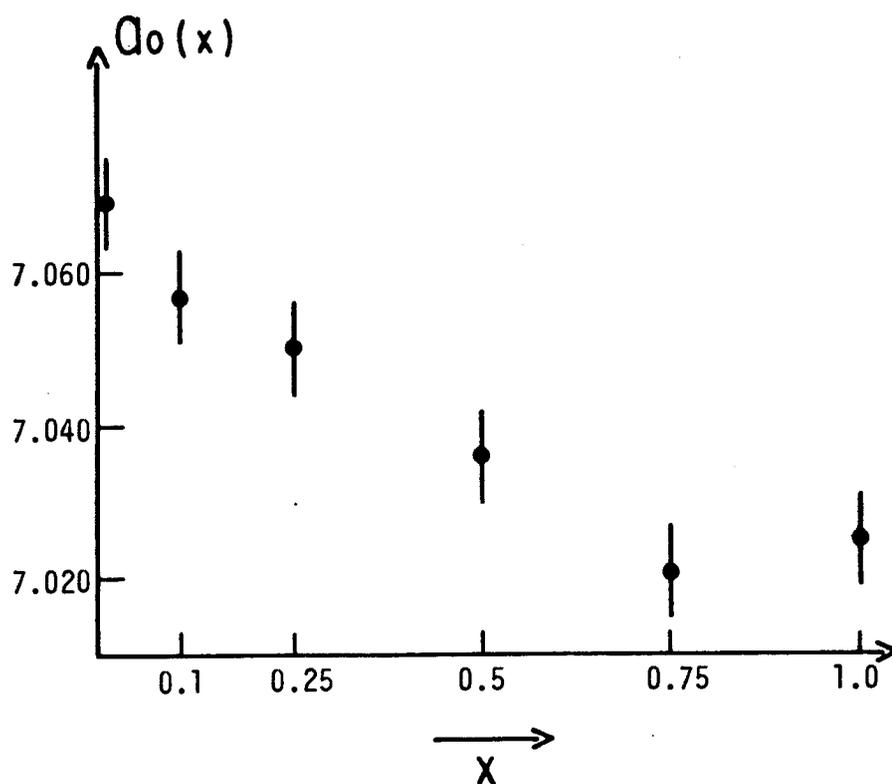


Figura IV.1 - Parâmetro de rede versus concentração para a série  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$ .

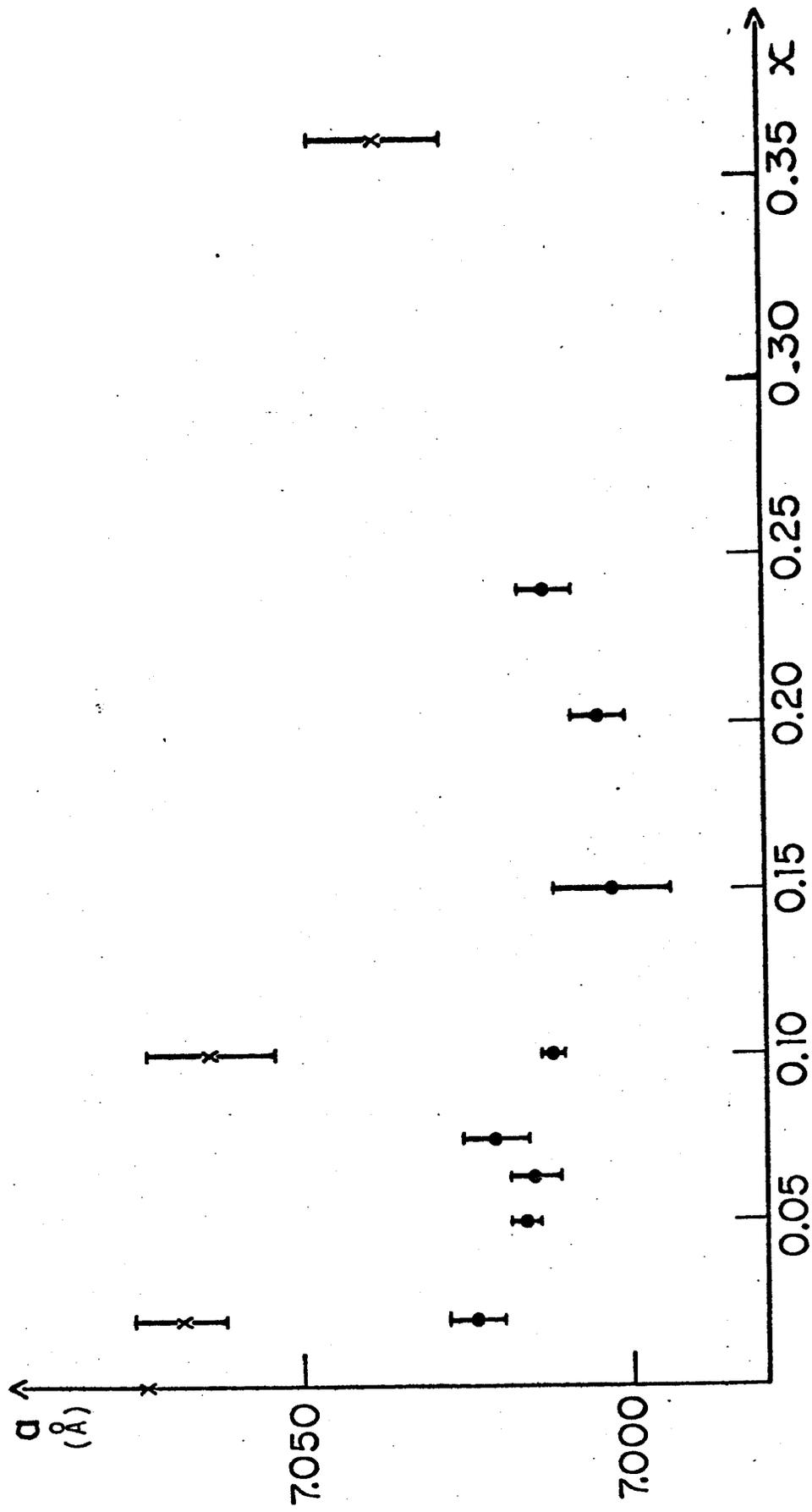


Figura IV.2 - Parâmetros de rede para as séries  $Zr(Fe_{1-x}Si_x)_2$  (x) e  $Hf(Fe_{1-x}Si_x)_2$  (•).

Na figura IV.2 mostram-se os resultados para as séries  $Zr(Fe_{1-x}Si_x)$  e  $Hf(Fe_{1-x}Si_x)_2$  obtidos no trabalho de Oliveira (Oliveira, 1979), também mencionados na discussão do capítulo II.

### IV.3 - Medidas de Correlação Angular Perturbada

#### IV.3.1 - Aspectos Experimentais

Nas medidas de CAP foi empregada a cascata 133-482 keV do  $^{181}Ta$ , proveniente do  $^{181}Hf$ . A figura IV.3 mostra um esquema deste decaimento com os parâmetros necessários para CAP, mencionados no parágrafo III.2.1.

As amostras tinham massa da ordem 70 mg e foram ativadas por bombardeamento de neutrons no reator do IPEN (São Paulo). A atividade das amostras quando saíram do reator era da ordem de 25  $\mu Ci$ . O arranjo experimental do espectrômetro de CAP utilizado foi o mesmo descrito em trabalho anterior (Amaral, 1977).

#### IV.3.2 - Tratamento de Dados e Resultados

A precisão com que se obtém os parâmetros das interações hiperfinas é função da estatística de contagens, dos modos de redução de dados, e do ajuste das expressões teóricas respectivamente. As nossas medidas de coincidências tinham, em geral, da ordem de 100 a 130 mil contagens no pico de  $90^\circ$ . A sistemática de medida e a redução de dados para obtenção das curvas experimentais de  $A_2G_2(t)$  também estão descritas em maiores detalhes

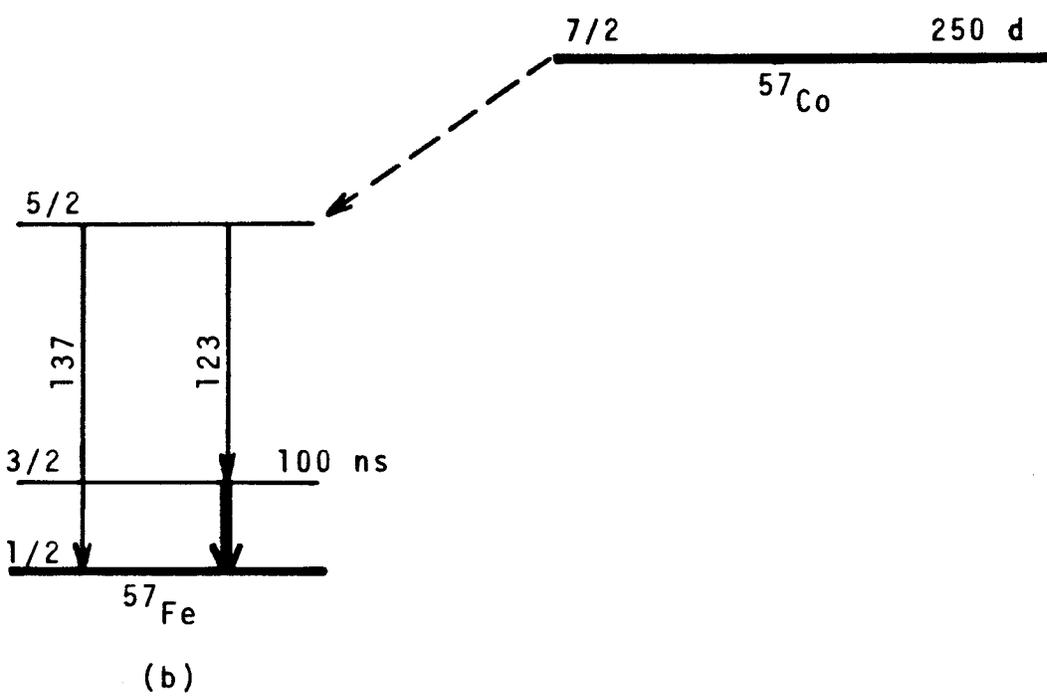
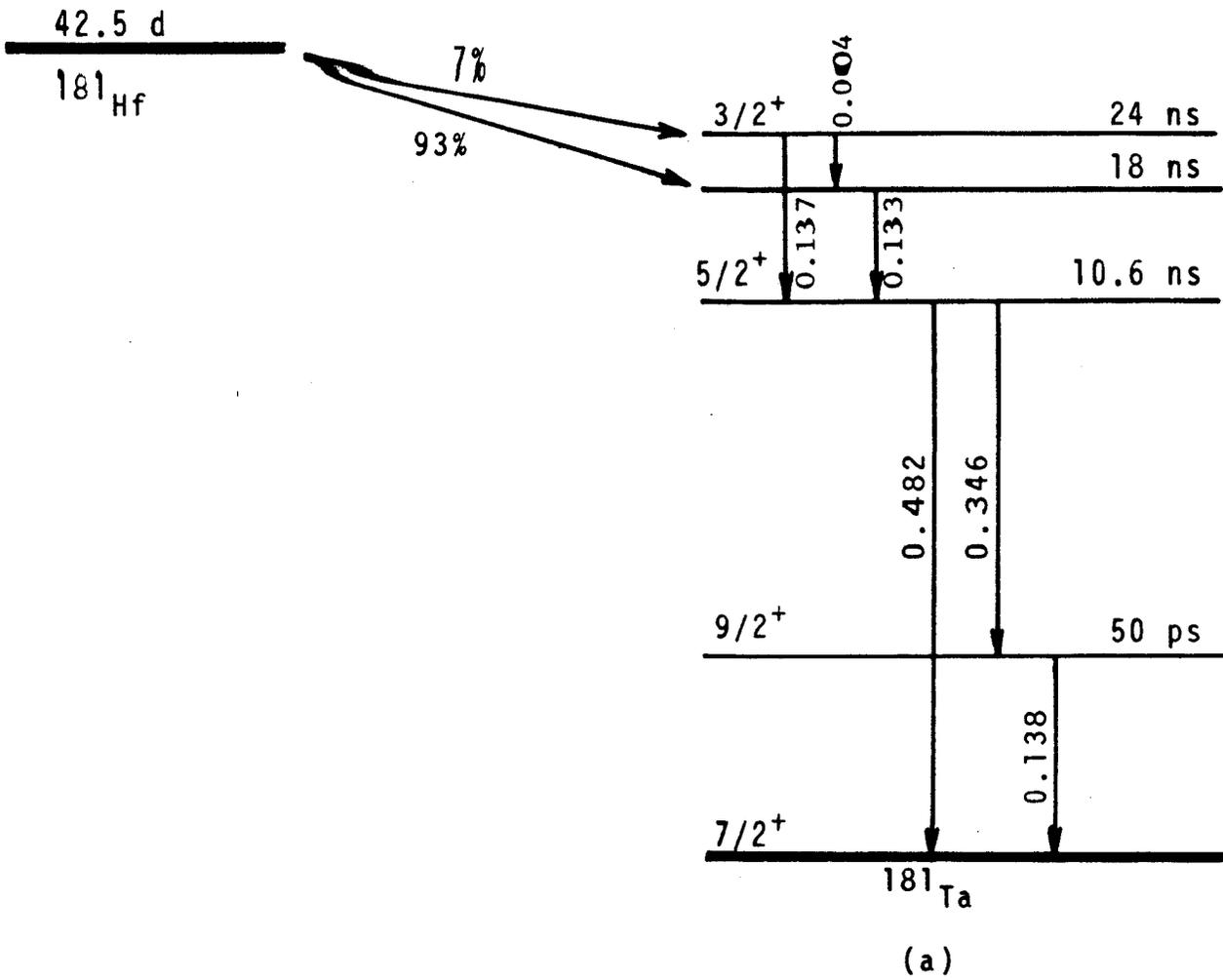


Figura IV.3 - Esquemas de decaimento do  $^{181}\text{Hf}$ (a) e do  $^{57}\text{Co}$ (b).

no trabalho anterior já mencionado.

Como já salientado anteriormente, as nossas séries de compostos são ferromagnéticas, e portanto os espectros de CAP devem ser característicos de interações magnéticas com perturbações quadrupolares elétricas.

No ajuste das funções aos espectros a principal dificuldade é o efeito da resolução finita em tempo para valores próximos de  $t = 0$ . O método empregado neste trabalho é basicamente aquele desenvolvido por Rogers e Vasquez (1975), e consiste em considerar a função resolução temporal como sendo:

$$R(t-t') = \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau_R^2}} e^{-\frac{(t-t')^2}{2\tau_R^2}} \quad (\text{IV.1})$$

onde  $\tau_R$  caracteriza a resolução temporal do equipamento (nas nossas medidas da ordem de 2.2 ns).

A perturbação de origem elétrica mencionada no parágrafo III.2.1 aparece como uma distribuição nas frequências das interações magnéticas. Nos ajustes foram tentadas distribuições de formas gaussianas e lorentzianas, com melhores resultados para a forma gaussiana escrita como:

$$P(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\omega^2\delta^2}} e^{-\frac{(\omega-\omega_{kn})^2}{2\delta^2\omega^2}} \quad (\text{IV.2})$$

Para valores moderados do parâmetro de distribuição ( $\delta$ ) das frequências de interações ( $\omega_{kn}$ ) a expressão do fator de perturbação da correlação  $G_k(t)$  dado pela equação III.5 pode ser escrito como (Livi et al., 1979):

$$G_k(t) = \sum_n \sigma_{kn} e^{-1/2(\omega_{kn} \delta t)^2} \cos(\omega_{kn} t)$$

Então o fator  $G_k(t)$  a ser ajustado como função nos espectros passa a ser,

$$G_k(t) = \frac{\int_0^{\infty} R(t-t') e^{-\lambda t'} G_k^o(t') dt'}{\int_0^{\infty} R(t-t') e^{-\lambda t'} dt'} \quad (\text{IV.3})$$

onde  $\lambda = 1/\tau_n$  ( $\tau_n$  - tempo de vida do estado intermediário).

A solução das integrais acima podem ser obtidas em termos da função erro e escrita em FORTRAN para uso como função de ajuste no programa geral (Vasquez, 1979), baseado no método dos mínimos quadrados que opera-se no computador HP2100.

Nas figuras IV.4 e IV.5 são mostrados os espectros obtidos para as amostras de composição  $x = 0.01$  e  $0.1$  medidos a temperatura ambiente. As curvas em linha sólida são os resultados de ajustes usando o procedimento acima descrito e as seguintes hipóteses: 2 diferentes sítios, ou seja, duas distintas frequências de interações magnéticas, e uma única distribuição para estes dois sítios. Outras tentativas com um maior número de frequências e diferentes distribuições foram feitas, sem melhores resultados. Os ajustes mostrados tem  $\chi^2$  da ordem de 1.5.

As figuras dos resultados para outras concentrações serão mostradas no item IV.3.3 adiante.

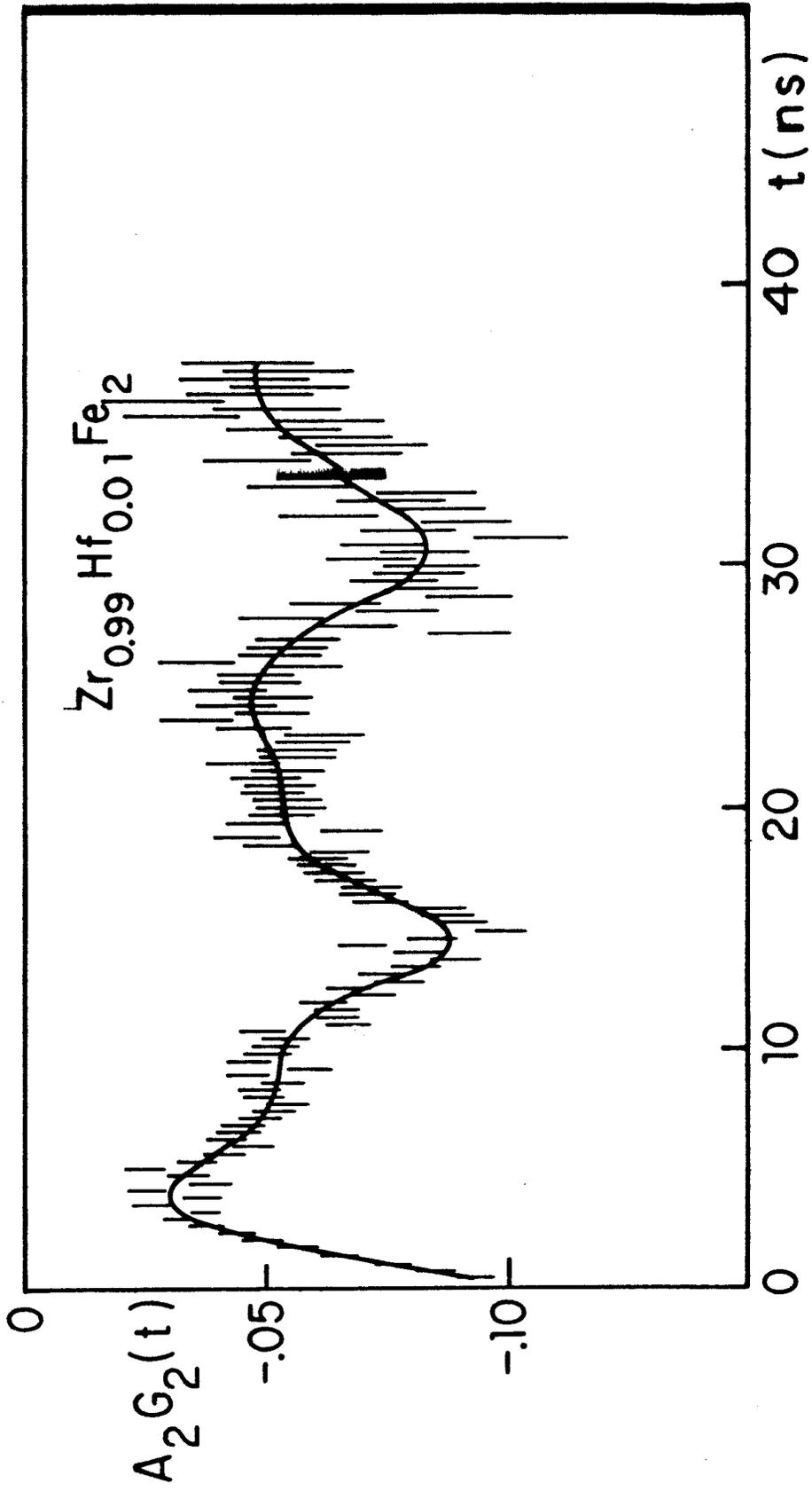


Figura IV.4 - Medida de CAP para  $x = 0.01$ .

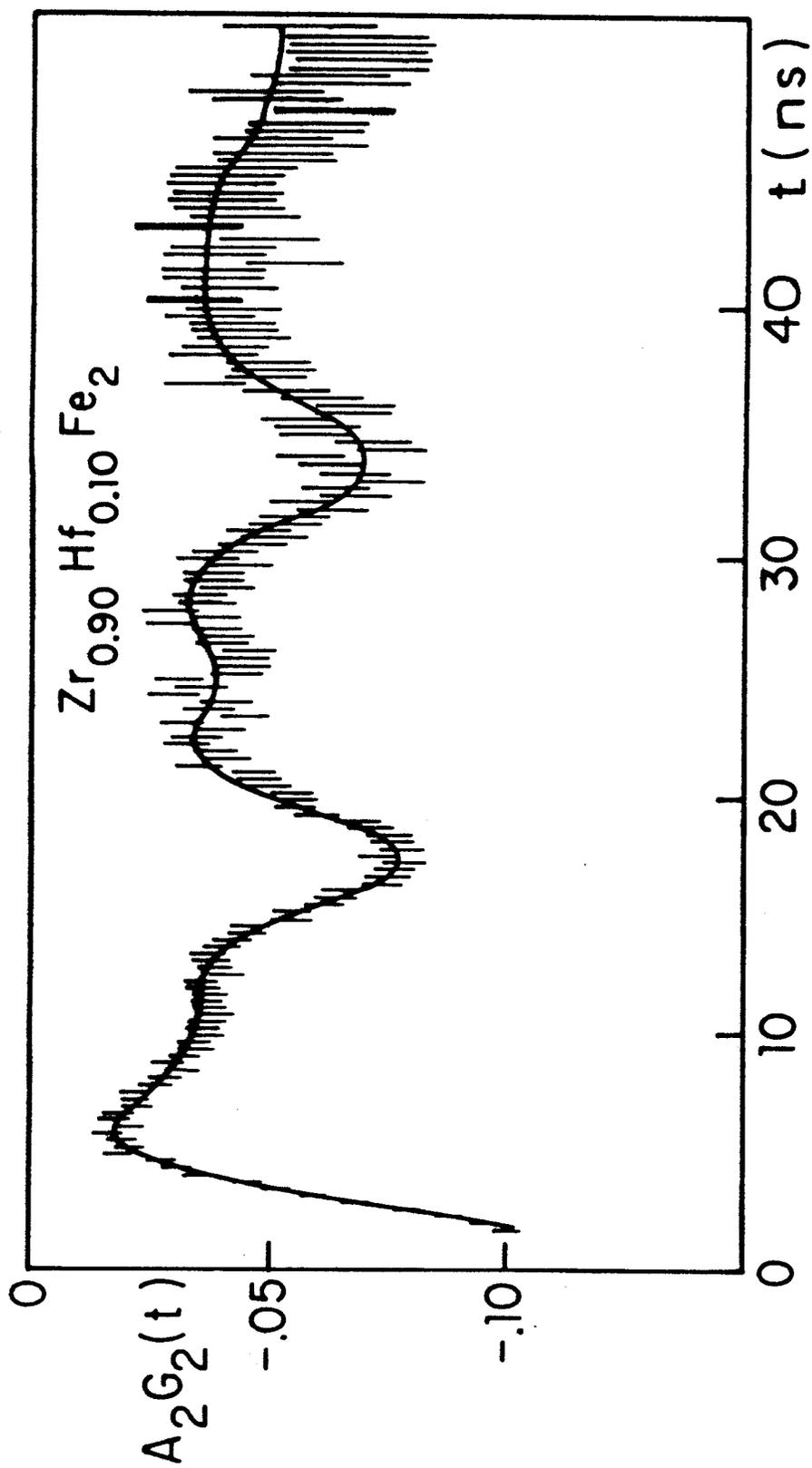


Figura IV.5 - Medida de CAP para  $x = 0.10$ .

Na figura IV.6 estão plotados os valores de campos magnéticos hiperfinos para os dois sítios ao longo da série. O limite  $x = 1.0$  não está assinalado porque o intermetálico  $\text{HfFe}_2$  tem uma componente de estrutura hexagonal (ver discussão do parágrafo II) e torna-se difícil o ajuste com igual procedimento adotado para as outras concentrações.

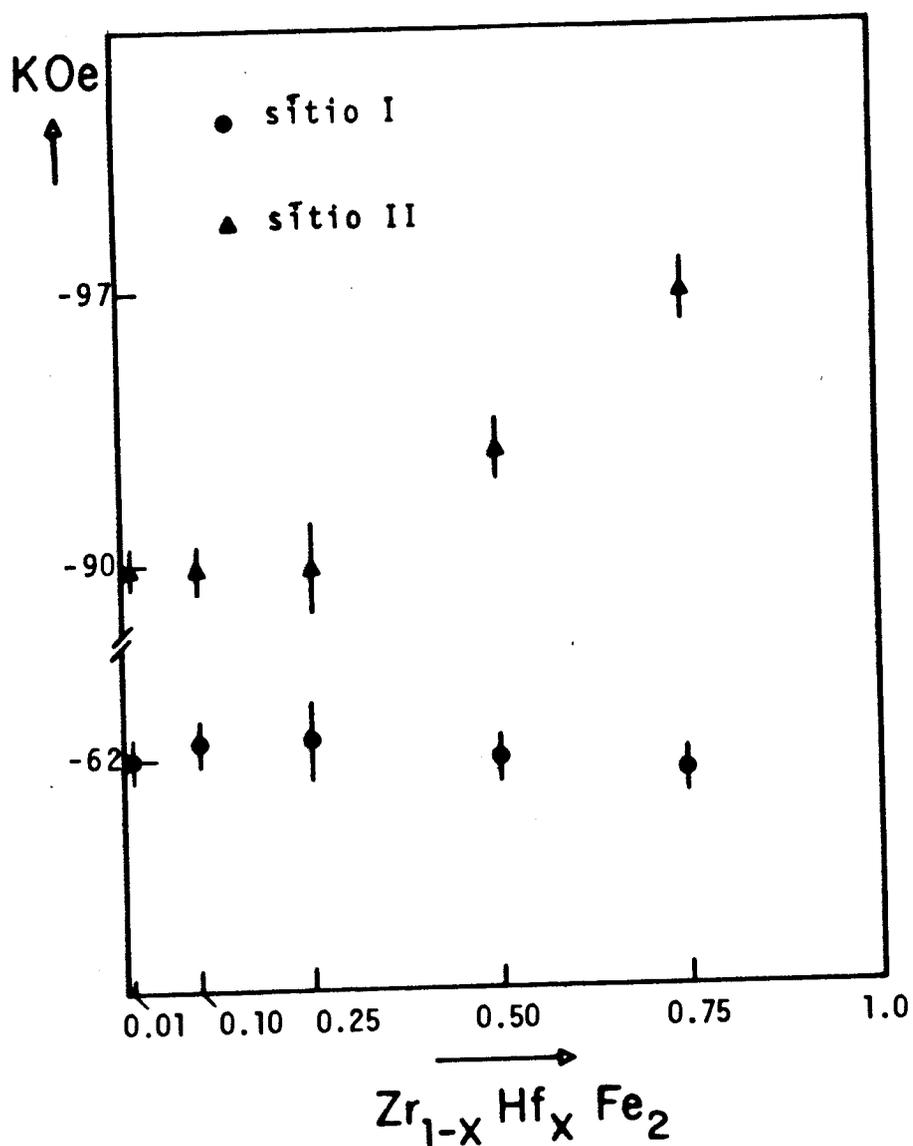


Figura IV.6 - Valores dos campos magnéticos hiperfinos em função da concentração  $x$ .

Os dois sítios que são vistos por CAP devem refletir a configuração de átomos de  $^{181}\text{Hf}$  com ou sem vizinhos Hf, e dos parâmetros  $\sigma_{kn}$  são deduzidas as suas populações relativas, graficadas na figura IV.7.

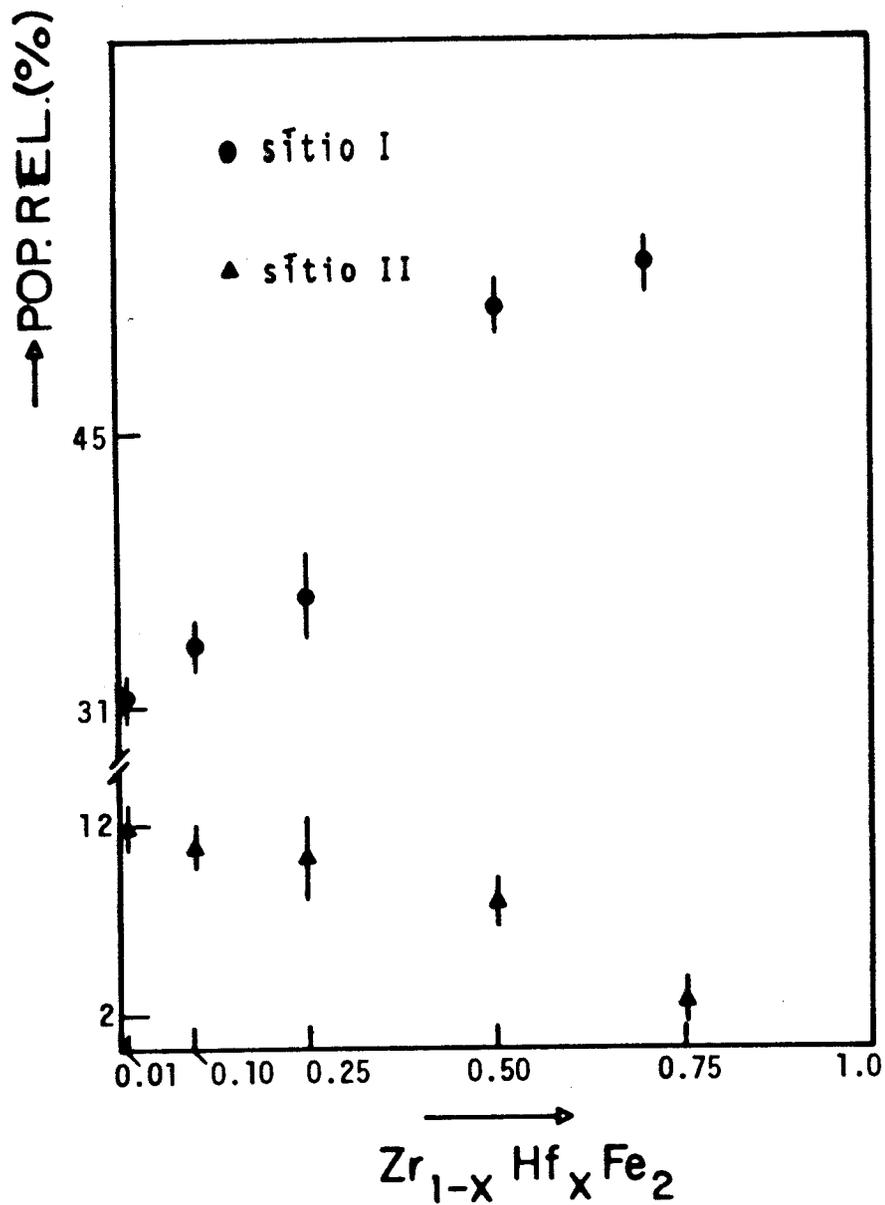


Figura IV.7 - Populações relativas dos sítios em função de X.

#### IV.3.3 - Efeitos de Textura Cristalográfica

Como enfatizado no capítulo anterior, as técnicas hi

perfinas contribuem de modo relevante na obtenção de informações sobre as propriedades da matéria condensada, e em particular como acabamos de descrever, as experiências de CAP podem determinar as magnitudes de populações de átomos que sentem uma dada interação. A interpretação dos resultados experimentais, nem sempre é simples, mas pode em princípio ser feita de modo não ambíguo em duas situações extremas: amostras mono e policristalinas. As amostras policristalinas são de mais fácil obtenção, porém caracterizar o grau de policristalinidade não é de todo trivial.

Em medidas de PAC é sempre desejável ter-se amostras menores evitando com isto efeitos de auto-absorção. Por outro lado, amostras de pequeno porte podem ter um reduzido número de microcristais, com a conseqüente perda do caráter de policristalinidade, cristalinidade, apresentando o que se denomina "efeito de textura cristalográfica" (Kaufmann, 1972). O problema torna-se particularmente delicado no caso das amostras de compostos intermetálicos preparados com o descrito em IV.1, onde solidificações em direções preferenciais, no processo de fusão em forno de arco, costumam ocorrer freqüentemente. A moagem, que seria a maneira de aumentar-se o grau de policristalinidade destas amostras, apresenta o grande inconveniente da manipulação radioativa de material finamente pulverizado. Outra maneira de ter-se policristalinidade seria "randomizar" uma amostra monocristalina através de processo de posicionamento aleatório no tempo.

As considerações acima mencionadas, coloca a questionar sobre a qualidade das amostras quanto ao seu aspecto de policristalinidade, e portanto quanto a plausibilidade dos ajus

tes de dados com hipóteses aplicáveis a situações policristalinas. Para tal precisamos introduzir um dispositivo randomizador. Dispositivos desta natureza, além das dificuldades de um sistema mecânico com 3 graus de liberdade, apresentam os inconvenientes de descentragem e falsa correlação nas medidas.

O sistema que adotamos é bastante simples e consiste em um colchão de ar semi esférico, que sustenta em giro uma pequena bola de isopor (figura IV.8). Esta contém em seu centro os mesmos grãos de amostra medidos no arranjo convencional mencionado em IV.3.2. O sistema permite ajuste em altura e, é fixado no centrador da mesa de correlação angular, com isto reduzindo erros de origem geométrica, como por exemplo desalinhamento das fotomultiplicadoras, etc. O giro aleatório da bola de isopor é assegurado por dois fatores: ranhuras irregulares marcadas na sua superfície e variações na pressão do ar comprimido que alimenta o colchão de ar.

Duas das amostras ( $x = 0.5$  e  $x = 0.75$ ) que tinham sido medidas no modo convencional, ou seja, com uma orientação espacial estática em relação ao arranjo geométrico da mesa de CAP, foram remedidas usando este "randomizador".

Na figura IV.9a estão plotados o espectro experimental para a concentração  $x = 0.5$  e o ajuste da equação (IV.3), feito de modo análogo ao adotado para as amostras com  $x=0.01$  e  $x=0.1$  descritos no item anterior. A figura IV.9b mostra não um ajuste, mas sim a título de exemplo, uma sobreposição do ajuste obtido em IV.9a aos dados experimentais da medida randomizada.

As figuras IV.9c e IV.9d mostram as medidas com e sem randomização para  $x = 0.75$ , e neste caso as linhas cheias são

ajustes independentes, que resultam em valores iguais para os parâmetros ajustados, dentro dos erros associados.

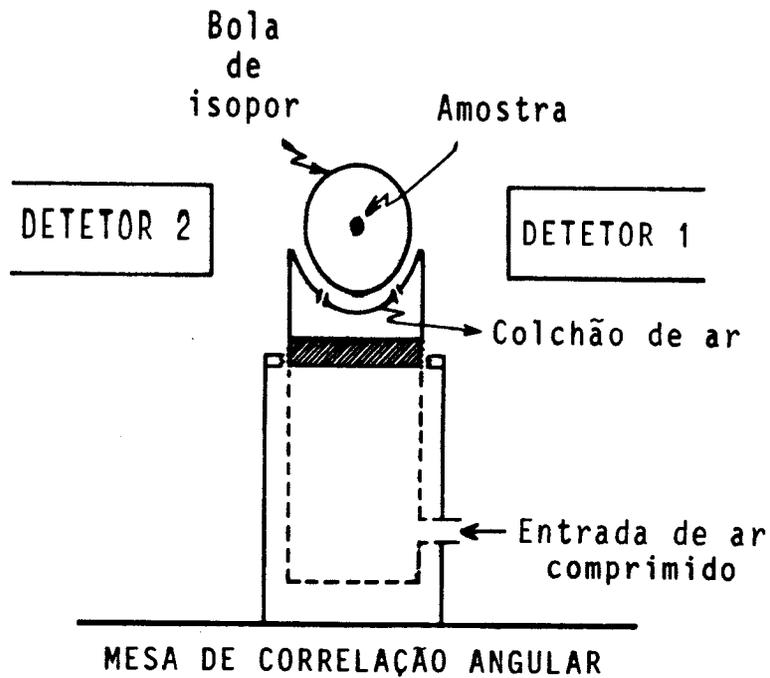


Figura IV.8 - Sistema randomizador para CAP.

Como foi dito, a tentativa de randomizar uma amostra introduz outros fatores que devem ser considerados, entre eles a falsa correlação.

Adotando-se as expressões de correção para as contagens em cada ângulo, que consideram vários fatores (entre eles a falsa correlação) deduzidos por White, 1963, e aplicando-as à geometria do nosso espectrometro na situação de medida mais desfavorável obtivemos que: a diferença introduzida entre a situação estática e a randômica (que produziria falsa correlação) é da ordem de 0.7% a  $A_2G_2(t)$ .

As conclusões deste estudo sobre efeitos de textura são basicamente duas: i) não ocorre efeito de textura nas nos-

sas amostras, e com isso fica estabelecido a validade das hipóteses feitas nos ajustes de resultados; ii) o dispositivo adotado é útil dado a sua simplicidade, e ao pequeno valor de falsa correlação que introduz.

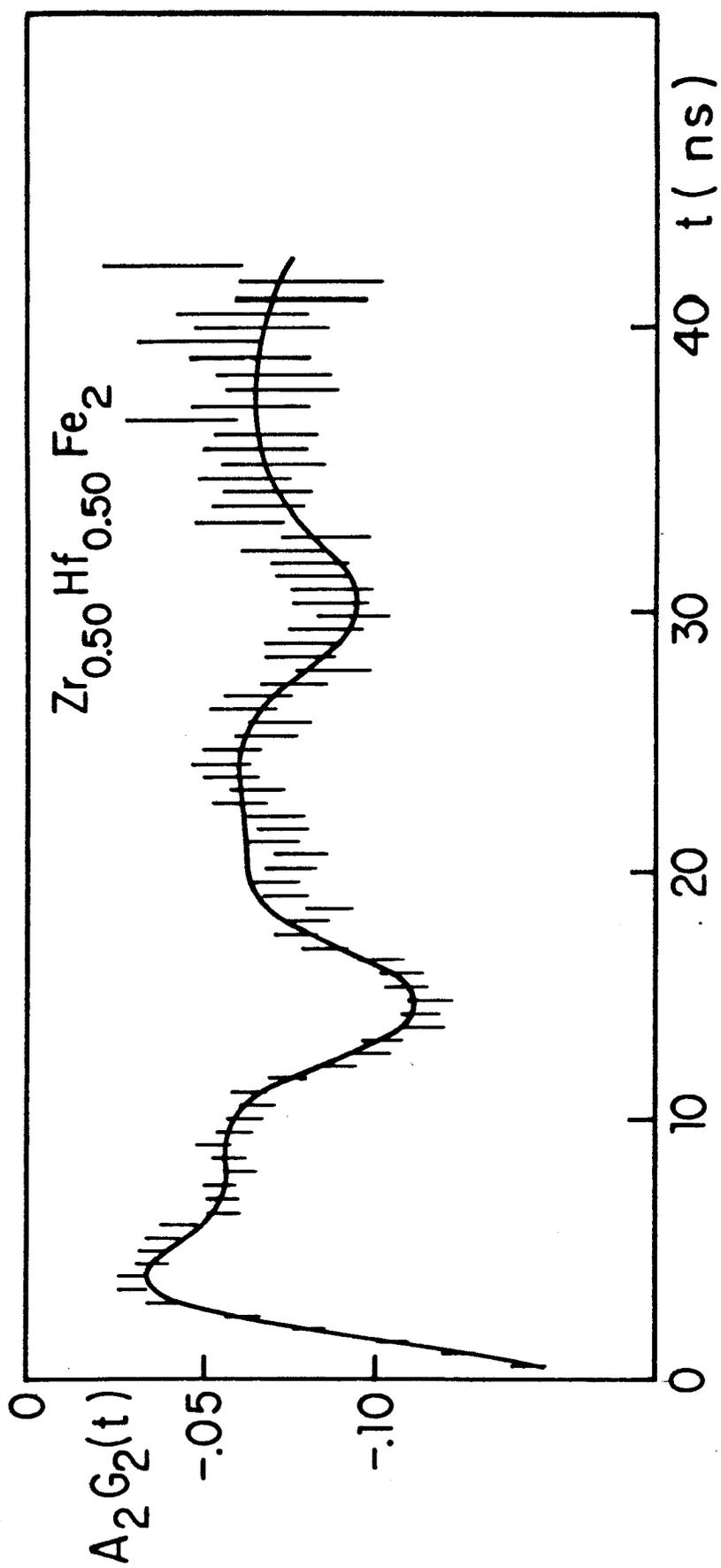


Figura IV.9a - Medida de CAP não randômica para  $x = 0.50$ .

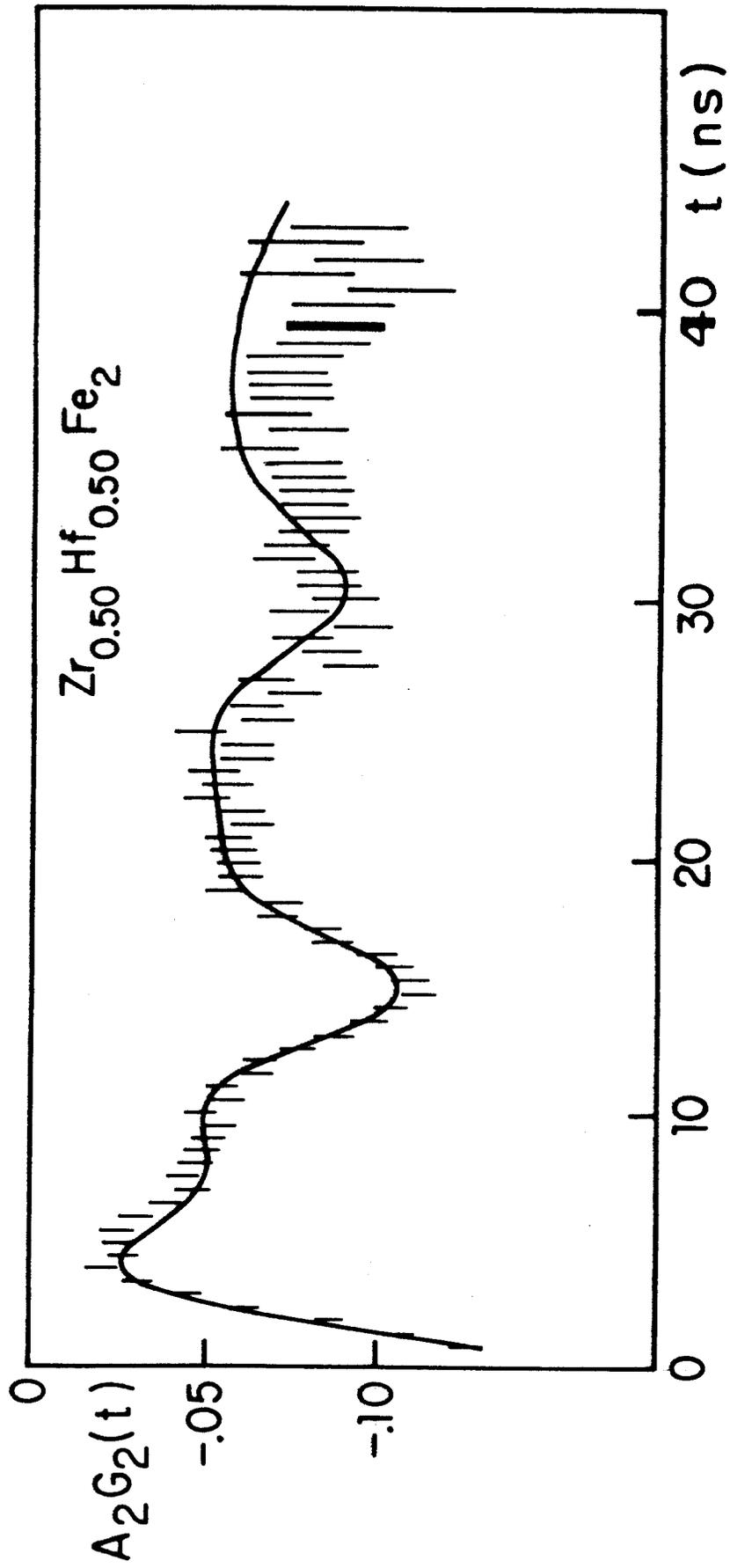


Figura IV.9b - Medida de CAP randômica para  $x = 0.50$ .

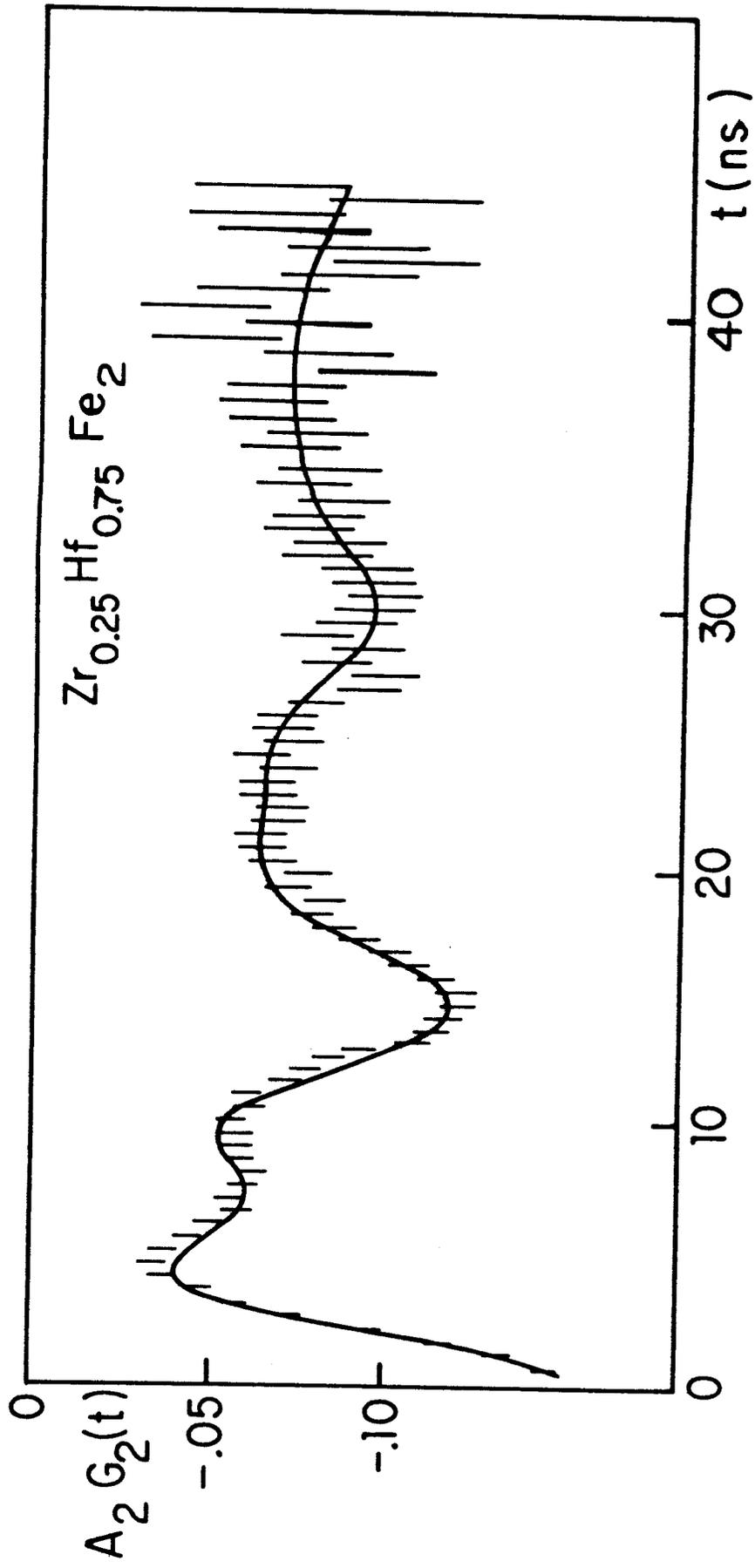


Figura IV.9c - Medida de CAP não randômica para  $x = 0.75$ .

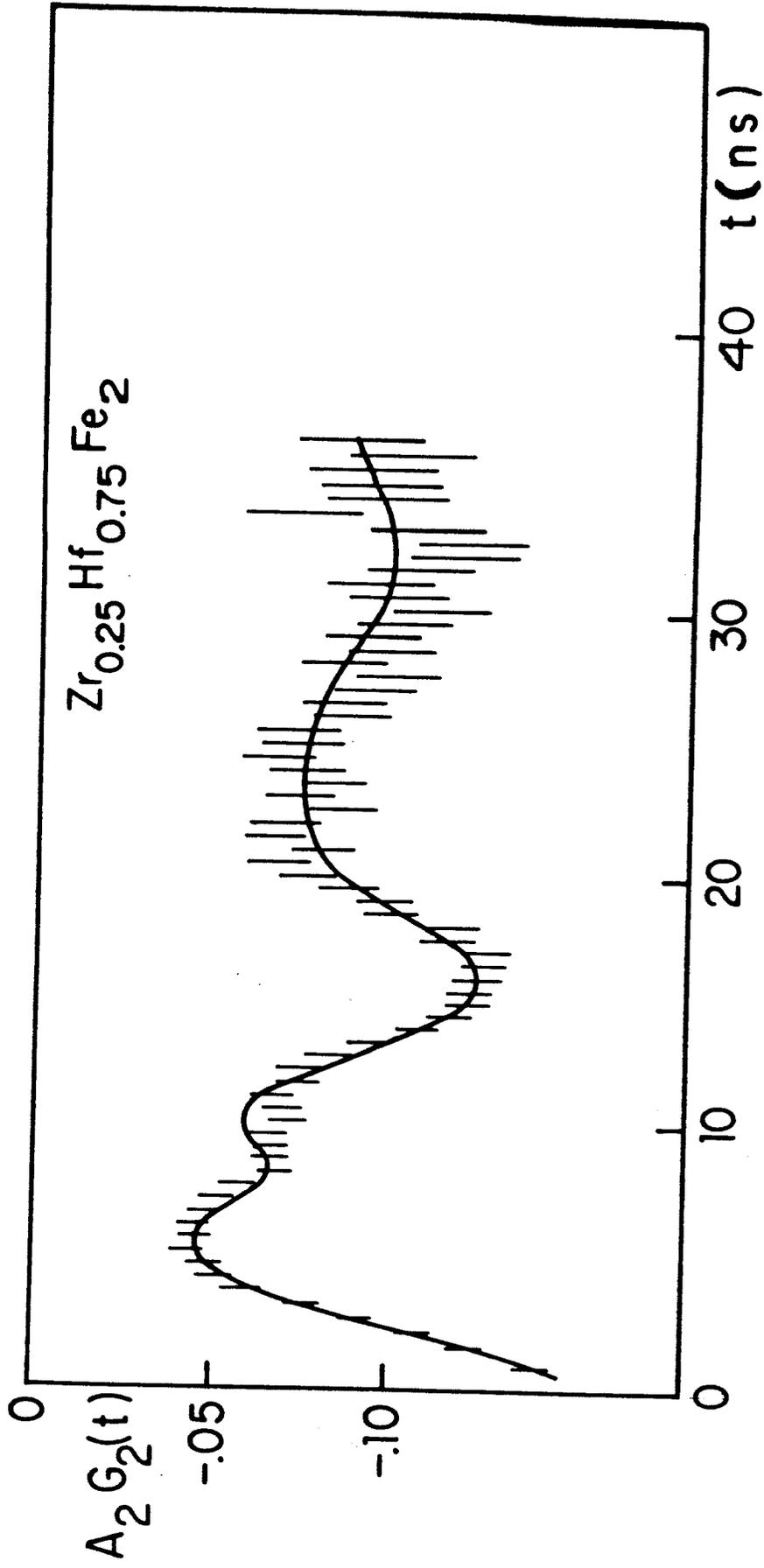


Figura IV.9d - Medida de CAP randômica para  $x = 0.75$ .

#### IV.4 - Medidas de Espectroscopia Mössbauer

##### IV.4.1 - Aspectos Experimentais

As medidas de EM foram feitas em um arranjo convencional do tipo transmissão com um espectrômetro de aceleração constante.

A espessura das amostras foi determinada de modo que tivéssemos  $13 \text{ mg Fe/cm}^2$  de material, valor que estudos anteriores (Schmidt, 1975) mostram ser a ideal para os nossos compostos.

Os resultados que apresentaremos a seguir referem-se todos a medidas de baixa temperatura que foram feitas em um criostato de Hélio líquido da marca Harwell. Neste tipo de criostato o absorvente fica totalmente imerso no He, o que assegura o valor constante da temperatura.

Para controle de linearidade e de estabilidade, foram feitas calibrações antes e depois da medida de cada amostra. O padrão de calibração usado foi uma lâmina de ferro metálico de espessura igual a  $0.0005''$ . As medidas sempre foram feitas cuidadosamente em um intervalo entre 0,5% e 95% da forma de onda triangular onde situa-se a zona de linearidade do espectrômetro.

A fonte radioativa utilizada foi  $^{57}\text{Co}$  (ver esquema de decaimento na figura IV.3b) em matriz de Rh de atividade nominal inicial de 50 mC.

## IV.4.2 - Tratamento de dados e resultados

O ajuste da expressão teórica aos espectros experimentais foi feita através do mesmo programa geral citado no parágrafo IV.3.2 usando para função de ajuste um hamiltoniano para as interações quadrupolar e magnética combinadas. Este hamiltoniano pode ser deduzido a partir das equações III.2 e III.4 e para a simetria cúbica deve ser escrito como (Wertheim, 1964):

$$\mathcal{H} = - \frac{\mu I_z H_{\text{eff}}}{I} + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[ \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1)(3I_z^2 - I(I+1)) - \frac{3}{2} \sin\theta (I_z I_x - I_x I_y) + \frac{3}{2} \sin^2\theta (I_x^2 - I_y^2) \right] \quad (\text{IV.4})$$

A diagonalização do mesmo é feita através da diagonalização de uma matriz (4 x 4) segundo o procedimento descrito por Ok e Mullen (1968). Uma vez diagonalizada, a expressão para passa a ser escrita em termos dos parâmetros hiperfinos, das intensidades e larguras de linhas e das orientações relativas entre a do eixo de fácil magnetização e o eixo principal do gradiente de campo elétrico (figura IV.10).

Para ilustrar a sistemática de ajuste considere-se inicialmente os compostos nos extremos de concentração,  $\text{ZrFe}_2$  e  $\text{HfFe}_2$ . Estes compostos apresentam eixo de fácil magnetização na direção  $\langle 111 \rangle$  (Wertheim et al, 1964 e Livi et al., 1976). O eixo principal do gradiente faz então dois ângulos possíveis com a direção de magnetização, respectivamente  $\theta = 70^\circ 32'$  (sítios I na figura IV.10) e  $\theta = 0^\circ$  (sítios II). Dos quatro átomos de Fe (sítios

tios B em C15) em cada tetraedro um ocupa a posição II, e três ocupam as posições equivalentes I, estabelecendo uma razão de intensidade 3:1 entre estes sítios.

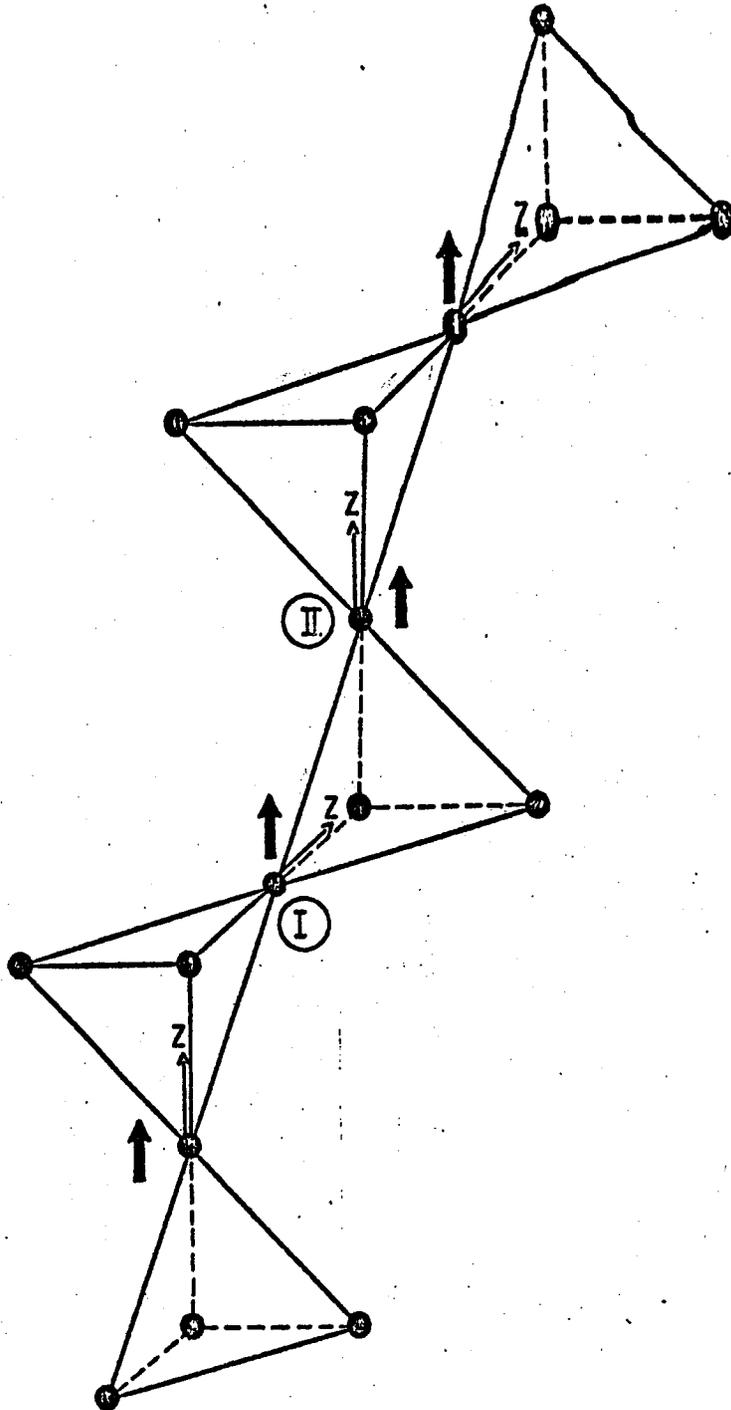


Figura IV.10 - Sub-rede dos átomos B na estrutura cúbica C15.

Ao longo da série  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$  procede-se da seguin

te forma. A razão 3:1 é mantida fixa para todo x. Não impõem-se restrições aos demais parâmetros, inclusive sobre as larguras de linhas. Em particular para os deslocamentos isoméricos foram feitas duas tentativas (Amaral, Livi e Gomes, 1982 (b)).

- a) apesar de variarem ao longo da série, é imposto um mesmo valor para ambos os sítios;
- b) nenhuma imposição é feita.

Os resultados dos ajustes dão as seguintes informações:

i) a possibilidade (b) mostra univocamente melhores ajustes que (a) com  $\chi^2$  (que é o parâmetro que define a qualidade do ajuste) passando tipicamente de 1.3 (em b) para 2.5 (em a);

ii) as larguras de linhas permanecem praticamente constantes ao longo da série, evidenciando com isto a inexistência de distribuição de campos;

iii) os resíduos, definidos como a diferença entre o ajuste e o espectro experimental não mostram em (b) qualquer estrutura, contrariamente ao que ocorre em (a) onde observa-se desvios sistemáticos do espectro medido;

iv) outras tentativas, variando inclusive os valores de  $\theta$ , foram feitas sempre com resultados menos satisfatórios.

Além da evidência que vem dos resultados dos ajustes, não deve-se esperar mudança na direção de magnetização pela seguinte razão. Ambos os compostos limites apresentam eixo fácil na direção  $\langle 111 \rangle$ . Como não ocorre a existência de momento magnético apreciável nos sítios de Zr ou Hf não deve-se esperar variação. Isto difere claramente dos compostos  $AFe_2$  com terras raras. Nestes, os sítios A podem ter considerável momento e a inte

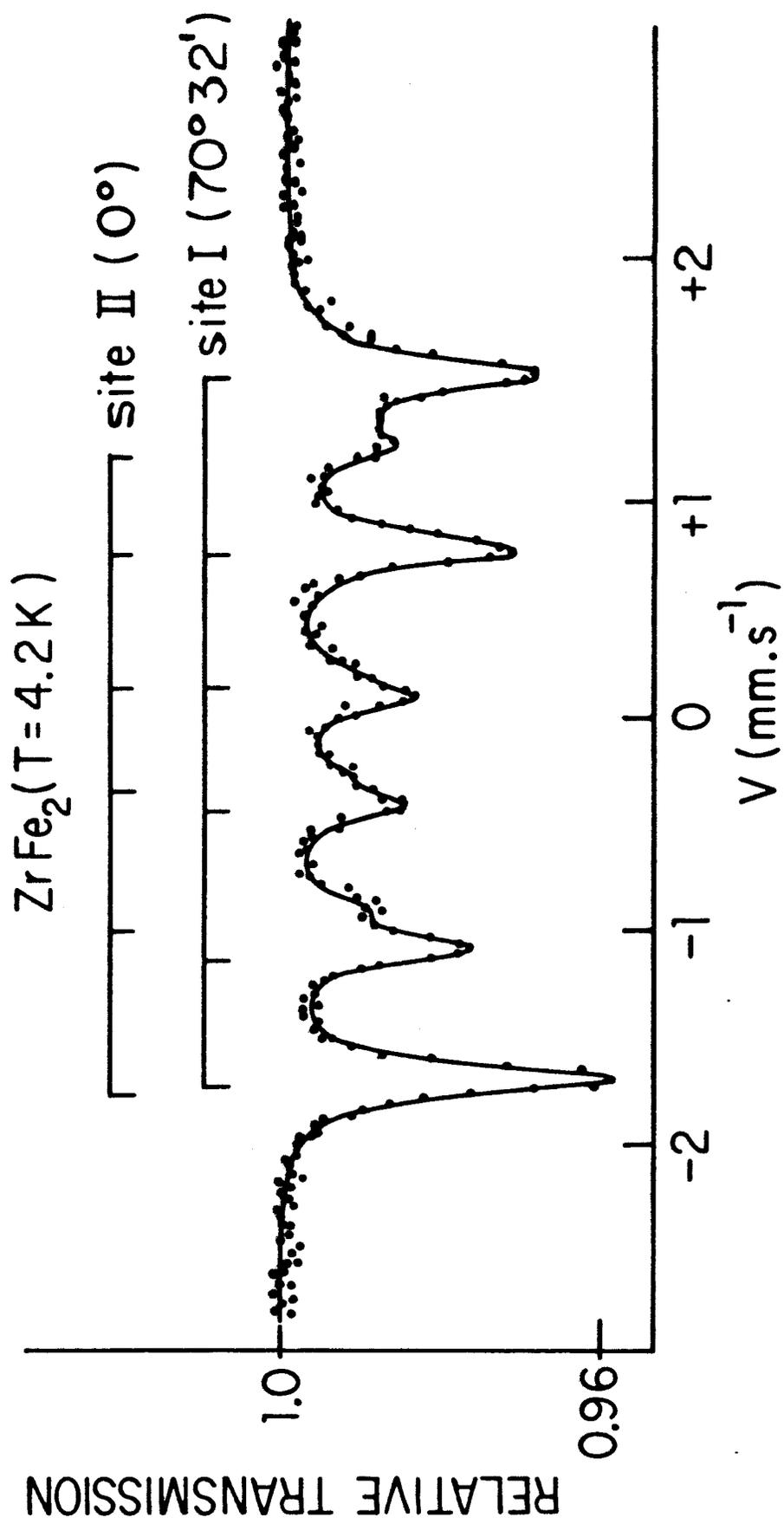
ração dipolar presente influencia fortemente a direção de fácil magnetização (Bodwen, 1973).

Na figura IV.11a mostramos o resultado obtido para o  $ZrFe_2$ , bem como o ajuste (linha cheia). Também são graficadas as posições referentes aos sítios I e II. Nas figuras IV.11b e c estão os resultados para as outras concentrações.

Nas figuras IV.12a e b estão sintetizados em forma gráfica os resultados para campos hiperfinos obtidos dos ajustes apresentados acima. Como ressaltado no parágrafo anterior a precisão nos parâmetros ajustados, que é expressa pelas barras de erro associadas a cada valor nos gráficos, deve refletir a estatística de medida. No caso de espectros Mössbauer nossas medidas tinham estatística da ordem de 2 a  $4 \cdot 10^6$  contagens. O ponto assinalado com x para o limite  $HfFe_2$  refere-se ao valor de campo da fase C15 deste composto, que como mencionamos exibem uma coexistência de fase C15 e C14.

Nas figuras IV.13a e b e IV.14a e b estão resumidos os comportamentos dos deslocamentos isoméricos e desdobramento quadrupolar em função da concentração. Como o limite  $HfFe_2$  tem coexistência de fase, os resultados para estas grandezas não refletem a mesma sistemática dos outros valores de x, e por esta razão não estão graficados.

As séries  $Zr(Fe,Si)_2$  e  $Hf(Fe,Si)_2$  apresentam espectros complexos mesmo para baixas concentrações de Si. As tentativas de ajustá-los a partir do tratamento adotado para a série  $(Zr,Hf)Fe_2$  mostram-se bastante insatisfatórias, como pode-se observar na figura IV.15, em que são apresentadas as medidas e ajustes para as tres concentrações medidas na série  $Zr(Fe,Si)_2$ .

Figura IV.11a - Espectro experimental e ajuste do  $\text{ZrFe}_2$ .

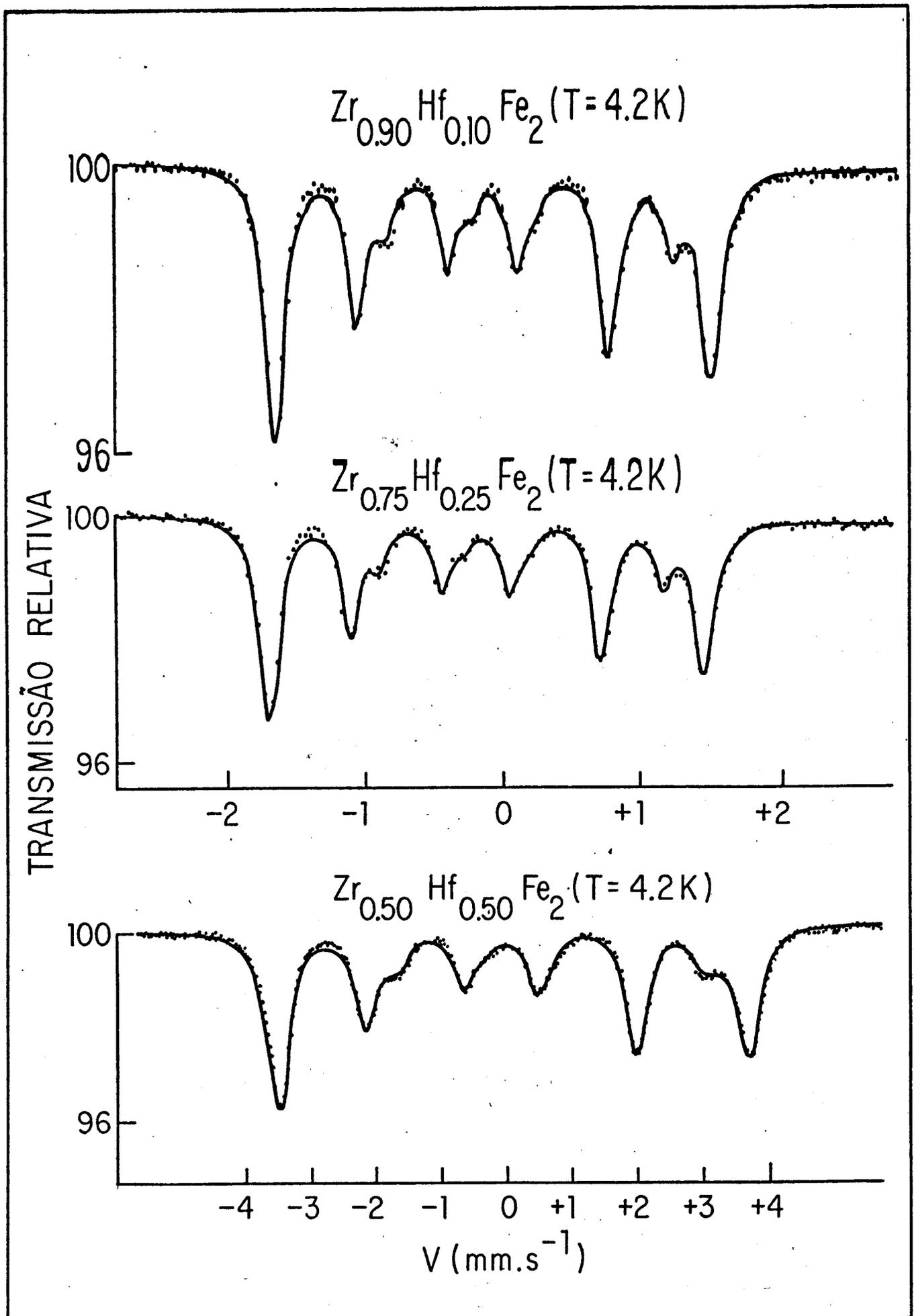


Figura IV.11b - Espectros experimentais e ajustes para  $x = 0.10$ ;  $0.25$  e  $0.50$ .

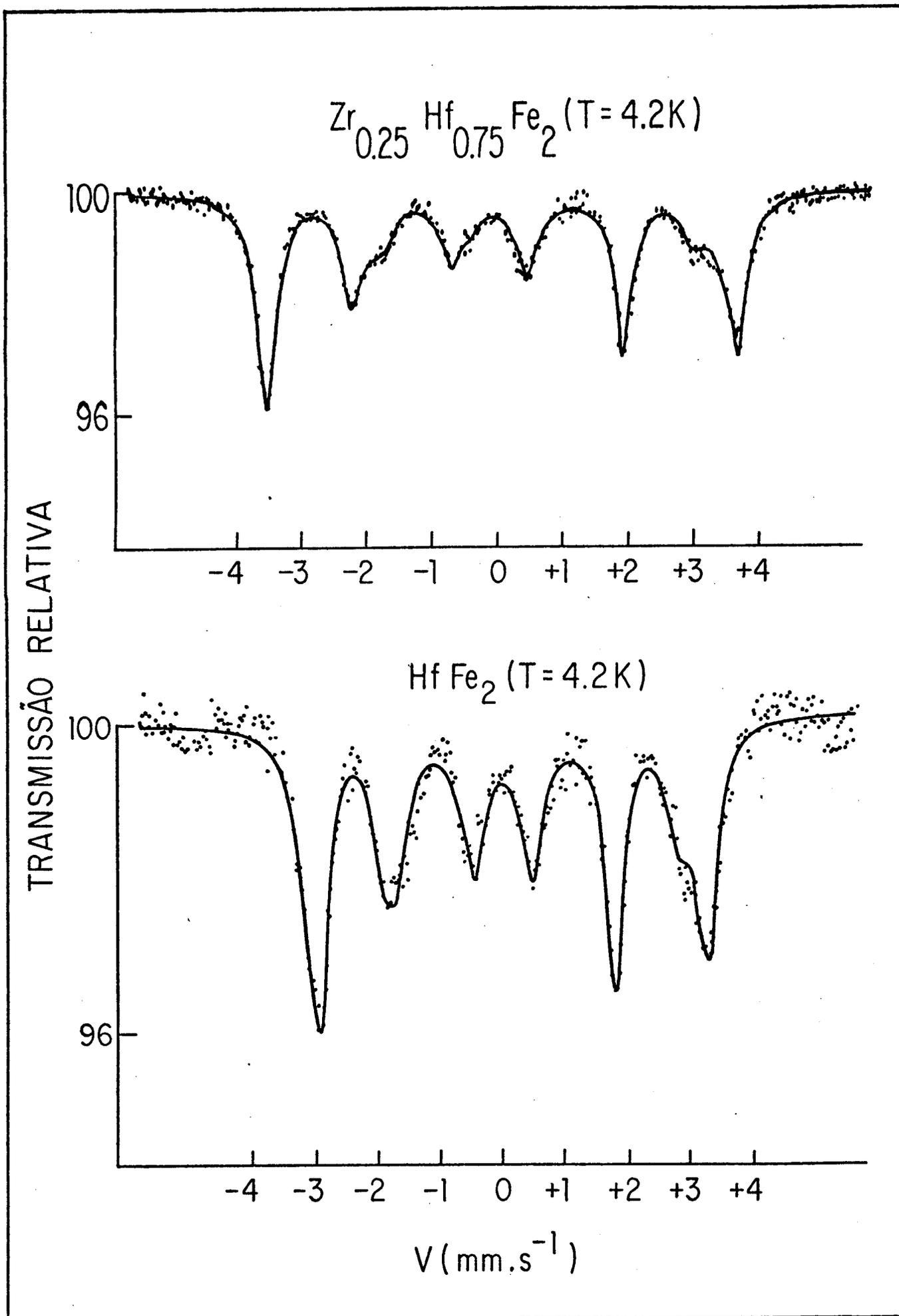


Figura IV.11c - Espectros experimentais e ajustes para  $x = 0.75$  e  $1.0$ .

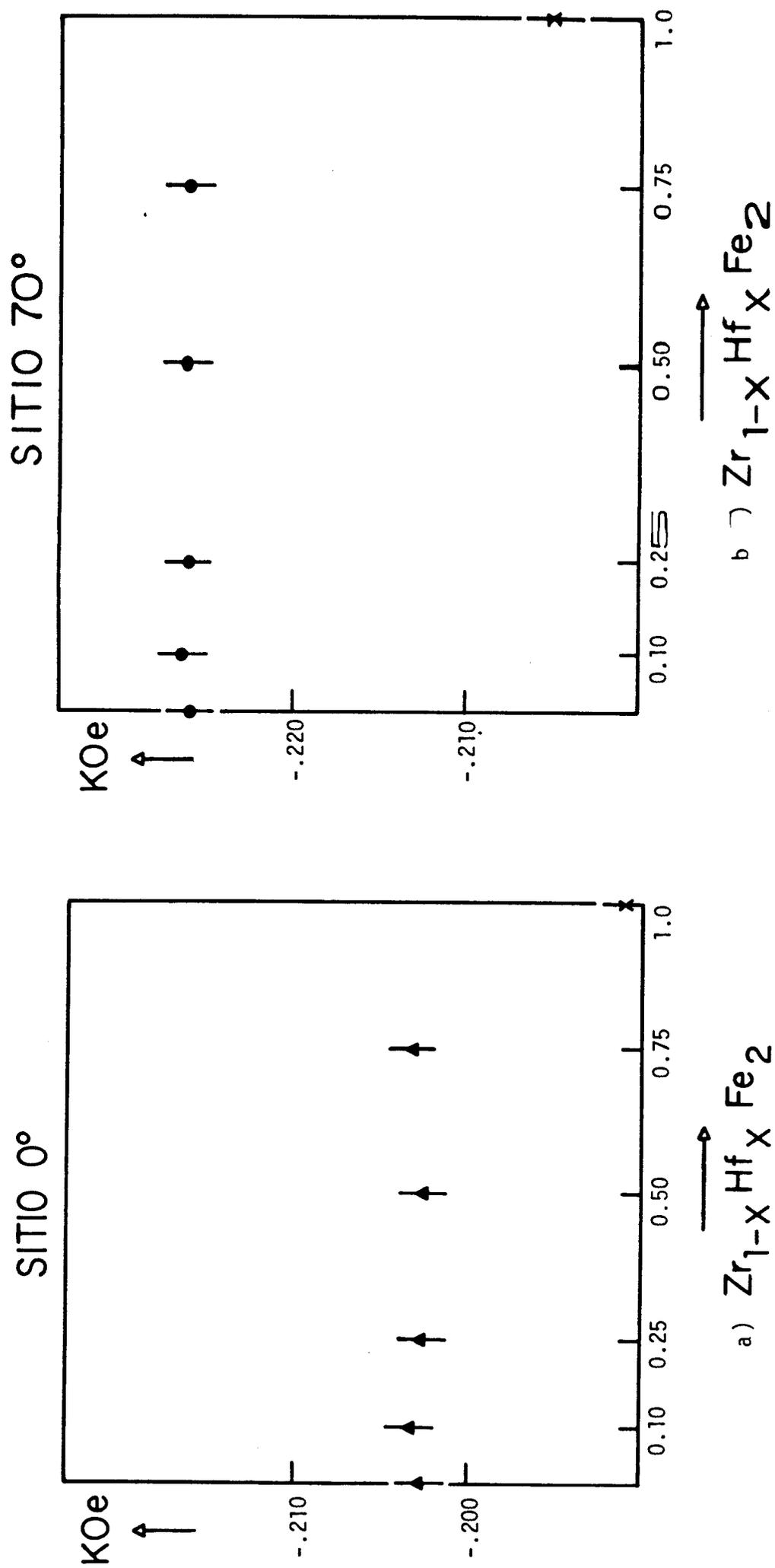


Figura IV.12 - Resultados para os campos hiperfinos em função da concentração.

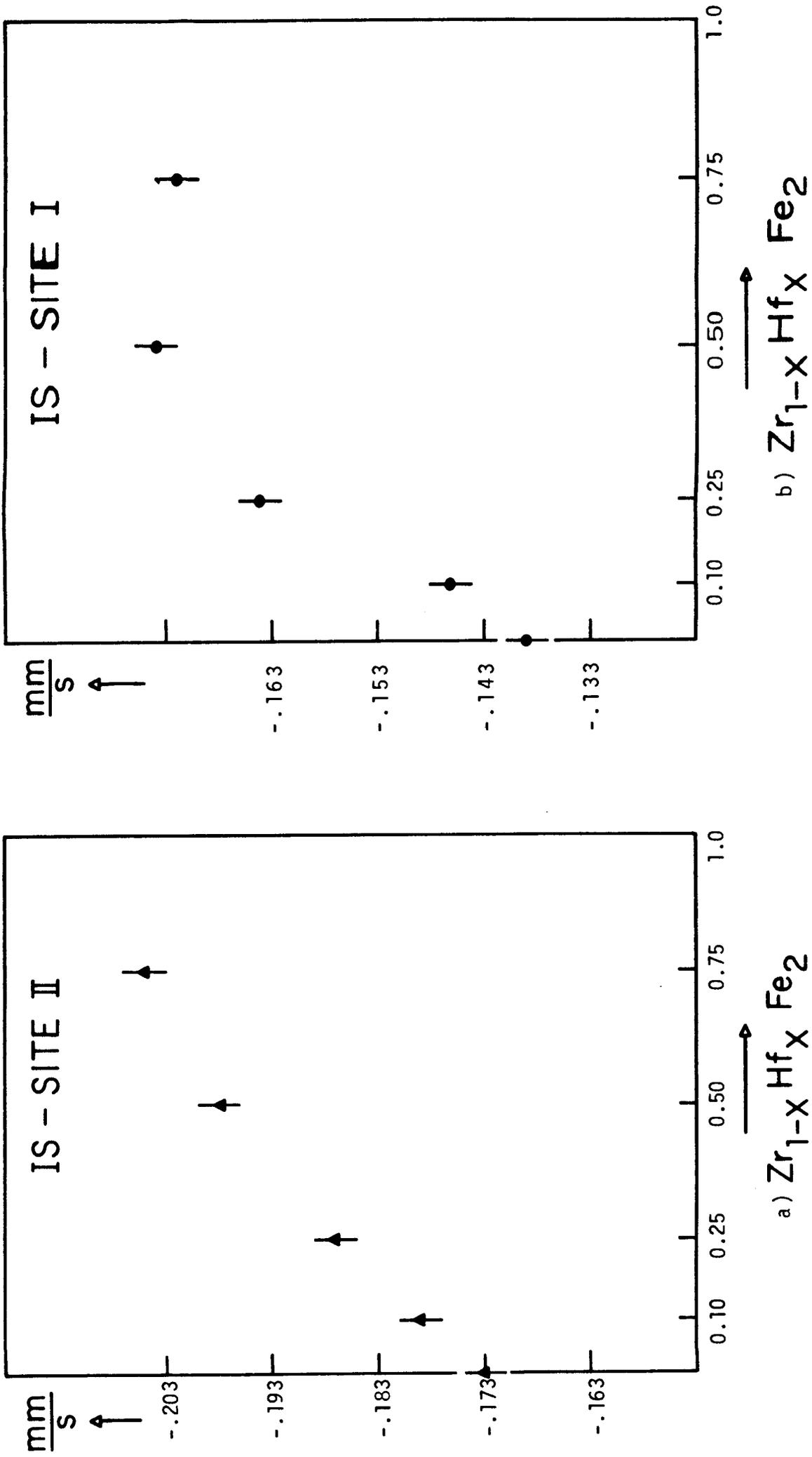


Figura IV.13 - Resultados para os deslocamentos isoméricos em função da concentração.

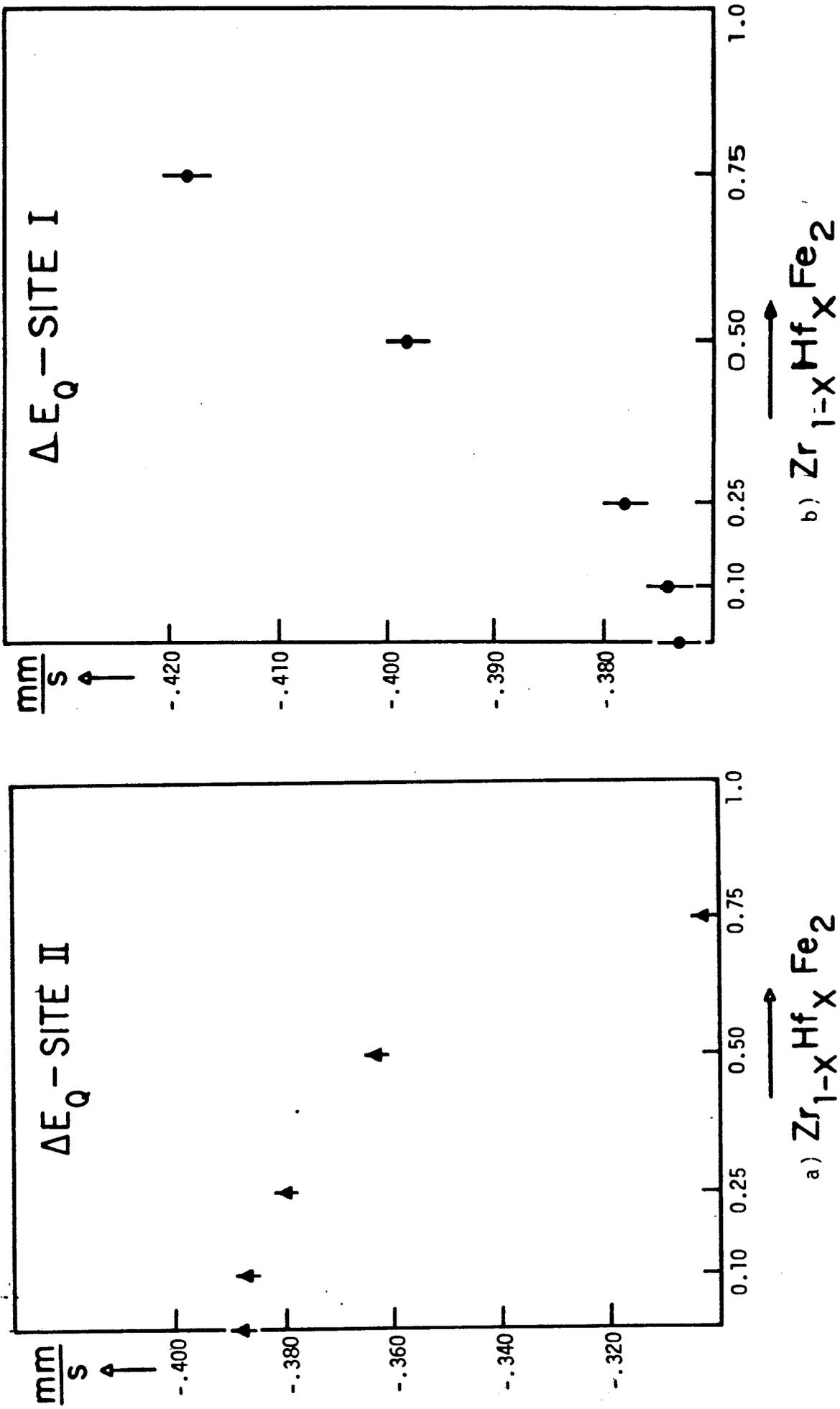


Figura IV.14 - Resultados para as interações quadrupolares em função da concentração.

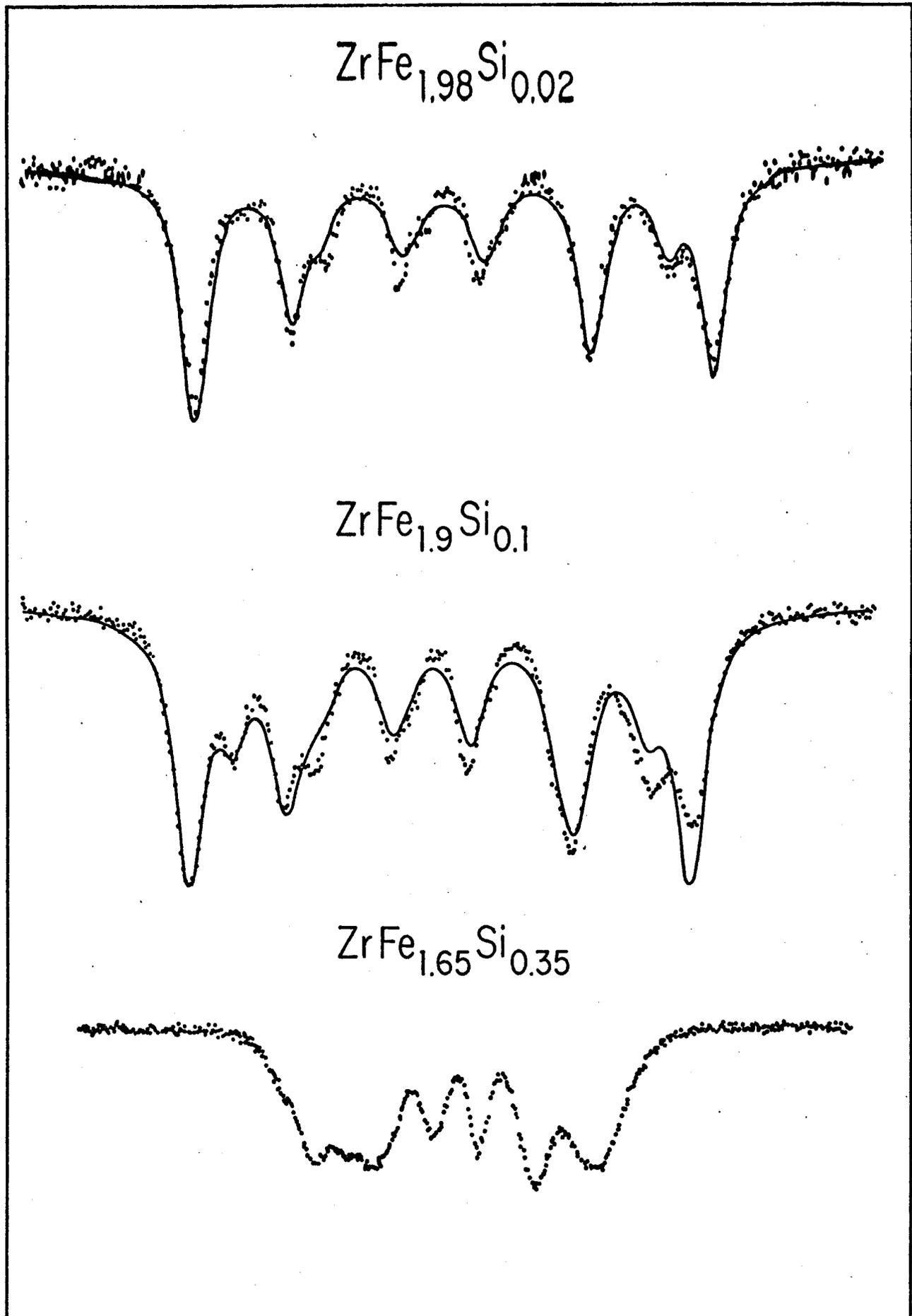


Figura IV.15 - Resultados para a série  $Zr(Fe_{1-x}Si_x)_2$ .

Dentro desta análise, não se pode inferir além de que o valor médio do campo hiperfino varia de 4%, 17% e 38% respectivamente para  $x = 0.01$ ,  $0.05$  e  $0.175$  na série  $Zr(Fe_{1-x}Si_x)_2$ .

Os resultados experimentais das séries isoestruturais  $Zr(FeAl)_2$  (Grössinger et al., 1981) e  $Y(Fe,Al)_2$  (Besnus et al., 1978) mostram aspectos semelhantes aos nossos, exibindo um gradual colapsamento das linhas com o aumento da concentração de Al. Nestes trabalhos são citadas várias formas de tentativas de ajuste e as várias interpretações que decorrem destas, mas todas indicando que os momentos associados aos átomos de Fe são sensivelmente dependentes do envolvimento local, ou seja, do número de Fe vizinhos e distâncias entre eles, quando estes Fe são substituídos por Al, ou no nosso caso por Si.

#### IV.5 - Comentários Finais

Como conclusão inicial deste capítulo, gostaríamos de enfatizar que neste trabalho, pela primeira vez - no nosso conhecimento - foi apresentada uma investigação sobre efeitos de textura em compostos intermetálicos do tipo fases de Laves. Com os resultados do parágrafo IV.3 podemos dizer que temos evidências de que amostras de outras séries de intermetálicos deste tipo, obtidas semelhantemente às nossas, não devem apresentar efeitos de textura.

A abordagem dos resultados de medidas de campos hiperfinos magnéticos sempre é difícil, porque estes representam os valores finais de uma série de contribuições, de origens diver-

sas, conforme mencionado em III.1.3.

Uma tentativa de interpretação semiquantitativa para os dados obtidos por CAP (Figura IV.6) e Mössbauer (figura IV.12) no que se refere a campos hiperfinos pode ser feita a partir do modelo fenomenológico proposto por Gomes e Guimarães, 1974. Neste, os campos são escritos como:

$$H = -A(z) m^s - k_{m\ell} m^d \quad (\text{IV.5})$$

onde

$A(z)$  é a constante de acoplamento hiperfino;

$k_{m\ell}$  é a constante de acoplamento do momento local;

$m^s$  e  $m^d$  são as magnetizações associadas as bandas s e d respectivamente.

Se a magnetização s for proporcional a  $m^d$  pode-se reescrever (IV.5) como:

$$H = -A(z) \alpha_{sd} m^d - k_{m\ell} m^d \quad (\text{IV.6})$$

Supondo que  $\alpha_{sd}$  é a mesma quer seja em  $\text{ZrFe}_2$  quer seja em  $\text{HfFe}_2$ , a aplicação de (IV.6) para os valores de H medidos e para os valores de  $A(z)$  e  $k_{m\ell}$  tabelados (Campbell, 1969) levam-nos a números que mostram que o momento d associado ao sítio do Hf tem valor zero em  $\text{HfFe}_2$ , e que em  $\text{ZrFe}_2$ ,  $m_{\text{Zr}}^d$  é uma ordem de grandeza menor que  $m_{\text{Fe}}^d$  (Amaral, 1977).

Para os compostos de concentração intermediária entre 0 e 1 na série, não existe solução autoconsistente para os valo

res  $A^{\text{Hf}}(z)$  e  $A^{\text{Zr}}(z)$  tabelados. Adotando-se valores diversos dos tabelados, mas constantes para todo  $x$ , ganha-se a evidência de que quando existir momento magnético  $d$  associado aos sítios de Hf estes terão polarização contrária a  $m_{Zr}^d$ .

Algumas restrições podem ser feitas a este enfoque. As principais são as seguintes. Primeiro, qual o exato significado físico que deve ser atribuído ao parâmetro de proporcionalidade  $\alpha_{sd}$ , e, como justificar em princípio a adoção de um mesmo valor para ele em sítios de átomos diferentes.

Em segundo lugar como considerar nesta abordagem os resultados da figura IV.7, ou seja, que a população relativa dos átomos de Hf que sentem o campo hiperfino não é constante ao longo da série e, além disso, tem andamentos contrários entre o que lá denominávamos dois sítios. Se quiséssemos considerar este aspecto, através do desdobramento da equação (IV.6), forçosamente chegaríamos a um sistema de equações sem solução dado o grande número de incógnitas envolvidas.

Este modelo pode ser melhorado, reescrevendo-se as magnetizações como funções de parâmetros da estrutura eletrônica. A forma de como fazê-lo será sugerida no final do próximo capítulo, no qual justamente formulamos um modelo para a estrutura eletrônica.

*Estou hoje perplexo, como quem pensou e achou e esqueceu  
Estou hoje dividido entre a lealdade que devo  
À tabacaria do outro lado da rua, como coisa real por fora  
E a sensação de que tudo é sonho, como coisa real por dentro.  
Alvaro de Campos - Tabacaria.*

## V - ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS INTERMETÁLICOS $(T_{1-x}T'_x)Fe_2$

Como já discutido no capítulo II a descrição de propriedades físicas de ligas substitucionais ou compostos, que apesar de possuírem uma estrutura regular, não apresentam uma periodicidade, deve ser feita por teorias que consideram *ab initio* os efeitos de desordem que ocorrem nestes sistemas.

Uma das abordagens apropriada para tal fim é a aproximação do potencial coerente (CPA). Nesta formulação os potenciais desordenados que caracterizam a rede são substituídos por um potencial uniforme, em geral complexo e dependente de energia, ou seja, um potencial coerente para um meio efetivo.

A principal vantagem desta aproximação é que ela permite obter detalhes da estrutura eletrônica como função da concentração, e portanto descrever grandezas que dependam destes detalhes, como por exemplo: momentos magnéticos; densidades locais; calor específico eletrônico; susceptibilidades; etc.

Neste capítulo começamos em V.1 por tecer algumas considerações de porque tratarmos os compostos pseudobinários de Laves, e os nossos resultados mostrados no capítulo anterior, dentro desta aproximação.

Em V.2.1 faremos uma mui sucinta revisão da nomenclatura, hipóteses e formulações da teoria CPA de modo que os modelos desenvolvidos em V.3 sejam evidentes. Em V.2.2 citaremos brevemente a aplicação do formalismo descrito em V.2.1 para ligas binárias ferromagnéticas, e, como comparam-se seus resultados com dados experimentais.

No parágrafo V.3 iremos descrever em detalhe os modelos denominados "reservatório" e "liga ternária", enfatizando por um lado os argumentos físicos que sustentam suas hipóteses, e as suas conclusões formais por outro.

Em V.4 apresentaremos os valores adotados para os parâmetros e os resultados das aplicações numéricas dos modelos referidos em V.3. Em V.5 apresentamos de forma breve uma sugestão de como considerar a contribuição eletrônica para a interação quadrupolar elétrica dentro desta formulação. No parágrafo V.6, o de comentários finais, estabelecemos algumas conclusões para o capítulo.

#### V.1 - Considerações sobre Resultados Experimentais

Como pode-se depreender do capítulo II é intensa a investigação experimental de compostos intermetálicos do tipo fases de Laves. Muitos são os trabalhos que, utilizando técnicas de medidas magnéticas, de interações hiperfinas, de ressonâncias, acumulam evidências de que a larga variedade de ordens magnéticas que se observa reflete a extrema dependência do comportamento da densidade de estados próximo do nível de Fermi. No entanto, os estudos teóricos sobre a estrutura eletrônica destes intermetálicos são poucos, mesmo no caso de compostos binários puros  $AB_2$ . Isto se deve à grande complexidade das estruturas e dispendiosos tempos de computação necessários para as soluções numéricas dos modelos. Para o caso de pseudobinários, a inclusão da desordem implica uma situação ainda mais difícil. É desejável então

formular modelos que incluam explicitamente o caráter de banda e a desordem inerente destes sistemas.

Naturalmente uma formulação que, apesar de motivada por resultados de uma série particular, for feita de modo suficientemente geral justifica o esforço de desenvolvê-la. Este é o espírito que orienta o trabalho a seguir, ou seja, apesar de motivados pela série  $(Zr,Hf)Fe_2$ , os modelos que desenvolveremos podem ser aplicados a outros compostos do tipo  $(T_{1-x}T'_x)Fe_2$ .

No caso do nosso particular composto, este estudo pretende formar um painel coerente das seguintes informações:

i) como mostrado na figura IV.1 o  $HfFe_2$  tem parâmetro de rede menor que o  $ZrFe_2$ . De acordo com os argumentos do capítulo II isto é devido a maior diferença entre as ocupações dos sítios T e Fe no primeiro caso, ou seja, o centro da banda do Hf tem energia mais alta que o correspondente para o Zr;

ii) este maior valor para a energia de  $\rho_{Hf}^d(\epsilon)$  também é evidente na análise para campos hiperfinos feitos no capítulo anterior, no qual apesar das restrições ao modelo adotado, mostra-se que os momentos magnéticos nos sítios de Hf são praticamente nulos, ou seja, que a ocupação de  $\rho_{Hf}^d(\epsilon)$  é muito pequena;

iii) a magnetização macroscópica também evidencia esta diferença entre ocupações ao variar o valor do momento de  $1.57 \mu_B/Fe$  ( $ZrFe_2$ ) para  $1.35 \mu_B/Fe$  em  $HfFe_2$  (Amaral, 1977);

iv) os resultados para deslocamentos isoméricos e interação quadrupolar (figuras IV.9 e IV.10) também refletem a transferência de cargas d entre sítios e a blindagem por elétrons de caráter sp, caracterizando com isto comportamentos distintos para Hf e Zr apesar da isoeletronicidade inicial dos átomos.

ser reescrita como:

$$G(\omega) = \frac{1}{\omega - \mathcal{H}_1 - V} .$$

Pode-se então mostrar que  $G(\omega)$  satisfaz a equação de Dyson:

$$G = G_1 + G_1 V G . \quad (V.3)$$

Fazendo-se uma expansão, temos,

$$G(\omega) = G_1(\omega) + G_1(\omega) T(\omega) G_1(\omega) , \quad (V.4)$$

onde:

$$T(\omega) = V + V G_1 V + V G_1 V G_1 V + \dots \quad (V.5)$$

Adotando-se a convenção de representar as médias sobre configurações por  $\langle \rangle$ , definamos agora o operador resolvente  $G(\omega)$  para a liga média através de:

$$\langle G(\omega) \rangle = \frac{1}{\omega - \mathcal{H}_{ef}} , \quad (V.6)$$

onde  $\mathcal{H}_{ef}$  é o hamiltoniano efetivo para a liga média e tem a simetria da rede vazia. Reescrevendo-se (V.6) como:

$$\langle G \rangle = [\omega - \mathcal{H}_1 - (\mathcal{H}_{ef} - \mathcal{H}_1)]^{-1}$$

e usando-se (V.5) chega-se a

$$\langle G \rangle = [1 - G_1(\mathcal{H}_{ef} - \mathcal{H}_1)]^{-1} G_1 \quad (V.7)$$

Como por definição  $G_1(\omega)$  não depende de configuração, a média de (V.4) pode ser escrita:

$$\langle G \rangle = G_1 + G_1 \langle T \rangle G_1 \quad (V.8)$$

Finalmente de (V.5) e (V.8) chegamos a:

$$\mathcal{H}_{ef} = \mathcal{H}_1 + \frac{\langle T \rangle}{(1 + \langle T \rangle G_1)} \quad (V.9)$$

Esta equação pode ser usada de duas maneiras, não autoconsistentemente e autoconsistentemente fazendo-se  $\langle T \rangle = 0$  e conseqüentemente  $\langle G \rangle = G_1$ . O conceito de potencial coerente para esta solução autoconsistente pode ser desenvolvido dentro do método de espalhamento múltiplo.

Este método parte da hipótese que o potencial perturbador randômico  $V$  pode ser decomposto numa soma de potenciais associados a cada sítio  $n$ , ou seja

$$V = \mathcal{H} - \mathcal{H}_1 = \sum_n V_n \quad (V.10)$$

onde  $V_n$  não é necessariamente relacionado diretamente ao potencial atômico. A equação (V.5) pode ser escrita como:

$$T = V(1 + G_1 T) = \sum_n V_n (1 + G_1 T) = \sum_n T_n$$

de onde:

$$T_n = V_n (1 + G_1 T) = V_n (1 + G_1 T_n + G_1 \sum_{m \neq n} T_m),$$

ou,

$$T_n = (1 - V_n G_1)^{-1} V_n \left[ 1 + G_1 \sum_{m \neq n} T_m \right] = t_n \left[ 1 + G_1 \sum_{m \neq n} T_m \right] = t_n f, \quad (V.11)$$

onde

$$t_n = (1 - V_n G_1)^{-1} V_n, \quad e \quad f = \left[ 1 + G_1 \sum_{m \neq n} T_m \right].$$

descreve a modificação de uma onda incidente devido a todos ou outros sítios sobre um único centro situado em  $n$ . Pode-se mostrar que a média desta equação (V.11) é dada por (Lax, 1951):

$$\langle T_n \rangle = \langle t_n \rangle (1 + G_1 \sum_{m \neq n} \langle T_m \rangle) + \langle t_n G_1 \sum_{m \neq n} (T_m - \langle T_m \rangle) \rangle. \quad (V.12)$$

Aqui deve-se fazer uma aproximação fundamental, que é chamada de aproximação de "sítio único", que consiste em desprezar o termo de flutuações, ou seja, na equação (V.12) fazer:

$$\langle t_n G_1 \sum_{m \neq n} (T_m - \langle T_m \rangle) \rangle = 0. \quad (V.13)$$

Fazer esta aproximação é tanto mais válida quanto menores forem as correlações estatísticas entre sítios. Estas cor

relações podem ser de dois tipos: resultantes de forças de curto alcance ou de espalhamento múltiplo. As de curto alcance são eliminadas por que por hipótese a distribuição de átomos é totalmente aleatória. As outras correlações estão sempre presentes e desprezã-las significa fazer uma teoria do tipo "campo molecular" envolvendo um único sítio imerso em um meio médio, análoga a teoria de campo molecular para o magnetismo (teoria de Weiss).

Analogamente ao que foi feito anteriormente, considerada a aproximação (V.13) pode-se escrever:

$$\mathcal{H}_{ef} = \mathcal{H}_1 + \sum_n [1 + \langle t_n \rangle G_1]^{-1} \langle t_n \rangle \quad (V.14)$$

Note-se que esta equação, é a (V.9) escrita na aproximação de sítio único, e portanto, a solução autoconsistente é obtida fazendo-se  $\langle t_n(\mathcal{H}_1) \rangle = 0$  para todo o sítio  $n$ . Como as quantidades médias são periódicas, basta considerar um único sítio da rede. Esta consideração é conhecida como aproximação do potencial coerente (CPA).

Até agora a única restrição no hamiltoniano formalmente escrito residiu na hipótese de decompor-se o potencial em potenciais associados a cada sítio.

Consideremos agora que a liga seja escrita na aproximação de ligações fortes (tight-binding), onde  $\mathcal{H}$  é escrito como

$$\mathcal{H} = \sum_{\substack{m \\ n \neq m}} |n\rangle t_{nm} \langle m| + \sum_n |n\rangle \epsilon_n \langle n|, \quad (V.15)$$

onde:

$|n\rangle$  é um orbital atômico simples associado a cada sítio  $n$

$\epsilon_n = \epsilon_A$  ou  $\epsilon_B$  conforme o sítio  $n$  seja ocupado por um átomo A ou B, e

$t_{nm}$  são integrais de tunelamento admitidas como sendo completamente independentes da composição.

Então:

$$\mathcal{H} = \sum_n \mathcal{H}_n,$$

com

$$\mathcal{H}_n = \sum_m (\epsilon_n \delta_{nm} + t_{nm}) |n\rangle\langle m|, \quad t_{nn} = 0. \quad (\text{V.16})$$

O hamiltoniano total  $\mathcal{H}$  pode ser separado numa parte não diagonal  $w$  e uma parte diagonal randômica  $D$ .

$$\mathcal{H} = w + D = w + \sum_n \epsilon_n |n\rangle\langle n|, \quad (\text{V.17})$$

com

$$w = \sum_{\substack{n \neq m \\ m}} t_{nm} |n\rangle\langle m|, \text{ diagonal na representação de Bloch,}$$

ou seja,

$$\langle k|w|k'\rangle = \delta_{kk'} \sum_n t_{on} e^{ikR_n} = \delta_{kk'} \epsilon_k = \delta_{kk'} \Delta s(k) \quad (\text{V.18})$$

onde  $\Delta$  é a semilargura de banda do cristal perfeito caracterizada pelo hamiltoniano  $w$ ,  $s(k)$  é uma quantidade adimensional que descreve a dependência em  $k$  da banda de energia, e,  $|k\rangle$  é dado por

$$|k\rangle = \frac{1}{N} \sum_n e^{ikR_n} |n\rangle \quad (V.19)$$

Agora escolhendo-se para  $\mathcal{H}_1$  a seguinte forma:

$$\mathcal{H}_1 = \omega + \sum_n \mu(\omega) |n\rangle \langle n|, \text{ onde } \mu(\omega) \text{ ser\aa definida autoconsistente, } (V.20)$$

temos que o potencial rand\omicronmico  $V_n$ , que descreve o espalhamento relativo a este hamiltoniano  $\mathcal{H}_1$  (cuja escolha deve atender a si tua\c{c}o f\xedsica do problema) torna-se:

$$V_n = (\epsilon_n - \mu(\omega)) |n\rangle \langle n| = v_n |n\rangle \langle n|. \quad (V.21)$$

Substituindo-se (V.21) em (V.11) obtem-se:

$$t_n(\omega) = |n\rangle [1 - v_n F_1(\omega)]^{-1} v_n \langle n|, \quad (V.22a)$$

com:

$$F_1(\omega) = \langle n | G_1(\omega) | n \rangle \quad (V.22b)$$

A m\xeddia sobre configura\c{c}oes de (V.22) escreve-se:

$$\langle t_n \rangle = |n\rangle \left[ c_A \frac{\epsilon_A - \mu(\omega)}{1 - (\epsilon_A - \mu) F_1} + c_B \frac{\epsilon_B - \mu(\omega)}{1 - (\epsilon_B - \mu) F_1} \right] \langle n| = |n\rangle \tau(\omega) \langle n| \quad (V.23)$$

e o hamiltoniano efetivo (V.14) fica ent\aa,

$$\mathcal{H}_{ef} = \omega + \sum_n |n\rangle \left( \mu(\omega) + [1 + \tau(\omega) F_1(\omega)]^{-1} \tau(\omega) \right) \langle n|. \quad (V.24)$$

Introduzindo-se uma auto-energia  $\Sigma(\omega)$  com respeito ao cristal sem desordem (descrito pelo hamiltoniano  $\mathcal{H}(\omega)$  como sendo

$$\mathcal{H}_{ef} = w + \sum_n |n\rangle \Sigma(\omega) \langle n| \quad (V.25)$$

conclui-se da comparação com (V.24) que

$$\Sigma(\omega) = \mu(\omega) + [1 + \tau(\omega) F_1(\omega)]^{-1} \tau(\omega). \quad (V.26)$$

A auto-energia definida acima pode ser entendida como um nível atômico complexo, associado a cada sítio no meio periódico efetivo caracterizado por  $\mathcal{H}_{ef}$  o que equivale a dizer que cada átomo efetivo tem um caráter misto A e B.

A condição CPA,  $\langle t_n \rangle = 0$  (obtida a partir de (V.14)), no caso do nosso hamiltoniano é dado por (V.23) e, portanto, a condição de autoconsistência que determina  $\mu(\omega) = \Sigma(\omega)$ , é de acordo com (V.26),

$$\tau(\omega) = 0 \quad (V.27a)$$

ou seja,

$$c_A \frac{\epsilon_A - \Sigma(\omega)}{1 - (\epsilon_A - \Sigma(\omega)) H(\omega)} + c_B \frac{\epsilon_B - \Sigma(\omega)}{1 - (\epsilon_B - \Sigma(\omega)) H(\omega)} = 0, \quad (V.27b)$$

onde:

$$H(\omega) = \langle 0 | G | 0 \rangle. \quad (V.27c)$$

A partir de (V.27b) chega-se à equação de autoconsistência

$$\Sigma(\omega) = \bar{\epsilon} - (\epsilon_A - \Sigma(\omega))H(\omega)(\epsilon_B - \Sigma(\omega)) \quad (\text{V.28a})$$

com

$$\bar{\epsilon} = c_A \epsilon_A + c_B \epsilon_B \quad (\text{V.28b})$$

Como  $\mathcal{H}_{ef}(\omega)$  tem a mesma simetria da rede sendo portanto diagonal na representação de Bloch, podemos escrever

$$\langle k | \mathcal{H}_{ef} | k' \rangle = [\epsilon_k + \Sigma(\omega)] \delta_{kk'}, \quad (\text{V.29})$$

e, conseqüentemente

$$H(\omega) = \langle 0 | (\omega - \mathcal{H}_{ef})^{-1} | 0 \rangle = F^{(0)}(\omega - \Sigma(\omega)) \quad (\text{V.30})$$

onde

$$F^{(0)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^{(0)}(\epsilon)}{\omega - \epsilon} d\epsilon \quad (\text{V.31})$$

com  $\rho^{(0)}(\epsilon)$  sendo a densidade de estados por átomo associado ao cristal perfeito que por definição está caracterizado por  $\omega$ .

Definindo-se o parâmetro

$$\delta = \frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{\Delta} \quad (\text{V.32a})$$

tal que

$$\epsilon_A = \frac{1}{2} \Delta \delta \quad \text{e} \quad \epsilon_B = -\frac{1}{2} \Delta \delta, \quad (\text{V.32b})$$

a equação (V.28a) pode ser escrita em termos de uma unidade de energia  $\Delta$ , como

$$\Sigma(\omega) = \bar{\epsilon} + c_A(1 - c_A)\delta^2 \frac{H(\omega)}{1 + (\bar{\epsilon} + \Sigma(\omega))H(\omega)} \quad (\text{V.33})$$

Nota-se portanto, que especificado  $c_A$ ,  $\delta$  e  $\rho^{(0)}(\epsilon)$  de terminamos autoconsistentemente a auto-energia  $\Sigma(\omega)$ .

A grandeza física de nosso maior interesse é a média sobre configurações da densidade de estados por átomo escrita como:

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{N} \text{Tr} \langle \delta(\epsilon - \mathcal{H}) \rangle \quad (\text{V.34})$$

que pode ser então escrita:

$$\rho(\epsilon) = -\frac{1}{\pi N} \text{Im} \text{Tr} \langle G(\epsilon + i0) \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle 0 | \langle G(\epsilon + i0) \rangle | 0 \rangle, \quad (\text{V.35})$$

que usando (V.27c) chega-se finalmente a:

$$\rho(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} H(\epsilon + i0) \quad (\text{V.36})$$

Analogamente podem ser definidas densidades parciais médias como:

$$\rho_i(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle 0 | \langle (\epsilon + i0 - \mathcal{H}_{(i)})^{-1} \rangle | 0 \rangle; \quad i = A, B \quad (\text{V.37})$$

onde  $\mathcal{H}_{(i)}$  é o hamiltoniano correspondente a uma dada configuração da liga na qual o átomo  $i$  (A ou B) está localizado na origem  $n = 0$ .

Uma vez que o conjunto das configurações possíveis é constituído de dois subconjuntos  $\mathcal{H}_A$  e  $\mathcal{H}_B$  com pesos  $c_A$  e  $c_B$  temos:

$$\rho(\epsilon) = c_A \rho_A(\epsilon) + c_B \rho_B(\epsilon) \quad (\text{V.38})$$

Da integração de (V.38) sobre a parte ocupada da banda depreende-se que a densidade total de carga por átomo é igual à soma das densidades provenientes dos constituintes A e B com a ponderação respectiva.

Dentro da aproximação de sitio simples o cálculo explícito de  $\rho_i$  pode ser escrito do seguinte modo. Suponha-se que um átomo do tipo A está localizado na origem. O hamiltoniano efetivo neste caso é:

$$\mathcal{H}_{(i)}^{ef} = \mathcal{H}_{ef} + |0\rangle(\epsilon_i - \Sigma(\omega))\langle 0| \quad (\text{V.39})$$

onde  $\mathcal{H}_{(i)}^{ef}$  descreve a situação na qual o átomo  $i = A, B$  localizado na origem está imerso num meio efetivo descrito por  $\mathcal{H}_{ef}$ . Assim, temos:

$$\rho_i(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle 0 | (\epsilon + i0 - \mathcal{H}_i^{ef})^{-1} | 0 \rangle, \quad (\text{V.40})$$

e, portanto, analogamente ao obtido em (V.36) podemos escrever:

$$\rho_i(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \frac{H(\omega)}{1 - |\epsilon_i - \Sigma(\omega)| H(\omega)} \Big|_{\omega = \epsilon + i0} \right\} \quad (\text{V.41})$$

As equações (V.36) e (V.41) permitem portanto calcular grandezas que são diretamente relacionadas com outras, que são mensuráveis como veremos a seguir.

### V.2.2 - Aplicação a Ligas Ferromagnéticas Binárias

Uma das aplicações do formalismo CPA foi feita por Hasegawa e Kanamori (1971,1972) e Kanamori et al. (1977) para ligas ferromagnéticas a base de Ni com Co, Fe, Mn e Cr e ligas de Fe com Co, Mn e Cr.

De modo a considerar o ferromagnetismo, estes autores reescreveram o hamiltoniano (V.15) como\*

$$\mathcal{H} = \sum_{\sigma,i} \epsilon_i a_{i\sigma}^* a_{i\sigma} + \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} t_{ij} a_{j\sigma}^* a_{i\sigma} + \sum_i U_i a_{i\uparrow}^* a_{i\uparrow} a_{i\downarrow}^* a_{i\downarrow}, \quad (\text{V.42})$$

onde  $a_{i\sigma}$ ,  $a_{i\sigma}^*$  são os operadores aniquilação e criação de um elétron com spin  $\sigma$  no sítio  $i$  da rede;  $\epsilon_i$  representa a energia de um elétron no sítio  $i$ , que pode assumir valores  $\epsilon_A$  ou  $\epsilon_B$  dependendo do átomo que está naquele sítio;  $t_{ij}$  representa a integral de transferência entre sítios  $i$  e  $j$ , e  $\bar{e}$  suposta ser independente do tipo de átomos que ocupam estes sítios;  $U_i$  correspon

\* A troca da nomenclatura de indexação  $n$  e  $m$  da formulação anterior por  $i$  e  $j$  para denotar os sítios da rede é feita a partir desta equação para evitar confusões com os números de ocupação  $n$  que serão definidos em seguida.

de  $\bar{a}$  integral coulombiana que toma valores  $U_A$  ou  $U_B$  dependente do átomo no sítio. Deve-se notar que os parâmetros  $\epsilon_A$ ,  $\epsilon_B$ ,  $t_{ij}$ ,  $U_A$  e  $U_B$  são independentes da concentração para uma liga  $A_x B_{1-x}$ .

Dentro da aproximação Hartree-Fock, o hamiltoniano efetivo (V.42) pode ser escrito como

$$\mathcal{H}^\sigma = \sum_i \epsilon_{i\sigma} a_{i\sigma}^* a_{i\sigma} + \sum_{i,j} t_{ij} a_{i\sigma}^* a_{j\sigma}, \quad (\text{V.43a})$$

com:

$$\epsilon_{i\sigma} = \epsilon_i + U_i \langle a_{i,-\sigma}^* a_{i,-\sigma} \rangle, \quad (\text{V.43b})$$

onde  $\langle a_{i,-\sigma}^* a_{i,-\sigma} \rangle$  é o número médio de elétrons com spin  $-\sigma$  no sítio  $i$ . Supondo que este número médio dependa apenas da espécie de átomo que ocupa cada sítio temos:

$$\langle a_{i,-\sigma}^* a_{i,-\sigma} \rangle = n_{A,-\sigma} \quad \text{ou} \quad n_{B,-\sigma} \quad \text{para} \quad i = A \text{ ou } B \quad (\text{V.44})$$

Então, se trocarmos  $\epsilon_A$ ,  $\epsilon_B$ ,  $\Sigma$ ,  $\omega$  utilizados em (V.2.1) pelas correspondentes grandezas dependentes de spin  $\epsilon_{A\sigma}$ ,  $\epsilon_{B\sigma}$ ,  $\Sigma_\sigma$ ,  $z$ , e chamarmos as concentrações  $c_A$  e  $c_B$  de  $x$  e  $y$  ( $y = 1-x$ ) podemos reescrever as equações (V.28) e (V.31) como:

$$x\epsilon_{A\sigma} + y\epsilon_{B\sigma} - \Sigma_\sigma(z) = \{\epsilon_{A\sigma} - \Sigma_\sigma(z)\} \{\epsilon_{B\sigma} - \Sigma_\sigma(z)\} F_\sigma(z), \quad (\text{V.45})$$

e,

$$F_\sigma(z) = F^{(0)}(z - \Sigma_\sigma(z)) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^{(0)}(\epsilon)}{z - \Sigma_\sigma(z) - \epsilon} d\epsilon. \quad (\text{V.46})$$

O número médio de elétrons nos átomos A ou B é calculado com:

$$n_{i\sigma} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{i\sigma}(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon; \quad i = A \text{ ou } B \quad (\text{V.47a})$$

onde  $f(\epsilon)$  é a função distribuição de Fermi para uma dada temperatura:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT}}, \quad (\text{V.47b})$$

e, onde  $\rho_{i\sigma}(\epsilon)$  é a equação (V.41) escrita em termos das variáveis pertinentes, como

$$\rho_{i\sigma}(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{F_{\sigma}(z)}{1 - [\epsilon_{i\sigma} - \Sigma_{\sigma}(z)] F_{\sigma}(z)} \quad (\text{V.48})$$

A partir de (V.47) podemos, por exemplo, calcular o momento magnético do átomo A ou B em unidades de  $\mu_B$  como

$$m_i = 5(n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}) \quad (i = A \text{ ou } B) \quad (\text{V.49a})$$

onde o fator 5 é devido a degenerescência das bandas d. O momento magnético médio da liga é dado por:

$$m = xm_A + ym_B. \quad (\text{V.49b})$$

Para exemplificar, por um lado a aplicação do formalismo acima descrito, e por outro, para termos uma referência de valores dos parâmetros CPA pertinentes e possíveis de serem comparados com os nossos (parágrafo V.3) reproduzimos nas figuras

V.1 e V.2 abaixo os resultados originais dos trabalhos de Hasegawa e Kanamori.

As figuras V.1 referem-se a metais fcc. Em (a) temos a forma da densidade de estados adotada. Em (b) são plotados os

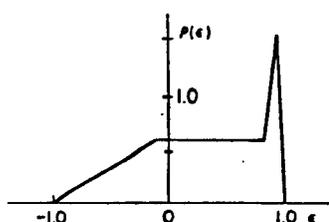


Figura V.1a - Densidade de estado fcc.

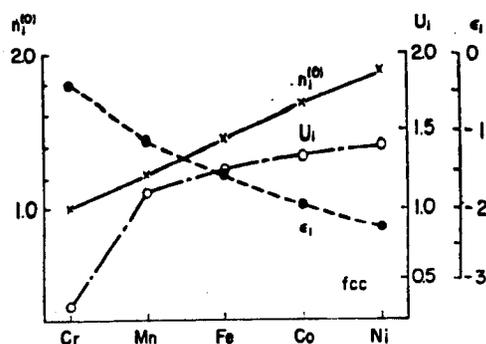


Figura V.1b - Valores dos parâmetros CPA.

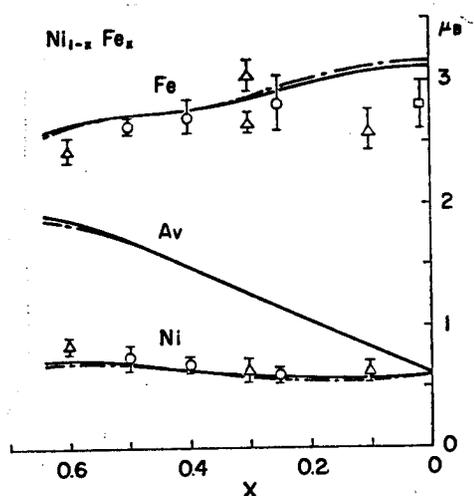


Figura V.1c - Momentos magnéticos do Ni e Fe e momento médio da liga  $Ni_{1-x}Fe_x$ . Os resultados experimentais obtidos por difração de neutrons são devidos a: Shull et al (1955)  $\circ$ ; Collins et al (1962)  $\Delta$  e Collins et al (1965)  $\square$ .

valores de  $n_i^{(0)}$ ,  $U_i$  e  $\epsilon_i$  em unidades da semilargura da banda (V.1a). Em (c) os resultados da equação (V.49) e os dados experimentais.

As figuras V.2 são as equivalentes a metais bcc. As linhas sólidas da figura V.2c foram obtidas com a forma A da figura V.2a.

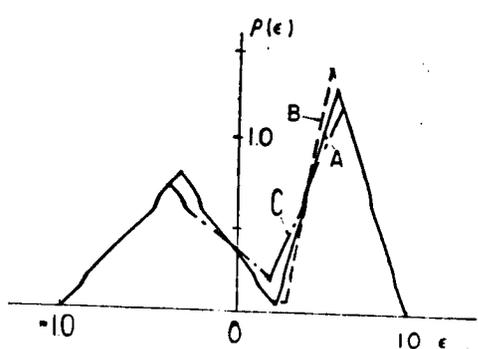


Figura V.2a - Densidade de estado bcc.

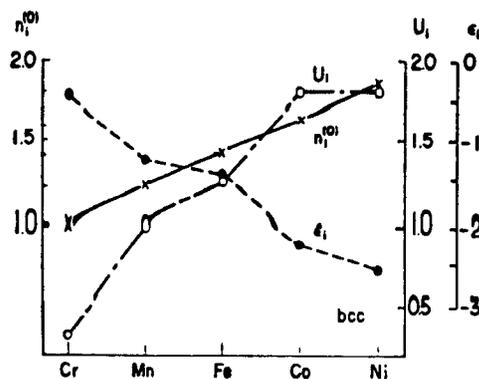


Figura V.2b - Valores dos parâmetros CPA.

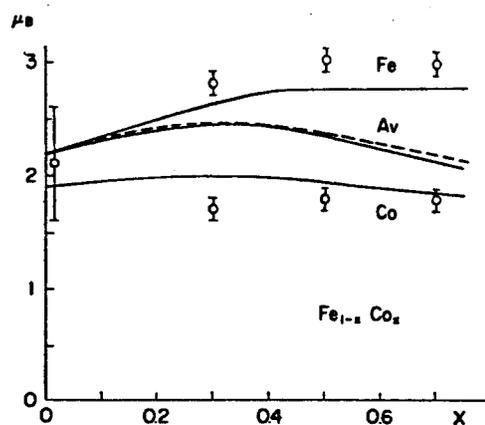


Figura V.2c - Momentos magnéticos do Fe e Co e momento médio da liga. Magnetização média (linha pontilhada) devida a Bardos (1969). Resultados de difração de neutrons devidos a Collins et al (1963)  $\square$  e Collins et al (1965)  $\circ$ .

### V.3 - Modelos Para a Estrutura Eletrônica

#### V.3.1 - Modelo "Reservatório"

Inicialmente vamos definir as bases do modelo. Sejam

$\rho_{\text{Fe}}^d(\epsilon)$  e  $\rho_{\text{Zr}}^d(\epsilon)$  as densidades locais de estados para o composto puro  $\text{ZrFe}_2$  e as quantidades  $\rho_{\text{Fe}}^d(\epsilon)$  e  $\rho_{\text{Hf}}^d(\epsilon)$  correspondentes ao  $\text{HfFe}_2$ . A primeira e mais fundamental hipótese no "modelo reservatório" é de que a densidade local do Fe não é muito diferente para  $\text{ZrFe}_2$  e  $\text{HfFe}_2$ . Esta hipótese significa então tomar uma mesma  $\rho_{\text{Fe}}^d(\epsilon)$  para todas as concentrações  $x$ , com variação somente no preenchimento da banda. Esta é a razão por que este modelo foi denominado reservatório. As densidades  $\rho_{\text{Zr}}^d(\epsilon)$  e  $\rho_{\text{Hf}}^d(\epsilon)$  são centradas em energias  $\epsilon_{\text{Zr}}^d$  e  $\epsilon_{\text{Hf}}^d$ , e se sabe que  $\epsilon_{\text{Zr}}^{4d} < \epsilon_{\text{Hf}}^{5d}$  quando estes átomos estão em um composto (Van der Rest, 1975).

Devido a hipótese do "reservatório", a desordem associada a ligação que varia com  $x$  é atribuída a um comportamento do tipo liga binária associado às bandas locais do Hf e Zr. Como a banda local 3d é por hipótese independente de concentração, somente a transferência de elétrons entre sítios do Zr e Hf deve ser a responsável pela mudança no comportamento do Fe. (Amaral, Livi e Gomes, 1982(c))

Os parâmetros do modelo são então as formas e larguras de  $\rho_{\text{Fe}}^d(\epsilon)$ ,  $\rho_{\text{Zr}}^d(\epsilon)$  e  $\rho_{\text{Hf}}^d(\epsilon)$  e suas posições relativas. O parâmetro  $U_{\text{Fe}}$  descreve a interação coulombiana entre os elétrons 3d no Fe, e, analogamente os parâmetros  $U_{\text{Zr}}$  e  $U_{\text{Hf}}$ .

Como se espera  $U_{\text{Fe}} > U_{\text{Zr}} > U_{\text{Hf}}$ , e também como a largura 3d é menor que as correspondentes 4d e 5d (Ducastelle et al, 1971) negligenciaremos a contribuição para o momento magnético por fórmula unitária devida aos elementos Zr e Hf. O papel de blindagem associado aos estados s-p será discutido adiante.

## V.3.1.1 - Descrição da banda 3d do Fe

Devido a inexistência de qualquer cálculo de banda para os compostos  $ZrFe_2$  e  $HfFe_2$ , necessita-se estimar o número de elétrons de caráter d, s ou p nestes sistemas em cada sítio. Pela mesma razão também deve-se modelar as formas de bandas (ver os resultados dos trabalhos de Hasegawa e Kanamori mostrados anteriormente). Quando eventualmente forem conhecidos resultados teóricos de cálculos de bandas (como os obtidos para  $ZrV_2$  por Jalborg e Freemann, 1980) poder-se-á adotar formas mais realistas. Por esta razão continuaremos a formular o modelo de forma geral, deixando os aspectos numéricos e formas específicas para o parágrafo V.4.

Partindo-se de  $HfFe_2$  podemos estabelecer que o número total de elétrons d no composto é:

$$n_t^d = \frac{2}{3} n_{Fe}^{(o)d} + \frac{1}{3} n_{Hf}^{(o)d} \quad (V.50)$$

onde o índice (o) significa o número de elétrons (d) associados ao Fe e Hf. Quando ocorre a substituição de átomos de Hf por Zr, considerando que cada átomo de Zr contribui com  $n_{Zr}^{(o)d}$ , o número de elétrons introduzido no sistema pela troca de  $(1-x)Zr$  é dado por:

$$\frac{1}{3} \left[ (1-x) n_{Zr}^{(o)d} + x n_{Hf}^{(o)d} \right] \quad (V.51)$$

Como queremos preservar o caráter de isoeletronicidade destes compostos, a banda local do Fe ("reservatório") deve

transferir (ou receber) elétrons para (ou de) sítios B (Zr ou Hf). Os números de ocupação do Fe em função da concentração  $n_{\text{Fe}}^{\text{d}}(x)$  é expresso por

$$n_{\text{Fe}}^{\text{d}}(x) = \frac{n_{\text{t}}^{\text{d}} - 1/3 \left[ (1-x) n_{\text{Zr}}^{(\text{o})\text{d}} + x n_{\text{Hf}}^{(\text{o})\text{d}} \right]}{2/3}. \quad (\text{V.52})$$

O momento magnético associado à banda 3d do Fe pode ser obtido a partir da eq. (V.52). Para tal considere-se a aproximação HF para a interação coulombiana ( $U_{\text{Fe}} n_{\text{Fe}\uparrow}^{\text{d}} n_{\text{Fe}\downarrow}^{\text{d}}$ ) e por definição tome-se a banda do Fe centrada em 0 ( $\epsilon_{\text{Fe}} = 0$ ), que permite escrever:

$$n_{\text{Fe}}^{\text{d}}(x) = n_{\text{Fe}\uparrow}^{\text{d}} + n_{\text{Fe}\downarrow}^{\text{d}} \quad (\text{V.53a})$$

$$n_{\text{Fe},\sigma}^{\text{d}} = \int_{-\infty}^{\epsilon_{\text{F}}(x)} \rho_{\text{Fe}}^{\text{d}}(\epsilon - U_{\text{Fe}} n_{\text{Fe},-\sigma}^{\text{d}}) d\epsilon. \quad (\text{V.53b})$$

Das equações (V.53) determina-se autoconsistentemente os valores da energia de Fermi e a magnetização

$$m_{\text{d}}^{\text{Fe}}(x) = n_{\text{Fe}\uparrow}^{\text{d}} - n_{\text{Fe}\downarrow}^{\text{d}}. \quad (\text{V.53c})$$

Além da solução magnética, as equações (V.53) sempre tem uma solução paramagnética definida por  $n_{\text{Fe}\uparrow}^{\text{d}} = n_{\text{Fe}\downarrow}^{\text{d}} = n_{\text{Fe}}^{\text{d}}(x)/2$ , com o nível de Fermi dado por:

$$\frac{n_{\text{Fe}}^{\text{d}}(x)}{2} = \int_{-\infty}^{\epsilon_{\text{F}}(x)} \rho_{\text{Fe}}^{\text{d}}(\epsilon - U_{\text{Fe}} n_{\text{Fe}}^{\text{d}}(x)/2) d\epsilon. \quad (\text{V.54})$$

Então, claramente, para uma dada forma de banda  $\rho_{Fe}^d(\epsilon)$ , para  $x = 1$  usando-se (V.52) e (V.53b) pode-se ajustar o parâmetro de interação coulombiana  $U_{Fe}$  medido em unidades de meia largura de banda, que melhor reproduz o resultado experimental  $m_d^{Fe}(1)$ . Uma vez determinado  $U_{Fe}$  (consistente com a aproximação HF) o momento magnético em função da concentração é completamente determinado por (V.52) e (V.53b). Então não existem mais parâmetros livres na determinação da estrutura eletrônica 3d. Como consequência da hipótese "reservatório" temos uma variação linear para  $n_{Fe}^d(x)$  que tem uma implicação direta na contribuição d para o deslocamento isomérico, como será visto adiante e constitui-se um teste para o modelo.

#### V.3.1.2 - Bandas locais desordenadas (Zr e Hf)

Dentro do modelo reservatório, o sítio B (Zr ou Hf) fica reduzido ao problema de uma "liga binária", que é completamente definido dados centros e larguras de bandas. Neste contexto, as formas de banda podem ser diversas em relação a  $\rho_{Fe}^d(\epsilon)$  contrariamente à situação do "modelo de liga" onde as densidades são necessariamente homotéticas. Então, dentro da teoria CPA, e usando a nomenclatura mencionada em (V.2.2) podemos reescrever a equação (V.46) como

$$F = F(z-\Sigma) = \int \frac{\rho^{(i)}(\epsilon') d\epsilon'}{z-\Sigma(z, \epsilon_{Hf}^d, \epsilon_{Zr}^d) - \epsilon'}, \quad (V.55)$$

onde (i) designa o sítio A de  $AB_2$  ocupado por Zr ou Hf. As densidades parciais (V.48b) então são definidas como:

$$\rho_d^{(i)}(\epsilon, x, \epsilon_{Zr}^d, \epsilon_{Hf}^d) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G_d^{(i)}(\epsilon + i\epsilon, \epsilon_{Zr}^d, \epsilon_{Hf}^d), \quad (\text{V.56a})$$

onde

$$G_d^{(i)}(z, \epsilon_{Zr}^d, \epsilon_{Hf}^d) = \frac{F}{1 - [\epsilon_i - \Sigma(z, \epsilon_{Zr}^d, \epsilon_{Hf}^d)] F}, \quad (\text{V.56b})$$

e os números de ocupações (V.47) reescrevem-se como:

$$n^{(i)}(x) = n_i^d(\epsilon_F(x) | \epsilon_{Zr}^d | \epsilon_{Hf}^d) = \int^{\epsilon_F(x)} \rho_d^{(i)}(\epsilon, x, \epsilon_{Zr}^d, \epsilon_{Hf}^d). \quad (\text{V.56c})$$

Em vista de  $\epsilon_F(x)$  já estar fixado pelo procedimento descrito para a banda do Fe, a definição dos centros  $\epsilon_{Zr}^d$  e  $\epsilon_{Hf}^d$  deve ser obtida da seguinte maneira. A equação (V.56c) deve ser resolvida de modo que para  $x = 1$ ,  $\rho_d^{Hf}(\epsilon)$  reproduza a forma de banda escolhida para o Hf, e que sua integral do baixo da banda até  $\epsilon_F(1)$  resulte  $n^{(i)}(1) = n_{Hf}^{(o)d}$ . A conservação do número de elétrons distribuídos entre Zr e Hf implica no nível autoconsistente para  $\epsilon_{Zr}^d(x)$  como sendo

$$\frac{1}{3} \left[ (1-x)n_{Zr}^{(o)d} + x n_{Hf}^{(o)d} \right] = \frac{1}{3} \left[ (1-x)n_{Zr}^d(\epsilon_F(x) | \epsilon_{Zr}^d(x) | \epsilon_{Hf}^d) + x n_{Hf}^d(\epsilon_F(x) | \epsilon_{Zr}^d(x) | \epsilon_{Hf}^d) \right]. \quad (\text{V.57})$$

Claramente para  $x = 0$ , a equação (V.57) determina  $\epsilon_{Zr}^d(0)$  de modo

que a integral da densidade  $\rho_d^{Zr}$  resulte exatamente igual a  $n_{Zr}^{(o)d}$  elétrons.

### V.3.1.3 - Bandas de condução sp

Consideremos agora as densidades de estados para os elétrons de condução sp, a partir das quais calcularemos os respectivos números de ocupações sp, e, por simplicidade, iremos adotar idênticas larguras sp para Zr e Hf.

Inicialmente definamos  $\rho_{Fe}^{SP}(\epsilon)$ . Esta banda local deve ter largura maior que  $\rho_{Fe}^d(\epsilon)$ . Como a parte d já está fixada, para uma particular posição do nível de Fermi  $\epsilon_F(x)$  determinaremos  $\epsilon_{Fe}^{SP}(x)$  adotando-se o critério de neutralidade local dos átomos de Fe. O número total de elétrons (constante) pode ser escrito como

$$n_t^{Fe} = n_{Fe}^d(x) + n_{Fe}^{SP}(x). \quad (V.58)$$

Esta equação e (V.52) especificam completamente  $\epsilon_{Fe}^{SP}(x)$ .

Para os sítios A duas são as possibilidades na determinação dos centros de bandas.

i) Considere-se a neutralidade de carga global para qualquer x. O número total de elétrons sp presentes em  $HfFe_2$  é dado por

$$n_t^{SP} = \frac{2}{3} n_{Fe}^{SP}(1) + \frac{1}{3} n_{Hf}^{SP}(1), \quad (V.59a)$$

onde  $n_{Hf}^{SP}(1)$  pode ser definido a partir da tetravalência do átomo

mo de Hf, que implica

$$n_{\text{Hf}}^{(0)\text{sp}} = n_{\text{Hf}}^{\text{sp}}(1) = 4 - N_{\text{Hf}}^{(0)\text{d}}. \quad (\text{V.59b})$$

Novamente como  $\epsilon_{\text{F}}(1)$  é conhecido pode-se definir o nível de  $\epsilon_{\text{Hf}}^{(0)\text{sp}}$ . Do caráter isoeletrônico para qualquer  $x$ ,  $n_{\text{Fe}}^{\text{sp}}(x)$  dado por (V.58) deve satisfazer

$$n_{\text{t}}^{\text{sp}} = \frac{2}{3} n_{\text{Fe}}^{\text{sp}}(x) + \frac{1}{3} \left[ (1-x) n_{\text{Zr}}^{\text{sp}}(\epsilon_{\text{F}}(x) | \bar{\epsilon}_{\text{Zr}}^{\text{sp}}(x) | \bar{\epsilon}_{\text{Hf}}^{\text{sp}}) + x n_{\text{Hf}}^{\text{sp}}(\epsilon_{\text{F}}(x) | \bar{\epsilon}_{\text{Zr}}^{\text{sp}}(x) | \bar{\epsilon}_{\text{Hf}}^{\text{sp}}) \right], \quad (\text{V.59c})$$

com  $\bar{\epsilon}_{\text{Hf}}^{\text{sp}} = \epsilon_{\text{Hf}}^{(0)\text{sp}}$  define-se completamente usando-se (V.59c).

ii) A possibilidade (i) embora simples, não leva em conta na ocupação sp para os sítios do Zr em presença de uma ocupação  $n_{\text{Zr}}^{\text{d}}(x)$  não negligenciável definida em (V.57c). Para uma descrição mais cuidadosa deveríamos considerar o mecanismo de transferência de carga (Giner et al., 1975) escrito como

$$\bar{\epsilon}_{\text{Hf}}^{\text{sp}}(x) = \epsilon_{\text{Hf}}^{(0)\text{sp}}(x) + \lambda_{\text{Hf}} \left[ n_{\text{Hf}}^{\text{sp}}(x) - n_{\text{Hf}}^{(0)\text{sp}} \right] \quad (\text{V.60a})$$

e,

$$\bar{\epsilon}_{\text{Zr}}^{\text{sp}}(x) = \epsilon_{\text{Zr}}^{(0)\text{sp}}(x) + \lambda_{\text{Zr}} \left[ n_{\text{Zr}}^{\text{sp}}(x) - n_{\text{Zr}}^{(0)\text{sp}}(x) \right], \quad (\text{V.60b})$$

onde  $\lambda_{\text{Hf}}$  e  $\lambda_{\text{Zr}}$  são energias coulombianas efetivas (constantes em  $x$ ) e analogamente a (V.59b),  $n_{\text{sp}}^{(0)\text{Zr}}(x) = 4 - n_{\text{Zr}}^{\text{d}}(x)$ . Para  $\lambda_{\text{Hf}} = \lambda_{\text{Zr}} = 0$  as expressões acima reproduzem os resultados (i). Para os valores diferentes de zero,  $\epsilon_{\text{Zr}}^{(0)\text{sp}}$  coincide com o valor obtido em (i), mas agora  $\epsilon_{\text{Hf}}^{(0)\text{sp}}(x)$  é calculado autoconsistentemente.

mente usando as equações (V.60) e (V.59c).

#### V.3.1.4 - Deslocamento isomérico

A interpretação comparativa de dados de deslocamentos isoméricos (IS) apresenta dificuldade em relação a escala de energia absoluta. Em razão disso vamos sugerir aqui, que a maneira de evitar este problema eliminando quantidades nucleares envolvida nas expressões de IS, pode ser feita definindo-se a quantidade  $K_{IS}(x)$  a partir dos resultados experimentais como sendo

$$K_{IS}(x) = \frac{IS(x) - IS(0)}{IS(1) - IS(0)}, \quad (V.61)$$

esta expressão transforma os resultados experimentais (mm/sec) em uma quantidade adimensional que varia entre 0 e 1. A equação (V.61) pode ser escrita em termos de estados  $s$  como

$$K_{IS}(x) = \frac{|\psi_s^t|^2(x) - |\psi_s^t|^2(0)}{|\psi_s^t|^2(1) - |\psi_s^t|^2(0)}, \quad (V.62)$$

Se escrevermos  $|\psi_s^t|^2$  nos núcleos dos átomos de Fe como

$$\begin{aligned} |\psi_s^t(0)|^2(x) = & |\psi_{4s}(n_s(x), n_p(x), n_d(x))|^2 + \\ & + |\psi_{3s}(n_s(x), n_p(x), n_d(x))|^2 + \sum_{n=1}^2 |\psi_{ns}(0)|^2. \end{aligned} \quad (V.63)$$

Para computar  $K_{IS}(x)$  usando os parâmetros do "modelo

reservatório" vamos fazer três hipóteses de simplificação que permitem reescrever a equação (V.63) em uma forma mais conveniente.

i) Devido ao carácter das funções  $\psi_{1s}$  e  $\psi_{2s}$  serem internas adotaremos como boa aproximação a sua invariância ao longo da série.

ii) Adotaremos uma aproximação do tipo de Ingalls (Ingalls, 1967) para tratar efeitos de blindagem da camada interna escrita como

$$|\psi_{3s}|^2 = \alpha_d n_d(x) + \alpha_p n_p(x) + \beta, \quad (V.64)$$

onde  $\alpha_d$ ,  $\alpha_p$  são constantes negativas;  $n_d$  e  $n_p$  são os números de ocupação na banda e  $\beta$  é uma constante correspondente à amplitude 3s no núcleo em ausência de ocupação p e d.

iii) A contribuição dos elétrons 4s é considerada simplesmente proporcional ao número de ocupação do estado s:

$$|\psi_{4s}|^2 = \alpha_s n_s(x). \quad (V.65)$$

Com estas hipóteses a equação (V.14) pode ser escrita como:

$$K_{IS}(x) = \frac{\alpha_s(n_s(x) - n_s(0)) + \alpha_p(n_p(x) - n_p(0)) + \alpha_d(n_d(x) - n_d(0))}{\alpha_s(n_s(1) - n_x(0)) + \alpha_p(n_p(1) - n_p(0)) + \alpha_d(n_d(1) - n_d(0))} \quad (V.66)$$

Como a abordagem da seção anterior considera apenas números de ocupações totais sp, necessitamos outras informações

sobre a distribuição de estados em s e p na densidade local do Fe para podermos utilizar a equação (V.66). Inicialmente consideremos o modelo de Campbell (Campbell, 1969) que estimou esta distribuição como

$$n_s(x) = \frac{1}{4} n_{sp}(x),$$

e

$$(V.67)$$

$$n_p(x) = \frac{3}{4} n_{sp}(x),$$

usando (V.67) e (V.58) em (V.66) após alguma manipulação algébrica chega-se a

$$K_{IS}(x) = \frac{n_d(x) - n_d(0)}{n_d(1) - n_d(0)},$$

$$(V.68)$$

e, se usarmos (V.52) chegaremos finalmente a

$$K_{IS}(x) = x.$$

$$(V.69)$$

Então o uso das aproximações mencionadas e dos ingredientes do "modelo reservatório" nos fornece para  $K_{IS}$  uma linha reta como resultado. Da comparação desta expressão com os resultados experimentais (ver figura IV.13) observa-se desvios da linearidade. Estes desvios relativamente ao aqui deduzido pode ser atribuído a dois fatores principais: a hipótese do modelo de Campbell (eq.(V.67)), e a aproximação do tipo Ingalls (eq.(V.64) e (V.65)).

Para tentar melhorar este modelo, vamos relaxar a condição (V.67) usando (V.53b) para escrever

$$n_d(x) - n_d(o) = \frac{x}{Z} (n_{Zr}^{d(o)} - n_{Hf}^{d(o)}), \quad (V.70a)$$

e

$$n_d(1) - n_d(o) = \frac{1}{Z} (n_{Zr}^{d(o)} - n_{Hf}^{d(o)}). \quad (V.70b)$$

Definindo  $\Delta N = n_{Zr}^{d(o)} - n_{Hf}^{d(o)}$ , temos

$$K_{IS}(x) = \frac{x + \frac{\alpha_p}{\alpha_d} \frac{2}{\Delta N} (n_p(x) - n_p(o)) + \frac{\alpha_s}{\alpha_d} \frac{2}{\Delta N} (n_s(x) - n_s(o))}{1 + \frac{\alpha_p}{\alpha_d} \frac{2}{N} (n_p(x) - n_p(o)) + \frac{\alpha_s}{\alpha_d} \frac{2}{\Delta N} (n_s(1) - n_s(o))}, \quad (V.70c)$$

Uma forma mais adequada pode ser obtida eliminando-se as diferenças  $n_p(x) - n_p(o)$  e  $n_p(1) - n_p(o)$  usando-se a condição da carga total do Fe (equação (V.58)) reescrita como

$$n_t^{Fe} - n_d^{Fe}(x) = n_s(x) + n_p(x), \quad (V.70d)$$

que resulta para (V.70c)

$$K_{IS}(x) = cx + \frac{2L}{\Delta N} c(n_s^{Fe}(x) - n_s^{Fe}(o)), \quad (V.71a)$$

onde  $c$  é definido por

$$c = \left[ 1 + \frac{2L}{\Delta N} (n_s^{Fe}(1) - n_s^{Fe}(o)) \right]^{-1}, \quad (V.71b)$$

com

$$L = (\alpha_s - \alpha_p) / (\alpha_d - \alpha_p).$$

As expressões acima (V.71a,b) mostram que os desvios

da linearidade (V.69) dependem dos sinais e magnitudes de  $2L/\Delta N$  e da diferença nos números de ocupações ( $n_s^{\text{Fe}}(x) - n_s^{\text{Fe}}(0)$ ). Por exemplo para  $c > 1$  e com o segundo termo em (V.71a) negativo uma curvatura convexa é obtida para  $K_{IS}(x)$  analisados com base em (V.71).

### V.3.2 - Modelo da "Liga Ternária"

O "modelo da liga ternária" é uma extensão da liga binária CPA e foi inicialmente desenvolvido por Jo et al (Jo,1973) para ligas ternárias ferromagnéticas de FeNiCo, FeNiMn e NiCoMn.

Os nossos compostos  $T_{1-x}^I T_x^{I'} Fe_2$  são considerados uma liga ternária com concentrações  $c_{\text{Fe}} = \frac{2}{3}$ ,  $c_{T^I} = \frac{1}{3}(1-x)$ ,  $c_{T^{I'}} = \frac{1}{3}x$  respectivamente. As expressões CPA (equações (V.55) e (V.56)) podem ser extendidas como funções dependentes de três variáveis em vez de duas, obtendo-se as correspondentes expressões para os propagadores, densidades parciais e condições de autoconsistência. Para não alongarmo-nos, deixaremos de desenvolver aqui estas expressões, mas simplesmente iremos enfatizar as principais hipóteses e diferenças com relação ao "modelo reservatório".

i) A primeira diferença é que agora temos uma rede com átomos Fe,  $T^I$  e  $T^{I'}$  randomicamente distribuídos. Não ocorre uma sub-rede preferencialmente ocupada por Fe, ou seja, qualquer sítio da rede pode ser ocupado por qualquer dos três átomos com probabilidades dadas pelas respectivas concentrações.

ii) Neste enfoque, analogamente ao "reservatório", são parâmetros da teoria CPA: os números iniciais de ocupação ( $n_i^{(0)d}$ ,

$i = \text{Fe, Zr, Hf}$ ); as posições dos centros de banda  $\epsilon_i$ ; as interações coulombianas intra-atômicas  $U_i (U_{\text{Fe}} > U_{\text{Zr}} > U_{\text{Hf}})$  e novamente não se inclui desordem não-diagonal. As correlações de troca são tratadas em HF, com níveis efetivos de energia dados por  $\epsilon_i = \epsilon_{i\sigma} + U_i n_i, -\sigma$ . Na abordagem de desordem diagonal CPA, uma forma de banda comum para a densidade de estados deve ser adotada. Isto difere do "modelo reservatório", onde em princípio a banda local do Fe pode ter forma diversa daquelas adotadas para o Zr e o Hf. A condição de neutralidade total para esta "liga ternária" é dada então por:

$$\sum_{i=\text{Fe, Hf}} c_i n_i^{(0)d} = \sum_{j=\text{Fe, Zr, Hf}} c_j \int^{\epsilon_F} \rho_{od}^{(j)}(\epsilon, c_j, \epsilon_{\text{Fe}\sigma}^d, \epsilon_{\text{Zr}\sigma}^d, \epsilon_{\text{Hf}\sigma}^d) d\epsilon \quad (\text{V.72})$$

iii) Contrariamente ao que ocorre no "reservatório" não podemos aqui, obter inicialmente parametrizações para as variáveis do Fe independentes das dos sítios T. Isto, além de envolver enormes tempos de processamento nos procedimentos numéricos, não permite uma comparação unívoca dos resultados com os dados experimentais disponíveis até agora. Por isto, a nível de resultados numéricos, restringiremo-nos a comparar apenas as soluções paramagnéticas do "modelo liga" com os correspondentes do "reservatório". Isto será feito no próximo parágrafo, o de procedimento numérico.

## V.4 - Resultados Numéricos

### V.4.1 - Modelo "Reservatório"

Dentro das hipóteses do modelo, os momentos magnéticos são associados somente aos elétrons 3d (como no caso do  $\text{YFe}_2$  estabelecido por Cyrot e Lavagna, 1979). Necessitamos então definir  $U_{\text{Fe}}$ ,  $n_i^0$  e  $\rho_{\text{Fe}}^d$ . Na ausência de qualquer cálculo de banda para  $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{Fe}_2$  que seja do nosso conhecimento, adotamos formas simples, que estão mostradas na figura V.3a. Como é usual, tomamos a semilargura igual a 1, e todos os demais parâmetros serão a partir disto medidos em unidades desta semilargura. Para o número de elétrons no Fe seguimos Cyrot e Lavagna e adotamos  $n_{\text{Fe}}^{(0)d} = 7$ . Resta portanto definir  $n_{\text{Hf}}^{(0)d}$  e  $n_{\text{Zr}}^{(0)d}$ . Como se espera que os níveis  $\epsilon_{\text{Zr}}$  e  $\epsilon_{\text{Hf}}$  tenham energias maiores que o Fe ( $\epsilon_{\text{Fe}}^d = 0$  tomado como valor de referência) adotaremos  $n_{\text{Zr}}^{(0)d} = 1$  e  $n_{\text{Hf}}^{(0)d} = 0.1$ . A arbitrariedade que se dá na escolha destes valores, só será evitada quando dispuser-se de cálculos de banda. No entanto, ainda o trabalho de Cyrot nos auxilia a justificar a plausibilidade dos valores escolhidos. Os valores calculados por estes autores para  $\text{ZrV}_2$  são  $n_{\text{V}}^d = 3.6$  e  $n_{\text{Zr}}^d = 2.8$  refletindo o fato de V aparecer no início da série. Quando se vai ao longo da série 3d do V para o Fe espera-se que diminua a largura da banda, e isto combinado com os altos valores dos níveis para o Hf e Zr sugere os pequenos números de ocupação adotados.

Considere-se inicialmente o composto  $\text{HfFe}_2$  que tem momento medido igual a  $1.35 \mu_B$ . Usando-se (V.52) com  $x = 1$  e (V.54) pode-se obter para as formas de banda usadas (figura V.3a) valo

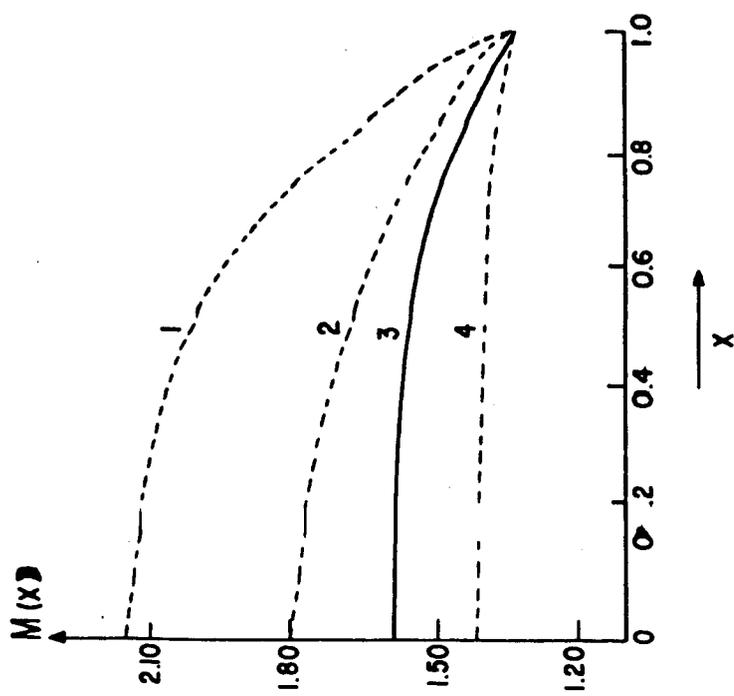


Figura V.3b - Curvas de magnetização em função da concentração para o modelo reservatório.

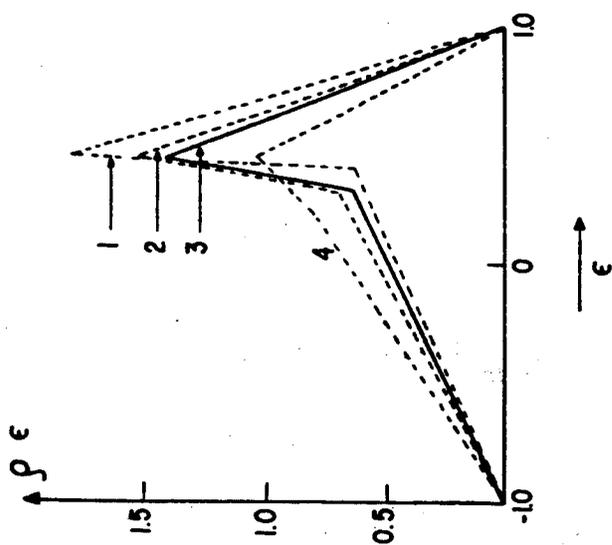


Figura V.3a - Formas das densidades de estado  $\rho_{Fe}(\epsilon)$ .

res do parâmetro de interação coulombiana  $U_{Fe}$  que reproduzem o momento observado. Todos esses valores (da ordem de 0.8) são perfeitamente compatíveis com a aproximação de HF adotada. No outro limite ( $x = 0$ ) as magnitudes obtidas (figura V.3b) para a magnetização depende, de uma maneira bastante sensível, da forma de banda escolhida. A característica comum de todas as curvas mostradas na figura V.3b é o momento magnético decrescente quando a concentração varia de  $x = 0$  a  $x = 1$ .

A forma que melhor reproduz a magnetização em ambos os limites é a 3 (linhas sólidas nas figuras V.3a e b). Esta será a forma adotada daqui para diante nos demais cálculos.

Usando-se agora (V.56c) e a condição de neutralidade de carga (V.57) podemos calcular  $\epsilon_{Zr}^d(x)$  com  $\epsilon_{Hf}^d$  sendo determinado no limite  $x = 1$ , considerado o valor dado para  $n_{Hf}^{(o)d}$ . Na figura V.4a estão os resultados para os valores de energias dos centros de banda e os números de ocupações para o Hf e o Zr respectivamente. A figura V.4b ilustra os resultados CPA para as densidades locais.

Consideremos agora os estados sp. As energias  $\epsilon_{Fe}^{sp}(x)$  podem ser determinadas usando-se a condição de neutralidade local de carga expressa por (V.58). Os resultados são mostrados na figura V.5a bem como os números de ocupações para a forma de banda graficada no topo da figura. De modo análogo ao feito para a parte d as ocupações  $n_{Zr}^{sp}(x)$  e  $n_{Hf}^{sp}(x)$  podem ser obtidas da condição de neutralidade de carga expressa pela equação (V.59c) cujos resultados estão mostrados na figura V.5b. Na mesma figura as linhas tracejadas mostram o número total (d+sp) em cada sítio. Desvios de neutralidade local são evidentes da análise

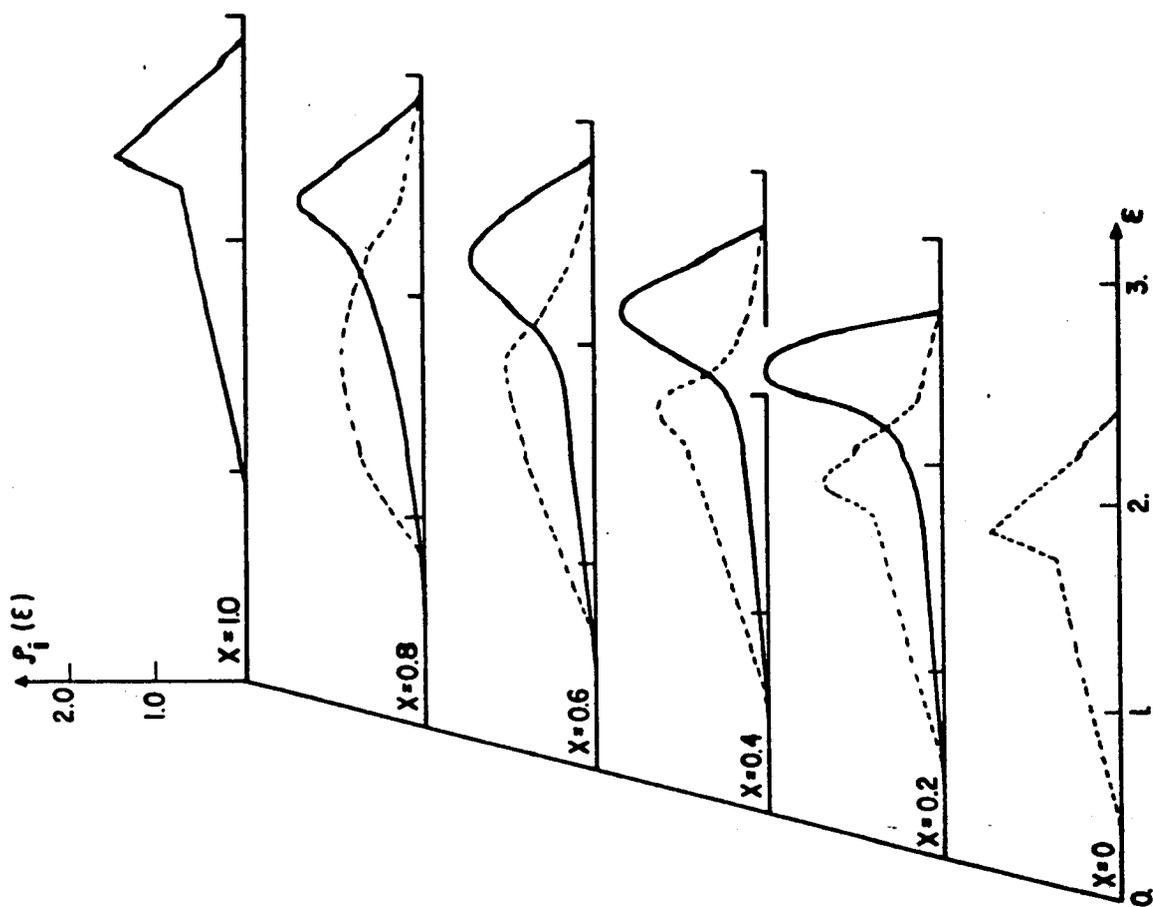


Figura V.4b - Densidades parciais  $\rho_{Zr}^d$  (linha pontilhada) e  $\rho_{Hf}^d$  (linha cheia), para algumas concentrações.

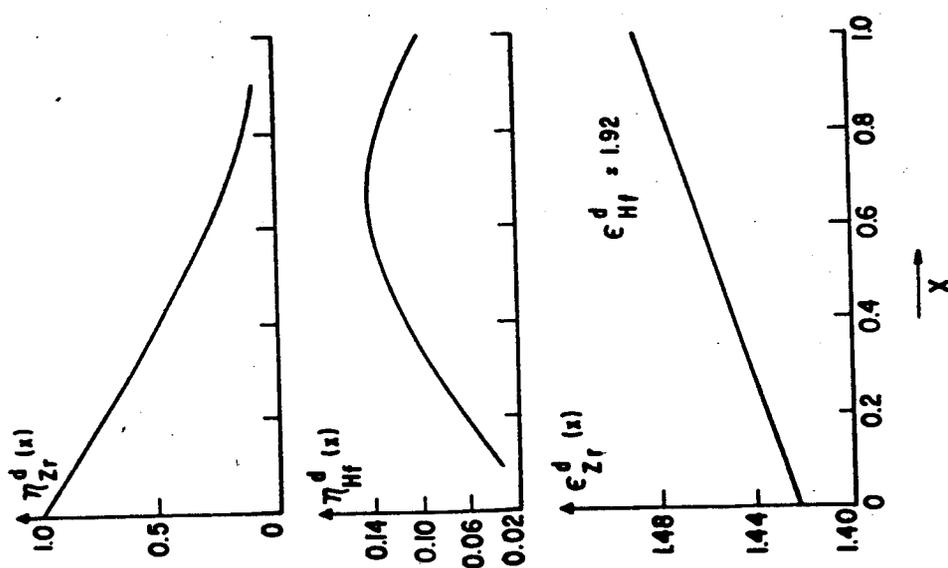


Figura V.4a - Valores dos centros de banda e números de ocupação em função da concentração.

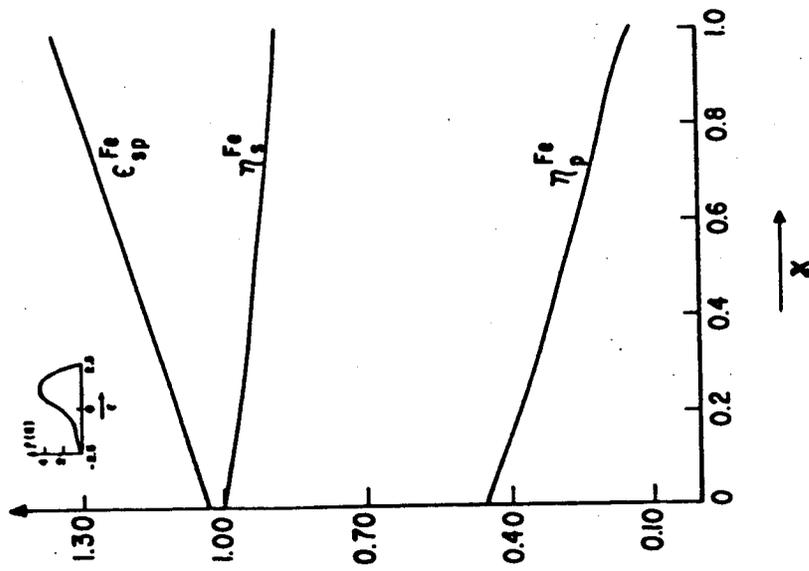


Figura V.5a - Energia  $\epsilon_{sp}$  e ocupações s e p em função da concentração.

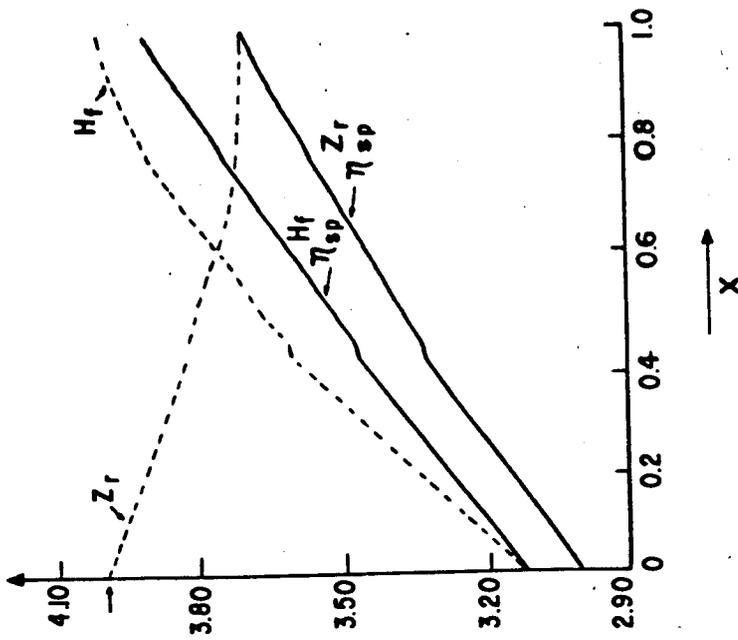


Figura V.5b - Números de ocupações sp (linha sólida) e total (d+sp) (linhas tracejadas) em função da concentração.

da figura. Estes desvios podem ser corrigidos através da abordagem mais elaborada proposta em (V.60). No entanto a solução desta sã serã factível quando for possível dispor-se de resultados experimentais que mostrem a contribuição s para estes sítios, semelhantemente ao deslocamento isomérico para o sítio do Fe. Estes dados poderiam ser obtidos por medidas de tempo de vida em  $Zr^{89}$  (Auric et al., 1974).

#### V.4.2 - Modelo da "liga ternária"

Como mencionamos na formulação, somente cálculos para a solução paramagnética foram feitos para comparação. Para tanto adotamos a forma de  $\rho_{Fe}^d(\epsilon)$  (forma 3 na figura V.3a) para as densidades locais  $\rho_i^d(\epsilon)$  ( $i = Fe, Zr$  e  $Hf$ ) que devem necessariamente ser iguais na abordagem da liga ternária. Várias tentativas foram feitas para conjuntos de parâmetros razoáveis ( $\epsilon_i^d$  e  $U_i$ ). Os resultados CPA são inconsistentes no que se refere as grandes magnitudes para os valores de  $n_{Zr}^d(x)$  e  $n_{Hf}^d(x)$  e suas muito pequenas diferenças relativas, em contradição com os níveis  $\epsilon_{Zr}^d(\epsilon)$  e  $\epsilon_{Hf}^d(\epsilon)$  que são esperados ter energias altas. Também os resultados para o sítio do Fe não produzem bons andamentos para o deslocamento isomérico. Estes resultados contrastam com os obtidos para as ligas de Fe, Co e Ni (Jo et al., 1973). Essas ligas são caracterizadas por números de ocupações  $n_{\alpha}^{(o)d}$  ( $\alpha = Fe, Co, Ni$ ) com valores próximos, bem como das respectivas interações coulombianas  $V_{\alpha}$ . Também as energias  $\epsilon_{\alpha}^d$  são próximas, e variam muito pouco com a concentração. Para os nossos intermetálicos, princi

palmente as largas diferenças em  $n_i^{(0)d}$ , e secundariamente as diferenças em  $U_i$  tendem a produzir resultados insatisfatórios. Isto sugere que nos intermetálicos aqui considerados a melhor maneira de obter-se resultados consistentes é a adotada no "modelo reservatório", onde ocorre uma sub-rede ocupada apenas por um tipo de átomo.

#### V.4.3 - Deslocamento isomérico

A conexão entre os resultados do deslocamento isomérico e a banda sp do Fe pode ser feita do seguinte modo. Considere a figura V.6 obtida a partir dos dados experimentais (correspondentes ao sítio II) mostrados na figura IV.13a. A linha pontilhada representa a relação linear para  $K_{IS}(x)$  predita pela aproximação Campbell (V.64). Para obter-se uma melhor concordância com os valores experimentais podemos relaxar esta condição, conforme o discutido no parágrafo V.3.1.4. Para isto deve-se sugerir uma distribuição em energia para os estados s e p, e desta distribuição calcular  $K_{IS}(x)$  usando (V.67). Nós fizemos isto escolhendo uma densidade de estados do tipo Moriya descrita como

$$\rho_{Fe}^{sp}(\epsilon) = \frac{1}{4} \frac{0.75}{\Delta_{Fe}^{sp}} \left[ 1 - \left( \frac{\epsilon - \epsilon_{Fe}^{sp}(x)}{\Delta_{Fe}^{sp}} \right)^2 \right] + \frac{3}{4} \frac{0.75}{R\Delta_{Fe}^{sp}} \left[ 1 - \left( \frac{\epsilon - \epsilon_{Fe}^{sp}(x) - (1-R)\Delta_{Fe}^{sp}}{R\Delta_{Fe}^{sp}} \right)^2 \right]. \quad (V.73)$$

Na equação (V.73),  $\Delta_{Fe}^{sp}$  é a largura total da sub-banda sp total do Fe; 0.75 é a normalização da banda, R é um parâme-

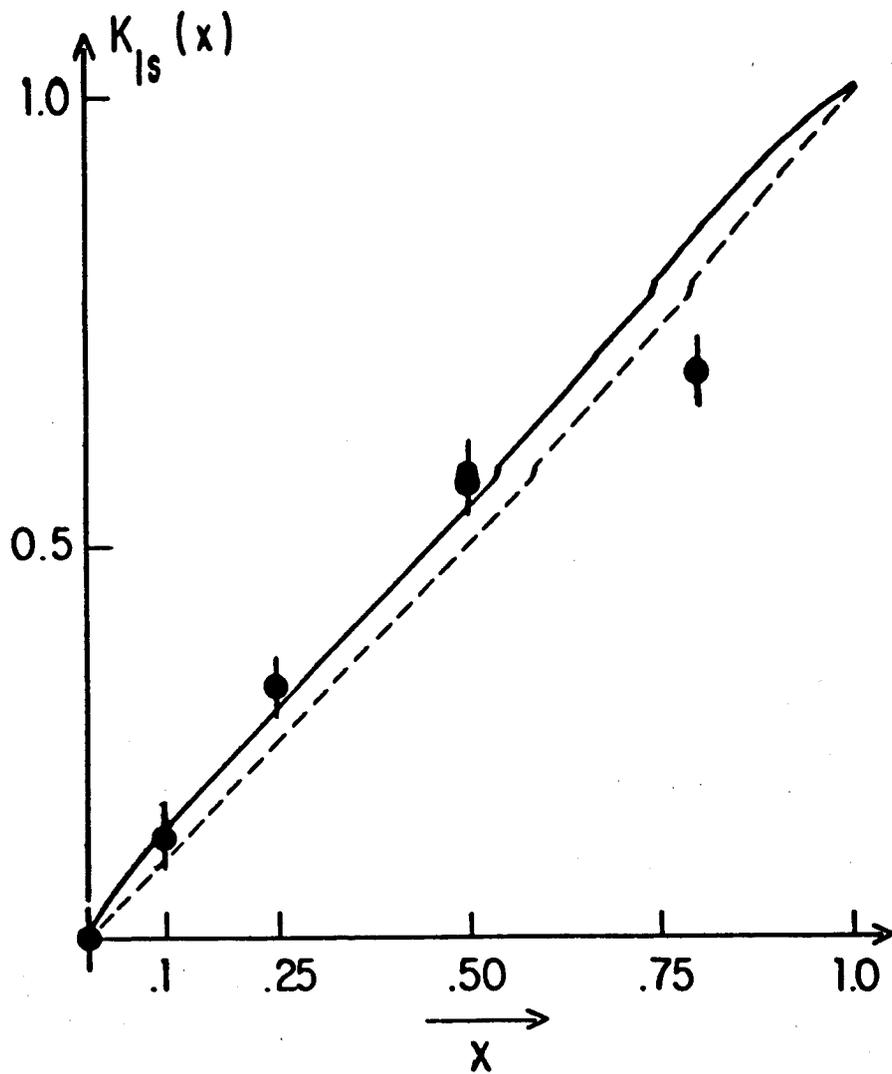


Figura V.6 - Valores experimentais e predições teóricas para  $K_{Is}(x)$  (ver texto).

tro medindo a largura da parte p nesta banda sp. Os fatores  $\frac{1}{4}$  e  $\frac{3}{4}$  asseguram a normalização correta para o número total de elétrons sp.  $\epsilon_{Fe}^{SP}(x)$  é determinada, como já vimos, a partir de (V.58), mas agora (V.73) depende da escolha de R. A única restrição imposta em (V.73) é que coincidam os topos das bandas s e p.

A largura da banda sp, por suposto, deve ser tomada maior que a correspondente para elétrons d. Usando (V.73) autoconsistentemente com  $\epsilon_{Fe}^{SP}(x)$  e integrando-se o primeiro termo até  $\epsilon_F(x)$  pode-se obter  $n_s(x)$  para ser usado em (V.71) e com isto resultar os correspondentes valores para  $K_{IS}(x)$ . Como L em (V.71) não é conhecido procede-se da seguinte maneira. Entra-se com o valor experimental de  $K_{IS}(x_0)$ , onde  $x_0$  é o menor valor não nulo disponível para a concentração, e determina-se  $2L/\Delta N$ . A partir deste valor calcula-se  $K_{IS}$  para outras concentrações. Uma família de curvas pode então ser obtida para diferentes valores de R, até encontrar-se a que melhor ajusta-se aos dados (linha cheia na figura V.6).

Como produto desta formulação pode-se calcular o calor específico eletrônico em função da concentração (figura V.7). A linha cheia mostra a relação normalizada  $\gamma_d(x) - \gamma_d(0) / \gamma_d(1) - \gamma_d(0)$  que é a soma da contribuição dos estados 3d (linha tracejada) e estados d do sítio T (linha traço-ponto).

Nestes resultados, estão deliberadamente excluídos os elétrons de condução sp, desde que, como mencionado ao longo deste parágrafo, mais dados experimentais são necessários para definir as larguras reais das densidades locais nos sítios T. Estes resultados quando disponíveis devem auxiliar na decisão sobre a forma de banda 3d adotada, a qual espera-se domine o com

portamento do calor específico eletrônico.

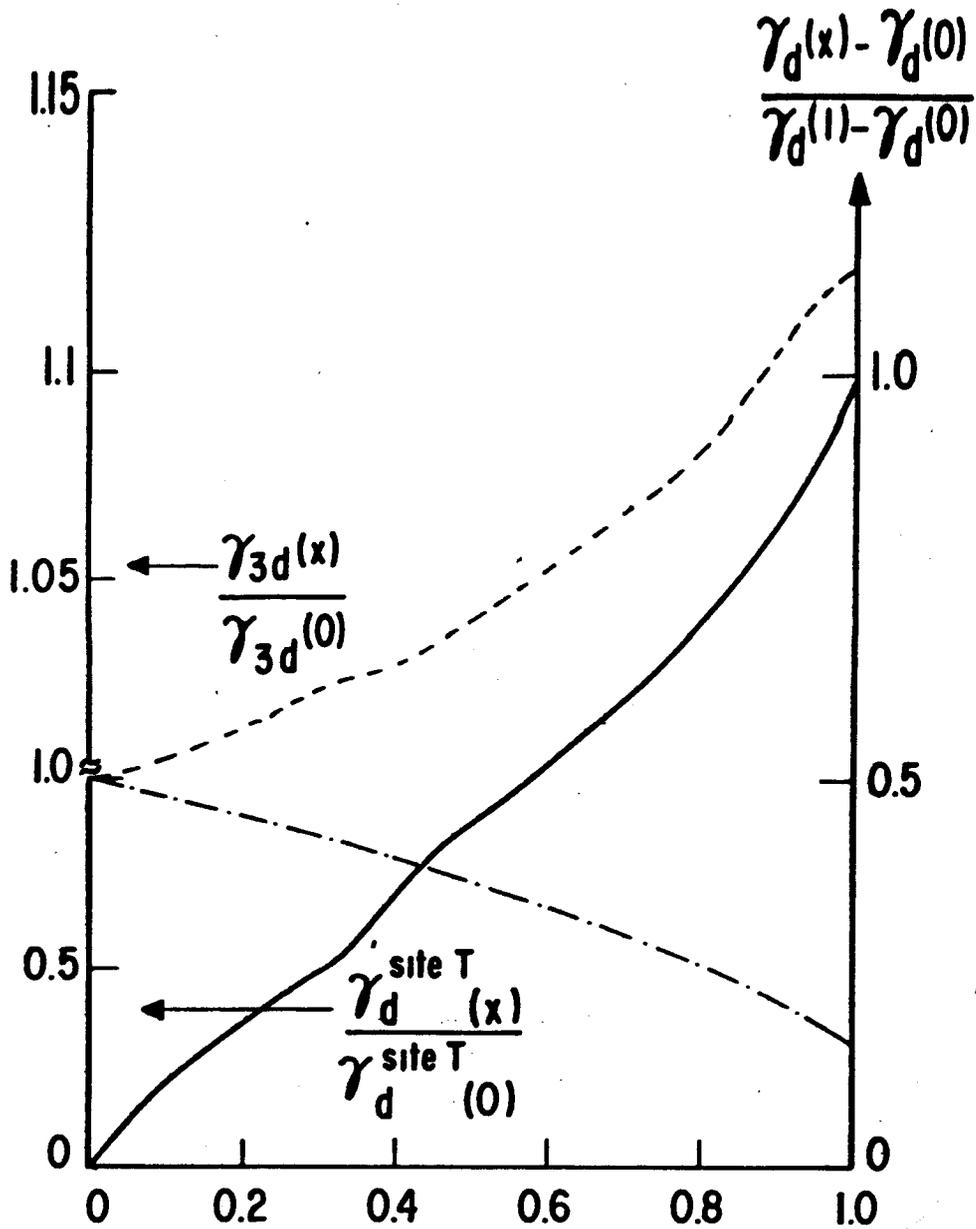


Figura V.7 - Resultados para o calor específico eletrônico calculados no modelo "reservatório".

#### V.5 - Modelo para a Interação Quadrupolar

A interação quadrupolar elétrica ( $\Delta\epsilon_Q$ ) associada a um

gradiente de campo elétrico pode ser dividida em duas partes, denominadas contribuições eletrônica e de rede.

A contribuição de rede pode em geral ser calculada como uma soma sobre várias camadas de vizinhanças em relação ao sítio considerado como origem. Os resultados destes cálculos dependem drasticamente de potenciais e mecanismos de blindagens adotados (Kaufmann, 1979; Livi, R., 1979).

A contribuição eletrônica associada a efeitos de não esfericidade dos estados eletrônicos é também um considerável problema, e requer para sua avaliação trabalhosos cálculos de banda. A inexistência de uma abordagem geral e satisfatória para esta questão reflete as especificidades e dificuldades envolvidas no mesmo.

Neste parágrafo vamos apenas sugerir um modelo para interpretar os resultados experimentais mostrados na figura IV.14.

Como acabamos de mostrar ao longo deste capítulo, os intermetálicos do nosso atual interesse tem uma alta densidade de estados  $d$ . Como a interação quadrupolar é localizada, e para uma alta densidade de estados  $d$  também os mecanismos de blindagem são muito localizados, vamos considerar somente a contribuição eletrônica, descartando portanto a contribuição da rede. Esta mesma hipótese foi sugerida muito recentemente por Wiensiger (1981) para abordar resultados das séries  $Zr(FeAl)_2$  e  $Zr(Fe,Co)_2$ .

Adotada esta hipótese, e dentro da aproximação de ligações fortes usada até aqui para descrever a estrutura dos intermetálicos em questão, o modelo pode ser formulado do seguinte modo. Suponha-se que exista uma simetria axial para a interação e seja o operador desta interação escrito como

$$\bar{O}_{\text{quad}} = A(3z^2 - r^2), \quad (\text{V.73})$$

onde A inclui todas as variáveis não angulares do mesmo.

Para a simetria dada da estrutura cristalina, o cálculo dos elementos de matriz deste operador para os correspondentes estados de Bloch da representação irredutível que caracteriza a estrutura resulta (Amaral, Livi e Gomes, 1982 (d)).

$$E_{\text{quad}} = \alpha \left\{ \frac{4}{7} (n_{xy} + n_{x^2-y^2}) - \frac{2}{7} (n_{xz} - n_{yz}) \quad \frac{4}{7} n_{d_{z^2}} \right\} \quad (\text{V.74})$$

onde os números de ocupações  $n_{\Gamma}$  são definidos como

$$n_{\Gamma} = \int^{\epsilon_F} \rho^{\Gamma}(\epsilon) d\epsilon$$

e onde  $\rho^{\Gamma}$  são as densidades parciais de estado ( $\Gamma = xy, xz, d_{z^2}$  e  $x^2-y^2$ ) centradas em energias  $\epsilon_{\Gamma}$  e com larguras  $\omega_{\Gamma}$ .

Para um conjunto dado destes parâmetros o nível de Fermi é fixado pelo número total de elétrons  $d$  nos sítios de Fe adotado anteriormente, conforme o descrito na equação (V.22). Como o resultado desta equação reflete as transferências de cargas entre as bandas 3d, 4d e 5d ao longo da série (Zr,Hf)Fe<sub>2</sub> e define a ocupação de carácter sp (figuras V.5a e b) através da imposição da neutralidade local de carga, podemos calcular (V.74) de forma autoconsistente. Resultados numéricos preliminares evidenciam que os andamentos experimentais (figuras IV.14a e b) podem ser reproduzidos por este modelo.

## V.6 - Comentários Finais

Como mencionado na introdução deste capítulo, formulamos dois modelos para compostos  $(T_{1-x}^I T_x^{II})Fe_2$ . Além da formulação em si mesma e dos resultados explicitados no parágrafo V.4, gostaríamos de no final deste capítulo enfatizar os seguintes aspectos:

i) O modelo "reservatório" é o que melhor descreve estes compostos, e, da comparação de ambos modelos estabelece-se que na sub-rede do Fe é negligenciável a probabilidade de ocupação por átomos de Hf ou Zr.

ii) Estas conclusões no entanto, são devidas a comparações entre resultados numéricos do que poderíamos denominar modelos extremos, e sem a verificação das mesmas para várias formas de bandas. Portanto, estas conclusões devem ser entendidas mais como evidências do que como afirmações extenuantemente comprovadas.

iii) Como inexistem cálculos de banda para os compostos da série  $(Zr,Hf)Fe_2$ , a forma de banda adotada (figura V.3a) é a mais simples que encontramos de modo a reproduzir os resultados experimentais, o que em absoluto assegura que outras formas não o façam. Em particular, como mostrado no final do parágrafo V.4.3, quando medidas de calor específico forem disponíveis, poder-se-a tornar mais realista a forma a ser usada.

iv) esta arbitrariedade de escolha, que leva a adoção de uma forma simples para a banda, pode implicar em valores para os parâmetros CPA (interações coulombianas, energias de cen-

tros de bandas, etc.) bastante não razoáveis. Neste sentido a forma adotada assemelha-se à usada em outros sistemas (figura V.1a), e isto possibilitou-nos um relativo controle dos nossos resultados, uma vez que os valores que usamos para os parâmetros CPA são compatíveis com os mostrados na figura V.1b, que por sua vez reproduzem os resultados da figura V.1c.

v) a análise de dados de deslocamento isomérico na forma da equação (V.61) mostrou-se a mais conveniente para descrever o comportamento ao longo da série. Isto sugere que o mesmo procedimento deve ser adotado quando analisarmos outras grandezas hiperfinas em função da concentração, evitando com isso constantes multiplicativas que representam termos de origem nuclear.

vi) dentro desta perspectiva, os resultados de campos hiperfinos podem ser abordados do seguinte modo: partindo-se da equação (IV.5) podemos escrever como

$$\frac{H_{hf}(x)}{H_{hf}(0)} = \frac{m_s(x) - \beta m_d(x)}{m_s(0) - \beta m_d(0)},$$

onde  $\beta = k_{m1}/A(z)$  é uma constante ao longo da série. Os andamentos de  $H_{hf}$  seriam então determinados somente pelas variações de  $m_d$ ,  $m_s$ . Estas, escritas em termos dos números de ocupações, podem ser obtidas consistentemente com os valores para outras grandezas, ou seja, dentro de um mesmo modelo para a estrutura eletrônica.

Tempo e espaço eu confundo  
E a linha de mundo  
é uma reta fechada.

Paulo Vanzolini - Tempo e espaço.

## VI - CONCLUSÃO

O presente trabalho de tese estudou os aspectos das estruturas eletrônicas de compostos intermetálicos pseudo binários do tipo fases de Laves, e as interdependentes relações destes com grandezas magnéticas e cristalinas medidas por técnicas hiperfinas, espectroscopia de raios X e magnetometria, com ênfase em compostos de metais de transição.

Conforme proposta apresentada na introdução desta tese, dada a relativa independência das abordagens feitas nos capítulos, encontram-se ao final dos mesmos as conclusões pertinentes. Além destas, neste último capítulo, gostaríamos de situar o trabalho em um contexto mais amplo, através de mais algumas considerações.

É sabido que nos compostos entre metais de transição, assim como nos metais puros, são as correlações entre elétrons d que determinam as propriedades magnéticas. O modelo qualitativo formulado no capítulo II mostrou que, além de determinar os aspectos magnéticos, as diferenças relativas de ocupação d entre sítios são também responsáveis pelos comportamentos observados para os parâmetros de rede. Apesar da simplicidade do modelo, é evidente a validade do mesmo para uma considerável quantidade de resultados experimentais. Acreditamos que esta extensa aplicabilidade além de justificar as conclusões obtidas, sustentam as sugestões que foram feitas de como elaborar o modelo de forma que, mais que descrever andamentos gerais para os parâmetros de rede, possam reproduzir detalhes dos mesmos.

A adequação das técnicas hiperfinas na obtenção de resultados que revelem detalhes da estrutura eletrônica de compostos intermetálicos deste tipo foi plenamente comprovada pelos resultados do capítulo IV, os quais justamente foram a motivação inicial de todo o trabalho. Em particular, estes resultados mostram quão satisfatória foi a utilização de CAP e EM na investigação de sítios diversos, e por conseguinte indicam a riqueza de informações que pode ter-se pelo uso destas técnicas em outras séries de intermetálicos pseudo binários. Ainda no que se refere ao trabalho experimental, gostaríamos de mencionar que por não termos tratado os resultados experimentais das séries  $T(\text{Fe},\text{Si})_2$  ( $T = \text{Hf}, \text{Zr}$ ), com uma abordagem detalhada tal como foi feito na série  $(\text{Zr},\text{Hf})\text{Fe}_2$ , muitas informações relevantes não foram obtidas. Acreditamos, porém, que uma nova e cuidadosa interpretação destes dados, como a sugerida no final do capítulo, possa contribuir na atual questão de como entender o aparecimento e comportamento dos momentos magnéticos nos sítios de Fe neste tipo de compostos.

Normalmente nas interpretações de resultados de medidas hiperfinas utilizam-se abordagens de caráter fenomenológico. Apesar da validade destas, elas quase sempre apresentam o inconveniente de não oferecer elementos de comparação com os resultados obtidos por outras medidas. Daí a importância de modelos baseados em primeiros princípios, que tentam relacionar grandezas hiperfinas com detalhes da estrutura eletrônica e que coerentemente forneçam descrições de outras grandezas. Neste sentido, acreditamos que os modelos formulados no capítulo V superam de

certo modo os modelos fenomenológicos utilizados usualmente. En tendemos que a aproximação adotada (CPA) para considerar a de- sordem que ocorre nas séries pseudo binárias é a mais viável. A lém de aperfeiçoar os modelos conforme o sugerido no final do ca- pítulo, mais uma vez cabe mencionar que estes, apesar de motiva- dos e calculados numericamente para uma particular série, são formulações gerais e, com as devidas adequações podem ser usados na interpretação dos resultados em outras tantas séries que tem sido estudadas quase que exclusivamente do ponto de vista expe- rimental, como o mostra a literatura dos últimos anos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- . ABRAGAM, A. & POUND, R.V. Phys.Rev., 92, 943, 1953.
- . ALDER, K.; MATTHIAS, E.; SCHBEUDER, W.; STEFFEN, R.M. Phys. Rev., 129, 1199, 1963.
- . ALDRED, A.T. & DUNLAP, B.D. Phys.Rev. B, 11, 1169, 1975.
- . AMARAL, L. Estudo experimental de propriedades magnéticas e estruturas de compostos  $Zr_{0.9}Hf_{0.1}Fe_2$ . Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, 1977. (Diss. maestr.).
- . AMARAL, L.; LIVI, F.P.; GOMES, A.A. (a) Mössbauer study of pseudobinary  $(Zr_{1-x}Hf_x)Fe_2$  compounds. Aceito para publicação J.Phys.F., 1982.
- \_\_\_\_\_ (b). Remarks on alloying induced lattice parameter charges in intermetallic compounds. Submetido a J.Less. Common Met.
- \_\_\_\_\_ (c). A model for the electronic structure of  $(T_{1-x}T'_x)Fe_2$  intermetallic compounds: an application to  $(Zr,Hf)Fe_2$ . Aceito para publicação: J.Phys.F., 1982.
- \_\_\_\_\_ (d). A light binding model for electric quadrupole interactions in intermetallic compounds. a ser publicado.
- . ARIF, S.K.; BUNBURY, D. St. P.; BOWDEN, G.Y. J.Phys.F., 5, 1792, 1975.
- . AURIC, P. & VARGAS, J.I. Chem.Phys.Lett., 27, 229, 1974.
- . BARDOS, D.I. J.Appl.Phys., 40, 1371, 1969.
- . BARNES, R.G. In: GSCHNEIDER, K.A. & EYRING, R. ed. Handbook of physics and chemistry of rare earths. Amsterdam, North-Holland, 1979. v.2, cap.18.

- . BESNUS, M.J.; HERR, A.; FISCHER, G. J.Phys.F., 8, 191, 1978.
- . BOWDEN, G.J. J.Phys.F., 3, 2206, 1973.
- . BURGO, E. Phys.Rev.B, 17, 1414, 1978.
- . BUSCHOW, K.H.J. J.Less-Common Met., 43, 55, 1975.  
     Rep.Prog.Phys., 40, 1179, 1977.
- . CAMPBELL, I.A. J.Phys.C, 2, 1338, 1969.
- . CAMPBELL, I.A. & BLANDIN, A. J.Magn. & Magn.Mater., 1, 1,  
     1975.
- . CAMPBELL, I.A. & GOMES, A.A. Proc.Phys.Soc., 90, 319, 1967.
- . CAROLI, B. & BLANDIN, A. J.Phys. & Chem.Solids, 27, 503,  
     1966.
- . CASTRO, J. d'Albuquerque & GOMES, A.A. 1982. Comunicação  
     privada.
- . CHIN, L.B.; ELLISTON, P.R.; STEWART, A.M.; TAYLOR, K.N.R.  
     J.Phys.F., 9, 955, 1979.
- . COLLINS, M.F. & FORSYTH, J.B. Philos.Mag., 8, 401, 1963.
- . COLLINS, M.F.; JONES, R.V.; LOWDE, R.D. J.Phys.Soc.Jpn., 17,  
     19, 1962.
- . COLLINS, M.F. & LOW, G.G. Proc.Phys.Soc., 86, 535, 1965.
- . CYROT, M. & LAVAGNA, M. J.Phys., 40, 763, 1979.
- . DANIEL, E. & FRIEDEL, J. J.Phys. & Chem.Solids, 24, 1601,  
     1963.
- . DEMANGEAT, G. & GAUTIER, F. J.Phys.F., 7, 1435, 1977.  
     J.Phys.F., 7, 1438, 1977.
- . DUCASTELLE, F. & CYROT-LACKMANN, F. J.Phys. & Chem.Solids,  
     32, 285, 301, 1971.
- . DUFFER, D. & OBERMYER, R. Phys.Status Solidi a, 31, 655,  
     1975.

- . DWIGHT, A.E. Trans.Am.Soc.Met., 53, 479, 1961.
- . FRAUENFELDER, H. The Mössbauer effect. New York, Plenum, 1971.
- . FRAUENFELDER, H. & STEFFEN, R.M. Alpha, beta and gama ray spectroscopy. Amsterdam, North-Holland, 1965.
- . GHATAK, S.K.; RAY, D.K.; TANNOUS, C. Phys.Rev.B., 18, 5379, 1978.
- . GINER, j.; BROUERS, F.; GAUTIER, F.; VAN DER REST, J. J.Phys.F., 6, 1281, 1976.
- . GOLDANSKI, V.I. & MAKAROV, E.F. In: GOLDANSKI, V.I. & HEBER, R.B. ed. Chemical applications of Mössbauer spectroscopy. New York, Academic Press, 1968, cap. 1.
- . GOLDSCHIMDT, H.J. J.Less-Common Met., 2, 138, 1960.
- . GOMES, A.A. & GUIMARÃES, A.P. J.Phys.F., 4, 1454, 1974.
- . GROSSINGER, R.; HILSCHER, G.; WIESINGER, G. J.Magn. & Magn. Mater., 23, 47, 1981.
- . HASEGAWA, H. J.Phys.Soc.Jpn., 50, 802, 1981.
- . HAYDOCK, R. & JOHANNES, R.L. J.Phys.F., 5, 2055, 1975.
- . HUBBARD, J. Phys.Rev.B., 19, 2626, 1979 & 20, 4583, 1979.
- . ILYUSHIN, A.S. & WALLACE, W.E. J.Solid State Chem., 17, 131, 1976.
- . INGALLS, R. Phys.Rev., 155, 157, 1967.
- . ITOH, K.; FUJITA, Y.; KANEMATSU, K. J.Phys.Soc.Jpn., 36, 1024, 1974.
- . JARLBORG, T. & FREEMAN, A.J. Phys.Rev.B., 22, 2323, 1980.
- . JO, T.; HASEGAWA, H.; KANAMORI, J. J.Phys.Soc.Jpn., 35, 57, 1973.

- . JOHANNES, R.L.; HAYDOCK, R.; HEINE, V. Phys.Rev.Lett., 36, 372, 1976.
- . KANAMORI, J.; AKAI, H.; HAMADA, N.; MIWA, H. Physica B, 91, 153, 1977.
- . KANAMORI, J.; YOSHIDA, H.K.; TERAKURA, K. Hiperfine Interactions, 8, 573, 1981.
- . KANEMATSU, K. J.Phys.Soc.Jpn., 27, 849, 1969.  
 \_\_\_\_\_. J.Phys.Soc.Jpn., 31, 1355, 1971.
- . KANEMATSU, K. & FUJITA, Y. J.Phys.Soc.Jpn., 29, 864, 1970.
- . KASUYA, T. Prog.Theor.Phys., 10, 45, 1965.
- . KAUFMANN, E.N. Nucl.Instrum. & Methods, 103, 447, 1972.
- . KAUFMANN, E.N. & VIANDEN, R.J. Rev.Mod.Phys., 51, 161, 1979.
- . KING, H.W. In: CAHN, R.W. ed. Physics Metallurgy. 2.rev.ed. Amsterdam, North-Holland, 1970. cap.2.
- . LAVES, F. In: WESTBROOK, J.H. ed. Intermetallic compounds. New York, John Wiley, 1967. cap.8.
- . LAX, M. Rev.Mod.Phys., 23, 287, 1951.
- . LIVI, F.P. Estudo experimental de interações magnéticas em soluções sólidas diluídas e em compostos intermetálicos. Porto Alegre, Curso de Pós Graduação em Física da UFRGS, 1974. (Tese)  
 \_\_\_\_\_. Solid State Commun., 22, 107, 1977.
- . LIVI, F.P.; ROGERS, J.D.; VICCARO, P.J. Phys.Status Solidi a, 37, 133, 1976.
- . LIVI, F.P.; AMARAL, L.; FRIES, S.G. Phys.Status Solidi a, 53, 379, 1979.

- . LIVI, R.P. Aplicação da correlação angular gama gama ao estudo de interações quadrupolares geradas por impurezas em matriz de Ag. Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, 1979. (Tese)
- . MATTHIAS, E. J.Phys.Soc.Jpn., 34, 78, 1973.
- . MATTHIAS, E.; ROSENBLUM, S.S.; SHIRLEY, D.A. Phys.Rev.Lett., 14, 46, 1965.
- . MATTHIAS, E.; SCHBEUDER, W.; STEFFEN, R.M. Phys.Lett., 41, 41, 1963.
- . MITTAL, R.C.; SI, S.K.; GUPTA, K.P. J.Less-Common Met., 60, 75, 1978.
- . MIWA, H. J.Magn. & Magn.Mater., 10, 223, 1979.
- . MORIYA, T. J.Mag.Magn.Materials, 14, 1, 1979.
- . MURAOKA, Y.; SHIGA, M.; NAKAMURA, T. J.Phys.F., 10, 127, 1980.
- . OESTERREICHER, H. & PARKER, L. Phys.Lett.A, 73, 71, 1979.
- . OK, H.N. & MULLEN, J.G. Phys.Rev., 168, 563, 1968.
- . OLIVEIRA, L.S.de. Estabilidade estrutural de fases de laves com metais de transição. Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, 1979. (Diss.mestr.)
- . ORTBAUER, H.; STEINER, W.; HAFERL, R. Phys.Status Solidi a, 39, 157, 1977.
- . PAN, W.M.; BULAKH, I.E.; SHEVCHENKO, A.D. Sov.Phys.-Solid State, 21, 1077, 1979.
- . PETTIFOR, D.G. Institute of Phys.Conf.Series 39, 6, (1977).
- . ROGERS, J.D. & VASQUEZ, A. Nucl.Instrum. & Methods, 130, 539, 1975.
- . RUDERMAN, M.A. & KITTEL, C. Phys.Rev., 96, 99, 1954.

- . SCHMIDT, J.E. Estudo das interações hiperfinas nos compostos  $\text{Hf}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  por efeito Mössbauer. Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, 1975. (Diss.mestr.)
- . SHIMIZU, M. Rep.Prog.Phys., 44, 329, 1981.
- . SHULL, C.G. & WILKINSON, M. Phys.Rev., 97, 304, 1955.
- . SLANICKA, M.I.; TAYLOR, K.N.R.; PRIMAVERSI, G.P. J.Phys.F, 1, 679, 1971.
- . SLICHTER, C.P. Principles of magnetic resonance. New York, Harper, Row, 1963. cap.5.
- . STEARNS, M.B. Phys.Rev.,B, 13, 1183, 1976.
- . STEINER, W. J.Magn. & Magn.Mater., 14, 47, 1979.
- . TAYLOR, K.N.R. Adv.Phys., 20, 551, 1971.
- . TROPER, A. Contribuição ao estudo teórico de sistemas metálicos contendo terras raras, interações hiperfinas e acoplamento de troca. Rio de Janeiro, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 1978. (Tese)
- . TROPER, A.; MENEZES, O.L.T.; GOMES, A.A. J.Phys.F, 9, 2457, 1979.
- . \_\_\_\_\_. Solid State Commun., 38, 831, 1981.
- . VAN DER REST, Liege, 1975. (Ph.D. Thesis) Unpublished.
- . VAN DER WOUDE, F. & SAWATZKY, G.A. Phys.Rep., 12c, 337, 1974.
- . VASQUEZ, A. 1979. Comunicação privada.
- . VELICKI, B.; KIRK PATRICK, S.; EHRENREICH, H. Phys.Rev., 175, 747, 1968.
- . WERNICK, J.H. In: WESTBROOK, J.H. Intermetallic compounds. New York, John Wiley, 1967. cap.12.
- . WETHEIM, G.K. Mössbauer effect; principles and applications. New York, Academic Press, 1964.

- . WERTHEIM, G.K.; JACCARINO, V.; WERNICK, J.H. Phys.Rev.A,  
135, 151, 1964.
- . WHITE, D.H. Nucl.Instrum. & Methods, 21, 209, 1963.
- . WIENSINGER, G. J.Phys.Colloq., C6, 585, 1976.  
        . J.Magn. & Magn.Mater., 25, 152, 1981.
- . WIESINGER, G. & HILSCHER, G. J.Phys.F, 12, 497, 1982.
- . YOSIDA, K. Phys.Rev., 106, 803, 1957.