

Dissertação de mestrado
1983

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DA ANISOTROPIA MAGNÉTICA NOS COMPOSTOS
INTERMETÁLICOS ErFe_3H_x e $(\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Fe}_3$
POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER NO $^{57}\text{Fe}^*$

João Batista Marimon da Cunha

1983
1983

Tese realizada sob a orientação dos Drs. Adalberto Vasquez e P. James Viccaro, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em cumprimento final dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

* Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes instituições: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

A memória de meu pai

LUIZ CARLOS

A minha filha

TATI

(dois grandes amigos).

AGRADECIMENTOS

Em especial, quero agradecer aos meus orientadores, profs. Adalberto Vasquez e P. James Viccaro, os ensinamentos e o apoio constante não só durante a realização deste trabalho, mas em toda a minha formação profissional.

À colega Luci Irene Zawislak pela valiosa ajuda na parte experimental deste trabalho.

Aos colegas de sala, Sérgio Teixeira e Maria T.X. Silva (Duraõ e Teka) o apoio e as constantes discussões durante a realização deste trabalho.

A todos os colegas do grupo de espectroscopia Mössbauer, que, de uma maneira ou outra, tornaram possível a realização deste trabalho.

Ao Dr. Marcus Zwanziger pela ajuda inicial na construção do reator para hidrogenação e obtenção dos primeiros hidretos.

Ao Joel Bellanca pela construção e conserto de válvulas para o hidrogenador.

Ao Otelio Machado pelos difratogramas de raio-X.

Ao Lourenço Guimarães pelo hélio líquido.

Aos técnicos do IFUFRGS, Eri, Bello, Nilo, Irai e Roberto pela assistência na parte experimental.

Ao Sr. Cleto Tartarelli pelos desenhos.

À Ivone Schunck e Isabel Gomes a datilografia dos artigos resultantes deste trabalho.

À Zuleika Berto pela ajuda na bibliografia.

À Maria Cecília do Amaral pelo eficiente e cuidadoso trabalho de datilografia desta tese.

E, finalmente, à Sandra pela paciência e apoio constante durante minha longa formação profissional.

Porto Alegre, dezembro de 1983.

João Batista Marimon da Cunha

RESUMO

Foi realizado um estudo da anisotropia magnética nos hidretos ternários ErFe_3H_x e nos compostos intermetálicos pseudobinários $(\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Fe}_3$ utilizando espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe . O ErFe_3 apresenta uma reorientação de spin do plano basal para o eixo C em 47 K quando baixamos a temperatura. A direção da magnetização é o resultado da competição entre a anisotropia de campo cristalino nos sítios do Er, a interação magnética de troca e a anisotropia da sub-rede do ferro. Os resultados mostram que esta reorientação de spin ocorre a 240 ± 5 K no hidreto, independente da concentração de hidrogênio. Para o pseudobinário $(\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Fe}_3$ a temperatura de reorientação decresce com o aumento da concentração de Gd, não sendo mais observada para concentrações a partir de 20% atômico de Gd. Para o hidreto, os resultados são interpretados em termos de variações na anisotropia de campo cristalino e na interação magnética de troca pela presença do hidrogênio na célula unitária. São feitas algumas considerações sobre a ocupação preferencial dos sítios intersticiais pelo hidrogênio. O decréscimo da temperatura de reorientação com o aumento da concentração de Gd pode ser explicado por um modelo simples de partícula única para o cálculo da energia livre levando em conta a interação magnética de troca e a interação de campo cristalino.

ABSTRACT

The magnetic anisotropy in the ternary hydrides ErFe_3H_x and in the pseudobinary $(\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Fe}_3$ compounds has been studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. ErFe_3 shows a spin reorientation from basal plane above 47 K to the C axis below this temperature. The direction of the magnetization is the result of a competition between the crystal field anisotropy at the Er sites, the magnetic exchange interaction and the iron sub-lattice anisotropy. The results show that this spin reorientation in the hydride at 240 ± 5 K, is independent of the hydrogen concentration. For the pseudobinary $(\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Fe}_3$ a decrease in the reorientation temperature is observed as the Gd concentration increases. Above 20 at%, no reorientation occurs. For the hydride, the results are described as resulting from changes in the crystal field anisotropy and magnetic exchange interaction associated with the presence of hydrogen. Some suppositions are made concerning the hydrogen sites occupation. The decrease in the reorientation temperature with the Gd concentration can be described by a single particle model in which the free energy is calculated in terms of the magnetic exchange and relevant crystalline electric field interactions.

ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO	1
II - COMPOSTOS INTERMETÁLICOS DE TERRAS-RARAS E METAIS DE TRANSIÇÃO 3d	5
II.1 - Definição e Propriedades Gerais	5
II.2 - Estrutura Cristalina	9
II.3 - Propriedades Magnéticas	14
II.4 - Campo Cristalino e Anisotropia Magnetocristalina	25
II.5 - Compostos Intermetálicos RT_3	32
III - HIDRETOS TERNÁRIOS DOS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS	38
III.1 - Definição e Aplicações	38
III.2 - Propriedades Termodinâmicas	41
III.3 - Estrutura Cristalina e Eletrônica	49
III.4 - Hidretos do Tipo RT_3H_x	52
IV - TRABALHO EXPERIMENTAL	55
IV.1 - Preparação de Amostras e Análise de Raio-X	55
IV.2 - Medida de Efeito Mössbauer e Análise dos Dados	59
V - RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
V.1 - Hidretos Ternários do $ErFe_3$	62
V.2 - Discussão (Hidretos)	70
V.3 - Compostos Pseudobinários $(Er_{1-x}Gd_x)Fe_3$	77
V.4 - Discussão (Compostos Pseudobinários $(Er_{1-x}Gd_x)Fe_3$)	82
VI - CONCLUSÕES	93
APÊNDICE	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

I - INTRODUÇÃO

Os compostos intermetálicos formados pelos terras-raras (R) e metais de transição 3d (T) constituem um grupo, dentro dos compostos intermetálicos, de particular interesse. O forte acoplamento dos momentos 3d, associado com a grande anisotropia de campo cristalino do terra-rara, fazem com que estes compostos tenham propriedades magnéticas muito interessantes. O grande número destes compostos, aliado à possibilidade de se proceder trocas tanto nos sítios do terra-rara como no metal de transição, sem que um ocupe sítios do outro (fora algumas exceções), permite que se varie, de maneira controlada, as propriedades magnéticas.

O magnetismo dos elétrons 3d, por exemplo, pode ser estudado em compostos formados por um terra-rara com momento magnético nulo, com a vantagem, em relação às ligas binárias, dos átomos ocuparem posições definidas na rede cristalina.

Propriedades magnéticas específicas destes compostos tem encontrado recentemente aplicações técnicas e, com toda a certeza, terão maiores aplicações num futuro próximo. Absorção reversível de hidrogênio para vários destes compostos, em alguns casos com densidade hidrogênio maior que do hidrogênio líquido, tem sido extensivamente estudada, tanto para o entendimento das modificações provocadas pelo hidrogênio, como para aplicações tecnológicas destes compostos (hidretos) em projetos energéticos, principalmente.

No presente trabalho foi utilizada espectroscopia

Mössbauer no ^{57}Fe para estudar a anisotropia magnética no hidreto ternário ErFe_3H_x e nos compostos intermetálicos pseudobinários $(\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Fe}_3$. No ErFe_3 , a presença do hidrogênio e a substituição de Er por Gd, provocam mudanças drásticas na anisotropia magnética, que podem ser estudadas por espectroscopia Mössbauer que é sensível a uma reorientação de spin observada neste composto devido à competição entre as diferentes contribuições para a anisotropia. No caso do hidreto, o hidrogênio irá provocar mudanças na anisotropia magnetocristalina devido ao Er e também na anisotropia devido à sub-rede do ferro. Por outro lado, quando substituímos Er por Gd, estamos substituindo um íon com forte anisotropia magnetocristalina, devido à interação dos elétrons 4f com o campo cristalino, por um íon com simetria esférica (Gd^{3+} é um íon no estado S) e anisotropia quase nula, porém com momento magnético não nulo. O efeito do Gd será, então, quase que exclusivamente na sub-rede do terra-rara. Estudos anteriores, com substituições nos sítios do ferro, fornecem informações adicionais para o entendimento da anisotropia magnética nestes compostos. Este trabalho é feito no sentido de entender o comportamento das grandezas microscópicas da anisotropia magnética.

A apresentação deste trabalho está dividida em cinco capítulos, mais um apêndice.

No capítulo II é feita uma pequena revisão sobre compostos intermetálicos, constituída de uma breve introdução sobre a definição e propriedades gerais, estrutura cristalina dos compostos mais estudados e suas propriedades magnéticas. Também é feita uma descrição sucinta de campo cristalino e anisotropia

magnetocristalina e um apanhado geral sobre os principais estudos realizados nos compostos RT_3 .

O capítulo III trata sobre os hidretos ternários dos compostos intermetálicos. Primeiramente, é feita uma introdução sobre a definição e aplicações destes hidretos. Nas seções seguintes são apresentadas as propriedades termodinâmicas, estrutura cristalina e eletrônica. Como no capítulo anterior, aqui também é feito um apanhado geral sobre os principais estudos nos hidretos RT_3H_x , com ênfase no caso de $T = Fe$.

O capítulo IV é dedicado ao trabalho experimental e está dividido em duas seções. Na primeira, é descrito o método de preparação de amostras e a análise de raio-X destas amostras. Medidas de espectroscopia Mössbauer e o método de análise de dados utilizado são apresentados na segunda seção deste capítulo.

Os resultados e sua discussão são apresentados no capítulo V. Aqui, os resultados para os hidretos ternários $ErFe_3H_x$ e sua respectiva discussão são apresentados separadamente daqueles obtidos para o pseudobinário $(Er_{1-x}Gd_x)Fe_3$. No caso dos hidretos os resultados mostram uma reorientação de spin semelhante à observada no intermetálico puro, $ErFe_3$. A temperatura de reorientação, entretanto, é cerca de cinco vezes maior no caso do hidreto e independe da concentração de hidrogênio. No pseudobinário a temperatura de reorientação de spin decresce com a concentração de Gd, não sendo mais observada reorientação para $x \geq 0,2$. Para explicar este aumento da temperatura de reorientação no hidreto são supostas variações na anisotropia magnética e um enfraquecimento da interação de troca Er-Fe. A independên-

cia desta temperatura com a concentração pode ser entendida supondo uma ocupação preferencial de sítios intersticiais pelo hidrogênio.

Um modelo de partícula única é desenvolvido para explicar o decréscimo da temperatura de reorientação de spin com o aumento da concentração de Gd no $(Er_{1-x}Gd_x)Fe_3$. Cálculos de energia livre são feitos para os sítios do terra-rara, para direções paralela e perpendicular ao eixo cristalográfico C. A reorientação de spin é discutida em termos de uma competição entre as anisotropias magnetocristalinas dos dois sítios do terra-rara e da sub-rede do ferro.

No capítulo V são apresentados, de uma maneira integrada, as conclusões deste trabalho, para os dois sistemas, $ErFe_3H_x$ e $(Er_{1-x}Gd_x)Fe_3$.

No apêndice são apresentadas as características cristalográficas dos sítios intersticiais disponíveis para o hidrogênio na estrutura RT_3 .

O trabalho apresentado nesta tese é o resultado de três artigos publicados na revista *Hyperfine Interactions* (DA CUNHA & VASQUEZ, 1981; DA CUNHA et alii, 1982, 1983a) e um quarto artigo em fase final de redação (DA CUNHA et alii, 1983b). Estes trabalhos também foram apresentados na conferência internacional *Hyperfine Interactions V*, 1981 (Berlim) e *VI*, 1983 (Groningen). Aqui, os resultados e idéias apresentados nestes trabalhos são descritos em maiores detalhes e alguns pontos de vista são revistos, por este motivo tais trabalhos não são citados no texto.

II - COMPOSTOS INTERMETÁLICOS DE TERRAS-RARAS E METAIS DE TRANSIÇÃO 3d

II.1 - Definição e Propriedades Gerais

Ao se fundirem dois metais A e B podemos ter três possibilidades como resultado final: i) ao solidificar os dois metais não se misturam, apresentando duas fases distintas A e B; ii) os dois metais podem formar uma solução sólida (liga), em determinado intervalo de concentração, com propriedades físicas em geral, obedecendo uma interpolação linear entre as propriedades de A e B. Embora tenha uma estrutura cristalina, a distribuição dos átomos é aleatória, sem posições definidas para cada tipo de átomos na rede; iii) a ligação de A e B originará compostos intermetálicos caracterizados por composição de estequiometria e estruturas cristalinas bem definidas como AB, A_2B , AB_2 , AB_3 , AB_5 , A_2B_7 , A_2B_{17} ou mesmo A_6B_{23} . No caso ideal A e B estão arranjados na célula unitária cristalográfica em posições definidas, sendo diferentes para átomos A e B. As propriedades físicas serão, em princípio, bem diferentes das dos elementos de composição. Por exemplo, partindo-se de materiais que são condutores metálicos pode-se obter um composto intermetálico semicondutor, elementos não magnéticos podem dar origem a compostos intermetálicos magnéticos. Com outras propriedades como supercondutividade, dureza mecânica, etc., também ocorrem mudanças ao se formar um composto intermetálico.

Em muitos compostos AB_n tanto o metal A como B podem ser substituídos por outro metal A' ou B' respectivamente, sem

troca na estrutura cristalina. Normalmente nestes compostos pseudobinários os átomos substituídos irão ocupar posições dos átomos do mesmo tipo, A' no lugar de A e B' no lugar de B, sendo distribuídos estatisticamente na rede cristalina. Estes compostos pseudobinários tem sido sistematicamente estudados com o propósito de otimização de propriedades físicas específicas para aplicação tecnológica ou para elaboração de modelos para testes de considerações teóricas.

Os compostos intermetálicos formados pelos metais terras-raras (R) e os metais de transição 3d (T) são de especial interesse devido às suas propriedades magnéticas. No que segue nossa exposição será restrita a estes casos.

O grupo dos terras-raras é constituído pelos elementos com número atômico de 57 a 71 na tabela periódica. Como minérios são encontrados misturados e geralmente acompanhados pelo itrio (Y). A configuração dos elétrons externos é praticamente a mesma para estes 15 elementos, que determina o número e a natureza dos elétrons de valência. Por outro lado, as funções de onda 4f são bem localizadas e praticamente não existe superposição destas funções em dois átomos vizinhos. Os raios atômicos ou metálicos também diferem pouco.

Estas propriedades eletrônicas fazem com que os terras-raras tenham uma grande similaridade química. Quando combinados com outros metais seu comportamento químico é mais ou menos uniforme. As propriedades físicas, ao contrário, variam muito dentro de uma série de compostos isotópicos devido ao preenchimento da camada interna 4f, quando se vai do La ao Lu.

Geralmente ao se combinarem com outros metais, os ter

ras-raras são trivalentes. Algumas exceções ocorrem, como Ce, Eu e Yb devido a tendência de formarem camadas 4f vazia, meia preenchida ou completa.

As propriedades magnéticas são governadas pelos elétrons 4f. Na tabela II.1 são mostrados para os ions R^{3+} o spin \vec{S} e momentum angular \vec{L} que são combinados de acordo com a regra de acoplamento de Hund para darem o momentum angular total \vec{J} . Este acoplamento é antiparalelo ($J = L - S$) para os chamados terras-raras leves (primeira metade da série) e paralelo ($J = L + S$) para os pesados (segunda metade da série). Para o ion livre o momento magnético é dado por $\mu = \mu_B g \sqrt{J(J+1)}$ (g é o fator de Landé). Este momento magnético de ion livre pode diferir consideravelmente no sólido devido a efeitos do campo cristalino, criado pela rede metálica, que interage com os elétrons 4f.

Ao se formar um composto intermetálico RT_n , muita informação é obtida do fato de R ter um momento magnético por ion (μ_R) muito grande e uma forte anisotropia magnetocristalina de partícula única devido à interação com o campo cristalino e ao momentum angular \vec{L} , que favorece uma direção preferencial do momento magnético, associado ao forte acoplamento magnético dos momentos magnéticos de T (μ_{3d}). A grande maioria dos trabalhos nestes compostos é voltada para o estudo de suas propriedades magnéticas (BUSCHOW, 1977).

Quando o R não apresenta momento magnético, Y, La e Ce tetravalente (camada 4f vazia), Lu (camada 4f totalmente preenchida), os compostos intermetálicos RT_n favorecem a possibilidade de um estudo da origem e natureza do magnetismo dos elétrons 3d. Neste sentido os intermetálicos apresentam vantagens

sobre as soluções sólidas, já que apresentam um alto ordenamento atômico. O magnetismo dos compostos intermetálicos tem sido estudado sistematicamente com a aplicação de várias técnicas, como medidas de magnetização, ressonância nuclear magnética, espectroscopia Mössbauer, difração de neutrons, e outras.

TABELA II.1 - Propriedades básicas dos ions livres R^{3+} . g é o fator de Landé.

Z	Config. $4f^n$	Ion R^{3+}	Nível Fundamental	S	L	J	g
39	-	Y	$1S_0$	0	0	0	-
57	0	La (Ce^{4+})	$1S_0$	0	0	0	-
58	1	Ce	$2F_{5/2}$	1/2	3	5/2	6/7
59	2	Pr	$3H_4$	1	5	4	4/5
60	3	Nd	$4I_{9/2}$	3/2	6	9/2	8/11
61	4	Pm	$5I_4$	2	6	4	3/5
62	5	Sm	$6H_{5/2}$	5/2	5	5/2	2/7
63	6	Eu	$7F_0$	3	3	0	0
64	7	Gd (Eu^{2+})	$8S_{7/2}$	7/2	0	7/2	2
65	8	Tb	$7F_6$	3	3	6	3/2
66	9	Dy	$6H_{15/2}$	5/2	5	15/2	4/3
67	10	Ho	$5I_8$	2	6	8	5/4
68	11	Er	$4I_{15/2}$	3/2	6	15/2	6/5
69	12	Tm	$3H_6$	1	5	6	7/6
70	13	Yb	$2F_{7/2}$	1/2	3	7/2	8/7
71	14	Lu (Yb^{2+})	$1S_0$	0	0	0	-

Os trabalhos experimentais nos compostos RT_n tem levado a descobertas de várias aplicações tecnológicas para estes compostos. Estas descobertas deram grande impulso nos últimos anos à pesquisa básica e aplicada, no campo dos compostos intermetálicos. Muitos destes compostos tem magnetização de saturação muito grande e temperatura de ordenamento magnético muito alta. Estas propriedades, combinadas com as grandes forças coercivas que podem ser obtidas, fazem destes materiais excelentes ímãs permanentes, com inúmeras aplicações (WALLACE, 1973). A maioria dos compostos RT_n tem excelentes propriedades quanto à absorção reversível de hidrogênio a temperatura ambiente e baixas pressões (SHENOY et alii, 1981; BUSCHOW et alii, 1982). Estas características tem sido aproveitadas em projetos que utilizam os intermetálicos para armazenamento de hidrogênio com aplicações energéticas (capítulo III deste trabalho).

II.2 - Estrutura Cristalina

As principais estruturas e elementos que formam os compostos intermetálicos RT_n são apresentados na tabela II.2.

Os compostos intermetálicos RT_n mais estudados (RT_2 , RT_3 , R_2T_7 , RT_5 e R_2T_{17}) tem suas estruturas cristalinas derivadas da estrutura hexagonal do tipo $CaCu_5$. Cada uma destas estruturas pode ser obtida através de empilhamento de várias estruturas RT_5 modificadas por simples substituição de átomos e deslocamento de camadas de átomos no plano basal (BUSCHOW, 1977,

KIRCHMAYR & POLDY, 1978), (fig. II.1 e II.2). Esta estrutura consiste de dois tipos de camadas de átomos que são empilhadas seqüencialmente (fig. II.1a e II.2). A primeira camada é constituída inteiramente de átomos tipo T onde cada átomo é rodeado por um arranjo formado por um triângulo, um hexágono, um triân-gulo e um hexágono, conhecida como rede de Kagomê 3636. A segun-da camada consiste de uma rede hexagonal simples de átomos T com um átomo R no centro de cada hexágono (fig. II.1e).

TABELA II.2 - Estruturas dos principais compostos intermetálicos entre terra-rara e metal de transição 3d.

COMPOSTO	SIMETRIA DE REDE	TIPO DE ESTRUTURA	T
R_3T	ortorrômbica	Al_3Ni	Ni, Co
R_7T_3	hexagonal	Th_7Fe_3	Ni
R_4T_3	hexagonal	Ho_4Co_3	Co
RT	ortorrômbica	FeB ou CrB	Ni
RT_2	cúbica	$MgCu_2$	Ni, Co, Fe, Mn
RT_2	hexagonal	$MgZn_2$	Mn
RT_3	hexagonal	$CeNi_3$	Ni
RT_3	romboédrica	$PuNi_3$	Ni, Co, Fe
R_2T_7	hexagonal	Ce_2Ni_7	Ni, Co
R_2T_7	romboédrica	Gd_2Co_7	Ni, Co
R_6T_{23}	cúbica	Th_6Mn_{23}	Fe, Mn
RT_5	hexagonal	$CaCu_5$	Ni, Co
R_2T_{17}	hexagonal	Th_2Ni_{17}	Ni, Co, Fe
R_2T_{17}	romboédrica	Th_2Zn_{17}	Co, Fe
RT_{12}	tetragonal	$ThMn_{12}$	Mn

A estrutura da forma RT_2 (Fase de Laves) é obtida mantendo-se a primeira camada da estrutura RT_5 fixa e substituindo na segunda camada metade dos átomos T por R. A substituição é feita em vértices alternados do hexágono. Os átomos R são então deslocados, ficando os novos R para cima do plano e os já existentes para baixo. A terceira camada é mantida igual, porém deslocada no plano, de maneira que o centro do hexágono fique acima do átomo R da primeira camada que foi deslocado para cima. A quarta camada irá determinar o tipo de fase de Laves que se formará. Se esta camada for deslocada como a terceira, é formada a estrutura cúbica (tipo $MgCu_2$), porém se for mantida idêntica à segunda, a estrutura formada será hexagonal (tipo $MgZn_2$). Duas unidades moleculares RT_2 são formadas para cada unidade molecular RT_5 , já que um átomo T é trocado por um R em cada RT_5 ($RT_5 - T + R = R_2T_4 = 2(RT_2)$).

Os compostos RT_3 são obtidos empilhando unidades RT_5 e RT_2 alternadamente. Dois tipos de estruturas podem ser formadas: estruturas hexagonal tipo $CeNi_3$ e romboédrica tipo $PuNi_3$. A diferença entre estas duas fases está na maneira de se fazer a montagem, como no caso das fases de Laves. Se ao colocarmos a terceira estrutura RT_5 ela for idêntica a primeira, a fase será hexagonal (fig. II.1c), se sofrer o deslocamento lateral será romboédrica (fig. II.1d). Cada camada RT_2 é na verdade uma RT_5 modificada, assim são obtidas 3 unidades moleculares de RT_3 , ($2(RT_5) - T + R = RT_5 + 2(RT_2) = 3(RT_3)$).

Com o mesmo tipo de modificação na estrutura RT_5 é também obtida a estrutura R_2T_7 . A montagem é feita superpondo duas camadas RT_5 e uma RT_2 . A estrutura R_2T_7 apresenta duas fa

ses. A diferença está na última camada da segunda estrutura RT_2 empilhada: se for igual a da primeira estrutura a fase será hexagonal tipo Ce_2Ni_7 ; sofrendo o deslocamento lateral origina a fase romboédrica tipo Gd_2Co_7 . Duas unidades moleculares são obtidas em cada empilhamento: $3(RT_5) - T + R = 2(RT_5) + 2(RT_2) = 2(R_2T_7)$.

A estrutura R_2T_{17} , também com duas fases, é obtida com empilhamento de camadas RT_5 com modificações diferentes da anterior. Na figura II.1e é mostrada a camada de RT_5 que contém átomos R e T expandida. A célula unitária RT_5 no plano basal de lado a é indicada pelos átomos marcados ABCD. A estrutura R_2T_{17} é gerada pela substituição de um terço dos átomos R por pares de átomos T. Esses pares são chamados pares hálteres (constituindo o sítio 4f do grupo espacial $P6_3/mmc$), com o eixo paralelo ao eixo cristalográfico C e separação entre os átomos muito pequena. Se a substituição na camada que contém átomos R ocorrer no sítio assinalado A, na seguinte será no sítio C. A substituição na camada seguinte determinará a fase: no sítio A novamente leva à estrutura hexagonal tipo Th_2Ni_{17} ou no sítio F, originando a estrutura romboédrica tipo Th_2Ni_{17} . O lado da célula unitária no plano basal será agora $a' = a\sqrt{3}$ e a unidade molecular fica $3(RT_5) - R + 2T = R_2T_{17}$. Na figura II.2 são mostrados os arranjos esquemáticos indicando os empilhamentos para a obtenção destas estruturas a partir da RT_5 .

Para os compostos que, com a mesma composição nominal RT_n , apresentam dois tipos de estruturas, eles normalmente estão presentes numa mesma amostra. A obtenção de uma fase única nestes casos é muito difícil porque a diferença em estabilidade entre as duas fases é provavelmente muito pequena.

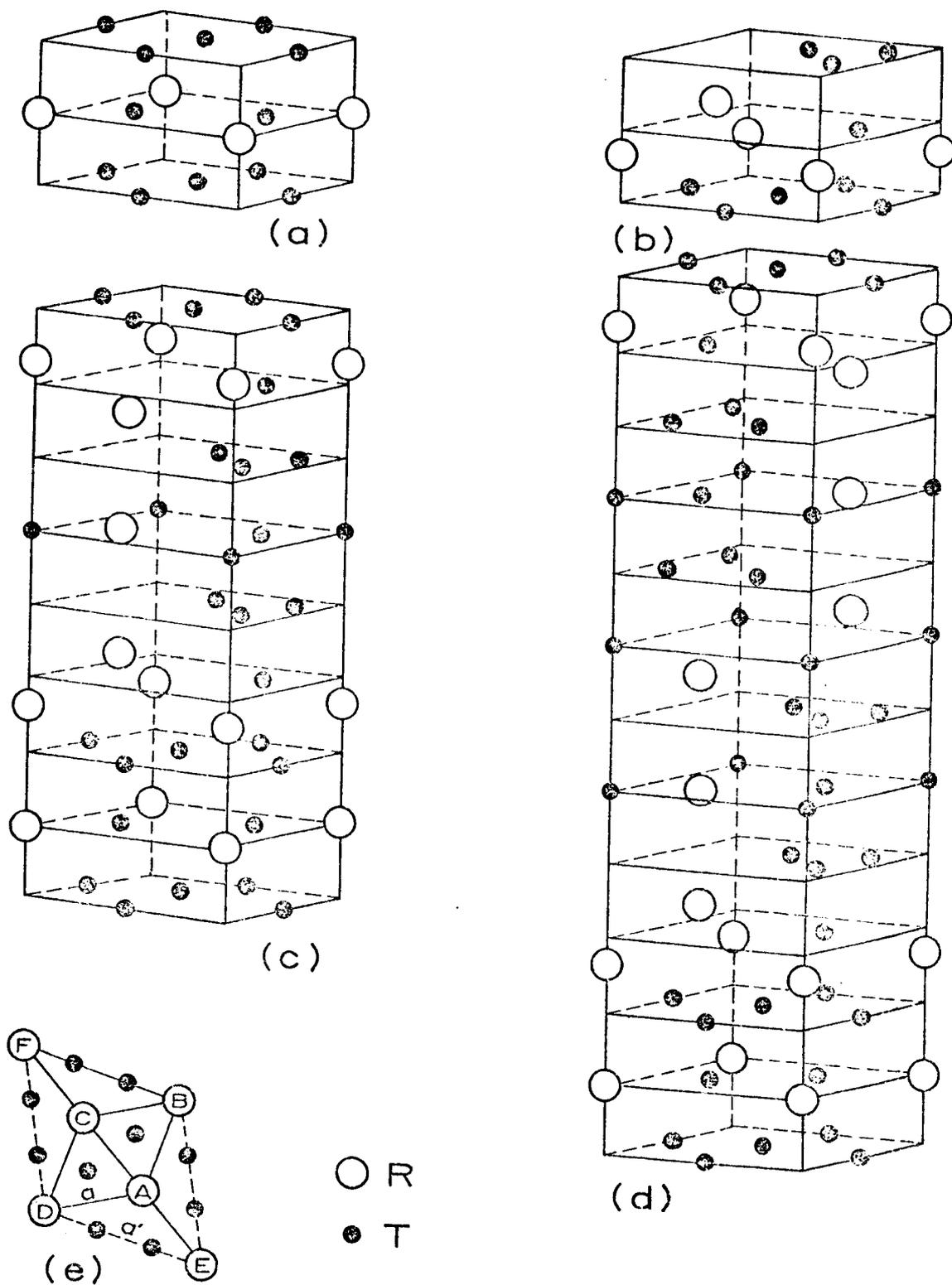


FIGURA II.1 - Algumas fases obtidas da estrutura RT_5 (a) modificada (b); (c) estrutura RT_3 hexagonal; (d) estrutura RT_3 romboédrica e (e) vista expandida da camada de RT_5 que contém átomos R e T.

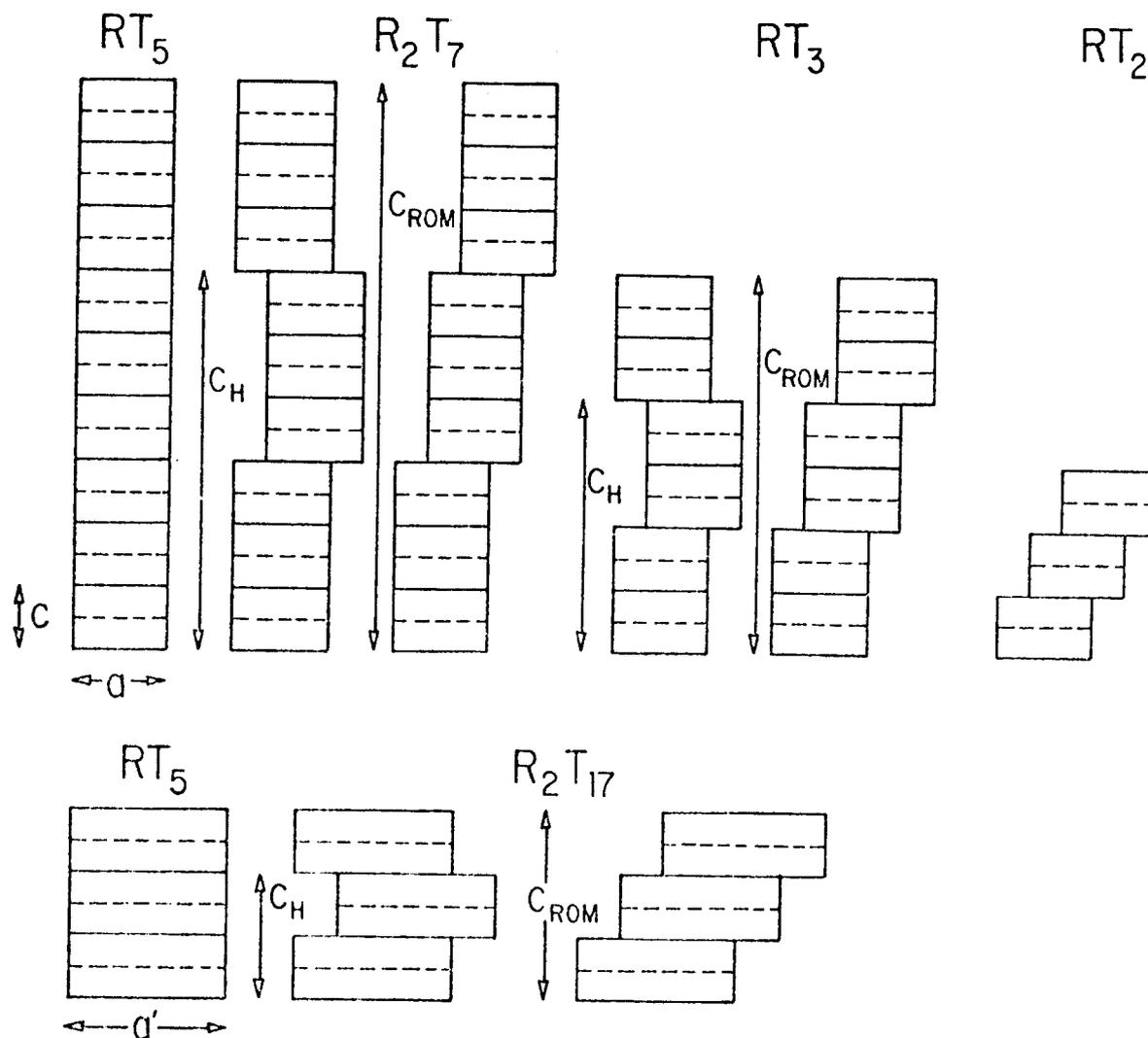


FIGURA II.2 - Representação esquemática da obtenção das estruturas RT_n a partir da RT_5 (C_H = eixo C para a fase hexagonal e C_{ROM} = eixo C para a fase romboédrica).

II.3 - Propriedades Magnéticas

As interações entre os íons magnéticos num sólido são de importância fundamental na descrição das propriedades magnéticas deste sólido. O ordenamento dos momentos magnéticos se deve basicamente à interação de troca. A interação de troca, de

natureza puramente quântica, resulta da necessidade de se descrever partículas idênticas (fêrmions) com funções de onda anti-simétricas, o que faz com que a energia Coulombiana de um sistema de elétrons seja afetada pela orientação relativa de seus spins. Isto se deve ao fato de que a parte orbital da função de onda coletiva do sistema de fêrmions deve ser simétrica se a parte de spin for anti-simétrica e vice-versa. Esta energia de interação é descrita pelo Hamiltoniano de Heisenberg:

$$\mathcal{H} = -J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (\text{II.1})$$

onde J é a integral de troca e \vec{S}_1 e \vec{S}_2 são os spins dos elétrons interagentes. Como a cada spin é associado um momento magnético, a interação entre os spins resulta numa interação efetiva entre os momentos magnéticos.

Nos compostos intermetálicos RT_n as três interações magnéticas mais importantes são: R - R, R - T e T - T.

A interação entre os momentos magnéticos μ_R dos terras-raras é a mais fraca de todas. As funções de onda têm pouca extensão espacial e por isso pouca superposição. Os momentos 4f são então bem localizados e blindados pelos elétrons externos. A interação magnética R-R aparece de maneira indireta através dos elétrons de condução. Cada momento localizado 4f polariza os spins dos elétrons de condução e esta polarização é sentida pelos outros momentos 4f, que irão se orientar de acordo com esta polarização.

A interação do momento 4f com os elétrons s de condução é descrita pelo modelo RKKY (veja por exemplo LEGVOLD, 1980,

FREEMAN, 1972).

A obtenção de uma expressão analítica para a polarização dos elétrons de condução somente é possível se forem feitas algumas aproximações nem sempre realistas. Entre estas aproximações as mais críticas são a suposição de uma superfície de Fermi esférica e de que a integral de troca entre os spins localizados e os elétrons de condução é constante. Algumas extensões de teoria RKKY, onde estas aproximações são questionadas, são apresentadas por Freeman (FREEMAN, 1972).

A polarização dos elétrons de condução não é uniforme no espaço, mas oscila e seu valor absoluto decresce quando a distância aumenta. Este caráter oscilatório pode levar a um acoplamento paralelo ou antiparalelo entre os μ_R , conforme a localização dos íons R.

Quando o metal de transição carrega momento magnético, a descrição desta interação se torna mais complicada. Uma evidência experimental da pouca intensidade da interação R-R é o baixo valor da temperatura de ordenamento dos compostos onde o momento 3d é nulo, como os compostos R_3Co , R_4Co_3 , R_3Ni , RNi_2 , RNi_5 que tem temperaturas de ordenamento abaixo de 100 K.

As funções de onda 3d são mais espalhadas que os 4f e portanto com uma maior superposição entre elas. O mecanismo da interação T-T é um fenômeno que ainda não foi totalmente explicado, não sendo nosso propósito tentar discuti-lo. Serão apenas mencionados brevemente alguns modelos utilizados na descrição dos elétrons 3d nos compostos intermetálicos.

A superposição das funções de onda 3d leva a formação de bandas de energia, em vez de níveis discretos de energia. Os elétrons em uma banda são considerados livres para se moverem em toda a extensão da rede como os elétrons de condução (chama

dos elétrons itinerantes). Em níveis discretos de energia (ou uma banda estreita) o elétron permanece mais tempo num determinado lugar, sendo nestes casos chamados elétrons localizados. Nos compostos intermetálicos com Ni e Co os elétrons 3d são tratados essencialmente como itinerantes, enquanto que naqueles com Mn e Fe requerem uma descrição como elétrons mais localizados. Uma descrição não contradiz a outra e mesmo modelos onde tanto o caráter itinerante como o localizante são considerados, já foram desenvolvidos (FRIEDEL et alii, 1961; STEARNS, 1973).

A forte interação coulombiana repulsiva efetiva entre os elétrons 3d pode levar a uma situação em que o número de elétrons com spin para cima é diferente do número de elétrons com spin para baixo. Isto é equivalente a termos duas sub-bandas: a de spin para baixo e a de spin para cima, que podem ser preenchidas diferentemente. As possíveis situações no preenchimento da banda 3d são representadas esquematicamente na figura II.3. A diferença entre as densidades de estados ocupados nas duas sub-bandas $\int_0^{E_F} [N(E)_\uparrow - N(E)_\downarrow] dE$ é proporcional ao momento magnético atômico.

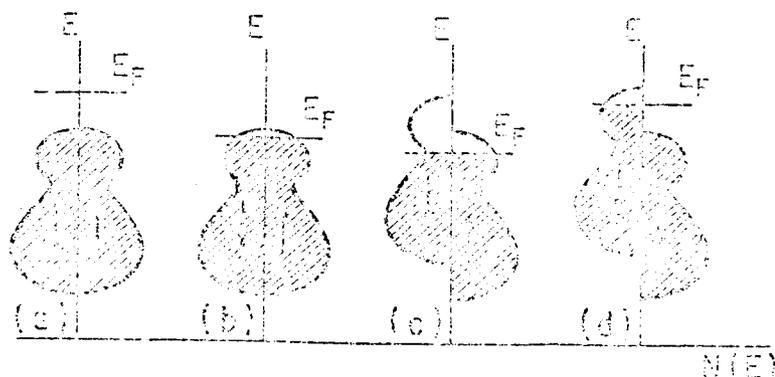


Figura II.3 - Representação esquemática da densidade de estados $N(E)$ dos elétrons 3d como função de energia. E_F representa o nível de Fermi. Elétrons com spin para baixo e para cima são indicados por setas.

O modelo de bandas mais simples na descrição dos elétrons 3d é o de banda rígida. Este modelo supõe uma curva fixa para a densidade de estados. Ao serem adicionados ou removidos elétrons 3d, o nível de Fermi se desloca para energias maiores ou menores, sem mudança na forma da curva da densidade de estados. Quando existe um deslocamento relativo entre as sub-bandas com uma delas totalmente preenchida (fig. II.3d), um aumento do nível de Fermi leva a um decréscimo do momento magnético. Se as duas sub-bandas não são totalmente preenchidas (fig. II.3c), os elétrons adicionados podem preencher a sub-banda com maior número de estados ocupados. Isto pode levar a um aumento inicial do momento magnético e a seguir um decréscimo após o preenchimento total de uma sub-banda e o início do preenchimento da outra. Resultados experimentais em compostos pseudobinários do tipo $R(T_{1-x}T'_x)_n$ tem mostrado que a primeira situação ocorre nos compostos R-Co e a segunda nos R-Fe. Compostos como YCo_2 , YMn_2 , $LaNi_5$, YNi_5 e $ThNi_5$ não possuem momento magnético e suportam a idéia de que a banda 3d é incompleta e sem deslocamento relativo das duas sub-bandas (fig. II.3b). Casos de banda 3d completamente preenchidas (fig. II.3a) são encontrados nos compostos YNi_2 e $LuNi_2$.

Nos compostos que μ_R é zero, verifica-se que quando aumentamos a fração molar R/T na composição nominal RT_n , o momento magnético por átomo T diminui. Para compostos com T = Co e Ni a temperatura de Curie (T_c) segue o comportamento do momento magnético, enquanto para aqueles com Fe o comportamento de T_c é inverso, aumenta para compostos mais ricos em R.

O deslocamento relativo das sub-bandas 3d responsável pelo momento magnético, é causado pela energia de troca e ocorre quando esta energia e a densidade de estados no nível de Fer

mi ($N(E_F)$) são suficientemente altas. O valor crítico de uma grandeza depende da outra e isto é expresso pelo critério de Stoner para o magnetismo:

$$I N(E_F) - 1 > 0 \quad (\text{II.2})$$

onde I é a repulsão coulombiana efetiva entre os elétrons 3d. O modelo de Stoner-Wohlfarth (WOHLFARTH, 1968), válido para ferro magnetismo fraco, quando aplicado aos compostos intermetálicos indica apenas as tendências gerais do comportamento magnético. Neste modelo T_C é dada por:

$$T_C^2 = T_F^2 [I N(E_F) - 1] \quad (\text{II.3})$$

onde T_F é a temperatura de degenerescência e depende da primeira e segunda derivada da densidade de estados $N(E)$ no nível de Fermi:

$$\frac{1}{T_F^2} = (\pi^2 k_B^2 / 6) (v_1^2 - v_2^2) \quad (\text{II.4})$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e

$$v_m = \frac{1}{N(E)} \left(\frac{d^m N(E)}{dE^m} \right)_{E=E_F}$$

T_F é portanto uma medida da inclinação e mudança de inclinação de $N(E)$ no nível de Fermi.

A medida que tomamos compostos com maior concentração de R, estamos aumentando a concentração de elétrons de valência, que irá causar um maior preenchimento da banda 3d bem como um **decrêscimo** de I .

Nos compostos R_2Co_{17} e R_2Ni_{17} a situação da banda 3d pode ser representada pela figura II.3d. Em compostos com menos concentração de metal 3d, o nível de Fermi aumenta e leva a um decréscimo de T_F^2 e também do produto $IN(E_F)$, que provoca um rápido decréscimo de T_C até o ponto em que o critério de Stoner não é mais obedecido. Nos compostos R_2Fe_{17} a situação é esquematizada na figura II.3c, com E_F entre o mínimo e o máximo da densidade de estados. O aumento de E_F leva a um aumento de T_F^2 ou de T_C .

O preenchimento da banda 3d pela transferência de elétrons do terra-rara não é o efeito mais importante na determinação das propriedades magnéticas. A interação R-T é também importante. Nos compostos RCo_2 , por exemplo, um momento no Co aparece somente devido a interação R-Co. O composto YCo_2 é um paramagneto de Pauli ($\mu_{Co} = 0$) a banda 3d é incompleta, mas sem deslocamento entre as duas sub-bandas. Já no $GdCo_2$ a interação Gd-Co é suficientemente forte para provocar o deslocamento das sub-bandas com um momento magnético no Co de cerca de $1 \mu_B$.

A interação R-T tem intensidade intermediária entre as das interações R-R e T-T. Esta interação é o resultado de um acoplamento antiparalelo entre os momentos μ_R e μ_{3d} se R é um terra-rara pesado (Gd - Yb; $J = L+S$) ou paralelo para os R leves (Ce - Sm; $J = L-S$). Nos compostos com R pesado observa-se um mínimo pronunciado na variação da magnetização com a temperatura. Este mínimo (T_{comp} = temperatura de compensação) ocorre quando as magnetizações das duas sub-redes (R e T) se cancelam. Uma temperatura de compensação não é observada nos compostos com R leve. A temperatura de compensação pode ser entendida em termos de

uma aproximação de campo molecular (BUSCHOW & VAN STAPELE, 1970, BUSCHOW, 1971), onde a temperatura de compensação é dada por:

$$T_{\text{comp}} = Kg(g - 1) \frac{J(J + 1)}{n} + \theta \quad (\text{II.5})$$

onde K e θ são uma medida da intensidade dos acoplamentos 4f-3d e 4f-4f, respectivamente. Uma estimativa de θ é obtida dos compostos com $\mu_{3d} = 0$, como compostos com N_i . $K = CA$ com C uma constante que contém o magneton de Bohr e o fator de Boltzmann k_B e A a integral de troca da interação 4f-3d. n é a razão T/R nos compostos RT_n .

O mecanismo desta interação ainda não é bem entendido e são propostas basicamente três modelos para sua descrição. No primeiro modelo (BUSCHOW, 1971, WALLACE, 1968) foi proposto que o acoplamento 4f-3d é feito indiretamente via polarização dos elétrons s de condução. A interação 4f- s é o tipo RKKY e a interação 3d- s positiva. No segundo esquema, proposto por Campbell (CAMPBELL, 1972), são levados em conta os elétrons 5d de R . Através da interação de troca 4f-5d é criado um momento local positivo 5d que interage com o momento 3d. Proposto por Szpunar e Kozarzewski (SZPUNAR & KOZARZEWSKI, 1977), o terceiro modelo supõe uma banda estreita formada por estados 5d e 3d de R e T respectivamente, que interage com o momento localizado 4f.

A validade destas descrições é discutida, por exemplo, no artigo de revisão de Buschow (BUSCHOW, 1980).

Muitas informações sobre a natureza itinerante dos elétrons 3d são obtidas do estudo do efeito da pressão nas pro-

priedades magnéticas dos compostos intermetálicos. Trabalhos de vários autores nestes compostos e também nos amorfos $R_{1-x}T_x$ são discutidos por Buschow (BUSCHOW et alii, 1977). Nestes trabalhos verifica-se que normalmente os valores da derivada da temperatura de transição em relação à pressão $(\frac{dT_c}{dP})$ dependem somente da magnitude de T_c . Uma inclinação negativa é obtida para $\frac{dT_c}{dP}$ nos compostos com baixa T_c . Para aqueles com alta T_c , observa-se uma inclinação positiva. A inclinação será mais positiva ou negativa quanto maior ou menor for T_c . Estes dados não são explicados satisfatoriamente por um modelo localizado, exigindo uma descrição itinerante para melhor descreve-los.

Também são encontradas evidências experimentais do caráter localizado dos elétrons 3d. Em séries pseudobinárias há indicação de que a coordenação de um dado átomo T é também importante nas propriedades magnéticas. Em vários compostos pseudobinários, como $LaCo_{5x}Cu_{5-5x}$, $YCo_{5-5x}Ni_{5x}$ e $GdCo_{2-2x}Ni_{2x}$ (BUSCHOW et alii, 1977, BURZO et alii, 1974), o decréscimo do momento magnético com o aumento de x é explicado em termos do modelo proposto por Jaccarino e Walker (JACCARINO & WALKER, 1965). Neste modelo os átomos de Co só terão momento magnético se tiverem um certo número mínimo n de átomos de Co como vizinhos mais próximos. A probabilidade disto acontecer, para cada concentração x, de um número máximo de N vizinhos mais próximos, determinado pela estrutura cristalina, é:

$$P(x, n, N) = \frac{N!}{n!(N-n)!} x^n (1-x)^{N-n} \quad (II.6)$$

O número de átomos de Co, para cada concentração x , que terão pelo menos j átomos de Co como vizinhos mais próximos será:

$$P_j(x) = \sum_{n=j}^{n=N} P(x,n,N) . \quad (\text{II.7})$$

O momento magnético em função de x será:

$$\mu(x) = xP_j(x) \mu(x=1) . \quad (\text{II.8})$$

Nos compostos com Ni deve-se levar em conta que os átomos de Ni também terão momento quando tiverem um número mínimo j' de Co como vizinhos mais próximos.

Este modelo também foi aplicado com sucesso em compostos amorfos do tipo $R_{1-x}T_x$ (BUSCHOW et alii, 1977).

Medidas de interações hiperfinas, usando-se técnicas de ressonância com NMR e Mössbauer, aplicadas no estudo das propriedades magnéticas têm evidenciado o caráter local dos elétrons 3d. Como exemplo podemos citar o estudo de NMR no ^{89}Y em função da concentração x do pseudobinário $\text{YCo}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}$ (OPPELT & BUSCHOW, 1976). O campo hiperfino medido no Y é produzido pelos átomos magnéticos de Co e Fe. A estrutura de satélites observada nas medidas de NMR é muito bem explicada por diferentes combinações de Fe e Co como vizinhos mais próximos do Y. Além da evidência do alto grau de localização dos momentos 3d, é mostrada a diferença em magnitude dos momentos do Fe e Co, bem como a contribuição de cada um para o campo hiperfino de transferência

no Y, em função da concentração.

A observação de vários sítios cristalográficos não equivalentes por efeito Mössbauer nos compostos RFe_n também reforça uma descrição localizada dos momentos 3d.

Outro modelo envolvendo uma descrição localizada dos momentos 3d é baseado em teoria de campo molecular. Este modelo supõe duas sub-redes magnéticas e tem sido utilizado para estimar a intensidade dos diferentes tipos de interação magnética e analisar a dependência da magnetização com a temperatura.

A magnetização total é dada por:

$$M = M_R - M_T \quad (\text{II.9})$$

onde

$$M_i = M_i(0) B_{J_i}(x) \quad (\text{II.10})$$

com

$$x = \vec{M}_i(0) \cdot \vec{H}_i(T) / k_B T$$

Os índices i representam R ou T e B_{J_i} é a função de Brillouin.

O campo molecular em cada sub-rede é dado por:

$$H_R = M_R n_{RR} + M_T n_{TR} \quad (\text{II.11a})$$

$$H_T = M_T n_{TT} + M_R n_{TR} \quad (\text{II.11b})$$

Os três termos n_{RR} , n_{TR} e n_{TT} são os coeficientes de campo molecular descrevendo as interações magnéticas R-R, T-R e

T-T. Embora estes coeficientes possam ser obtidos dos dados da variação da magnetização ou susceptibilidade com a temperatura, nada pode ser dito entretanto, sobre a natureza física das interações.

Como exemplo citamos um trabalho recente (HERBEST & CROAT, 1982) onde este modelo foi aplicado com sucesso na análise dos dados de magnetização medidos nos compostos RFe_3 . No YFe_3 foi utilizado um modelo com uma sub-banda e no $SmFe_3$ os dados sugerem que os momentos do samário e do ferro são acoplados ferromagneticamente. Para os outros compostos estudados ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$) é suposto um acoplamento antiparalelo.

A aplicação deste modelo em sistemas pseudobinários do tipo $R(T,T')_n$ é complicada pelo fato de se ter três sub-redes magnéticas, se T e T' forem magnéticos, e tratar com seis coeficientes de campo molecular, sendo difícil a definição das sub-redes magnéticas.

II.4 - Campo Cristalino e Anisotropia Magnetocristalina

Nos compostos intermetálicos RT_n os átomos constituintes perdem seus elétrons de valência para a banda de condução, ficando estes ions positivos imersos num mar de elétrons. O campo elétrico criado por estas cargas positivas, chamado campo elétrico cristalino (CEC), irá interagir com os elétrons 4f de R, desdobrando o nível fundamental J. Normalmente os efeitos do campo cristalino são pequenos comparados com a interação spin-

-órbita que separa os multipletos J e o momentum angular total J pode ser tomado como um bom número quântico. As propriedades magnéticas dos íons terras-raras são determinadas quase que exclusivamente pelos elétrons 4f. Efeitos do CEC criado pelos íons em volta, que determinam a estrutura dos níveis eletrônicos do desdobramento $(2J + 1)$, são importantes na determinação das propriedades magnéticas, como momento magnético e direção de fácil magnetização.

Nesta breve introdução sobre CEC, será adotada a notação usada por Hutchings (HUTCHINGS, 1964) e generalizada para os íons terras-raras.

Uma carga Z_j localizada a uma distância \vec{R}_j do centro de um íon terra-rara, irá criar um potencial eletrostático $V_j(\vec{r})$ próximo ao centro deste íon. O potencial total devido às cargas elementares Z_j em torno deste íon será (no sistema CGS):

$$V(\vec{r}) = \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} . \quad (\text{II.12})$$

Se os elétrons 4f do íon terra-rara estão localizados em \vec{r}_i , o Hamiltoniano de perturbação do CEC nestes elétrons será:

$$\mathcal{H}_C = -e \sum_i V(\vec{r}_i) \quad (\text{II.13})$$

onde o somatório em i é feito sobre todos os elétrons 4f.

O potencial $V(\vec{r}_i)$ é melhor expresso em termos dos harmônicos tesserais (HUTCHINGS, 1964), obtidos através de expan-

são do fator $\frac{1}{|\vec{R}_j - \vec{r}|}$ em termos dos harmônicos esféricos:

$$\mathcal{H}_c = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=0}^k A_{kq}^{\alpha} f_{kq}^{\alpha}(\vec{r}_i) \quad (\text{II.14})$$

onde os coeficientes A_{kq}^{α} , que dependem da rede cristalina são dados por:

$$A_{kq}^{\alpha} = -e \frac{4\pi}{2k+1} C_{kq}^2 \sum_j Z_j \frac{f_{kq}^{\alpha}(\vec{R}_j)}{R_j^{k+1}} \quad (\text{II.15})$$

As constantes de normalização C_{kq} , bem como expressões para f_{kq}^{α} em coordenadas cartesianas são tabeladas nos trabalhos de Hutchings (HUTCHINGS, 1964) e Prather (PRATHER, 1961). O índice α ($\alpha = c$ ou s ; quando omitido significa $\alpha = c$) vem da definição dos harmônicos tesserais:

$$C_{k0} f_{k0}(\vec{r}) = r^k Y_k^0(\theta, \phi) \quad (\text{II.16a})$$

$$C_{kq} f_{kq}^C(\vec{r}) = (1/\sqrt{2}) r^k [Y_k^{-q}(\theta, \phi) + (-1)^q Y_k^q(\theta, \phi)] \quad (\text{II.16b})$$

$$C_{kq} f_{kq}^S(\vec{r}) = (i/\sqrt{2}) r^k [Y_k^{-q}(\theta, \phi) - (-1)^q Y_k^q(\theta, \phi)] \quad (\text{II.16c})$$

onde os Y_k^q são os harmônicos esféricos.

Na determinação do desdobramento dos $2J+1$ níveis eletrônicos do estado J , é necessário proceder a diagonalização do Hamiltoniano \mathcal{H}_c . Para o cálculo dos elementos de matriz de \mathcal{H}_c na representação $|LSJJ_z\rangle$, é geralmente utilizado o método de equivalência de operadores de Stevens (STEVENS, 1952). Este mē-

todo consiste em tomar os harmônicos tesserais, nas coordenadas \vec{r}_i dos elétrons 4f, escritos em coordenadas cartesianas e fazer a troca de x , y e z por J_x , J_y e J_z , respectivamente, levando em conta a não comutabilidade destes operadores. Os produtos de x , y e z são substituídos por todas as combinações diferentes possíveis dos respectivos produtos de J_x , J_y e J_z , dividido pelo número total de combinações.

Alguns exemplos simples são:

$$\sum_i (3z_i^2 - r_i^2) \equiv \theta_2 \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)] = \theta_2 \langle r^2 \rangle O_{20}$$

$$\sum_i (x_i^2 - y_i^2) \equiv \theta_2 \langle r^2 \rangle [J_x^2 - J_y^2] = \theta_2 \langle r^2 \rangle O_{22}$$

$$\begin{aligned} \sum_i (x_i^4 - 6x_i^2 y_i^2 + y_i^4) &= \sum_i \{ [(x_i + i y_i)^4 + (x_i - i y_i)^4] / 2 \} \\ &\equiv \theta_4 \langle r^4 \rangle \frac{1}{2} [J_+^4 + J_-^4] = \theta_4 \langle r^4 \rangle O_{44} \end{aligned}$$

$$\sum_i (x_i^6 - 15x_i^4 y_i^2 + 15x_i^2 y_i^4 - y_i^6) \equiv \theta_6 \langle r^6 \rangle \frac{1}{2} [J_+^6 + J_-^6] = \theta_6 \langle r^6 \rangle O_{66}$$

onde $J_{\pm} = J_x \pm i J_y$.

De uma maneira geral:

$$\sum_i f_{kq}^{\alpha}(\vec{r}_i) = \theta_k \langle r^k \rangle O_{kq}^{\alpha} \quad (\text{II.17})$$

onde O_{kq}^{α} são operadores em termos de J_x , J_y , J_z e θ_k são os chamados fatores multiplicativos de Stevens, característicos de um dado íon. Estes fatores estão tabelados no artigo de Hutchings, bem como os elementos de matriz para os O_{kq}^{α} mais comuns. Uma outra notação também é muito usada para os fatores θ_k : $\theta_2 = \langle J || \alpha || J \rangle = \alpha_J$;

$\theta_4 = \langle J || \beta || J \rangle = \beta_J$ e $\theta_6 = \langle J || \gamma || J \rangle = \gamma_J$. Para os íons terras-raras existem vários cálculos teóricos dos valores esperados da parte radial $\langle r^k \rangle$ (veja por exemplo FREEMAN & WATSON, 1965).

O Hamiltoniano \mathcal{H}_c agora pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_c = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=0}^k \sum_{\alpha=C,S} \theta_k \langle r^k \rangle A_{kq}^{\alpha} (1 - \sigma_k) O_{kq}^{\alpha} = \sum_k \sum_q \sum_{\alpha} B_{kq}^{\alpha} O_{kq}^{\alpha} \quad (\text{II.18})$$

onde σ_k é um coeficiente de blindagem introduzido para levar em conta a blindagem dos elétrons 4f do CEC pelos elétrons externos 5s e 6s (FREEMAN & WATSON, 1965).

Para uma determinada estrutura, a simetria de ponto faz com que alguns A_{kq}^{α} se anulem, podendo ainda os restantes, em alguns casos, diferirem entre si por uma constante. Por sua vez os elementos de matriz dos operadores O_{kq}^{α} (até ordem $k = 6$ para os íons terras-raras), diferentes de zero, são limitados por algumas regras de seleção (HUTCHINGS, 1964). Isto limita o Hamiltoniano cristalino de uma determinada estrutura a poucos termos, tornando mais fácil a sua diagonalização. Esta diagonalização pode ser feita tomando-se valores para os coeficientes A_{kq}^{α} obtidos por soma de cargas pontuais (equação II.14) e para $\langle r^k \rangle$ os calculados por Freeman e Watson (FREEMAN & WATSON, 1965) ou deixando estas grandezas como parâmetros a ajustar com dados experimentais. A previsão dos valores de A_{kq}^{α} usando o modelo de cargas pontuais pode, em muitos casos, dar resultados incorretos, em magnitude e mesmo em sinal. A dificuldade de se obter valores corretos para estes coeficientes por soma de cargas pontuais, vem em primeiro lugar do fato de que é difícil atribuir um

valor a carga de um elemento em um dado composto não iônico com base na sua possível valência. Diferenças em eletronegatividade podem provocar transferências de carga que dependerão da concentração e dos elementos constituintes. A suposição de uma carga pontual, mesmo blindada, é altamente incorreta. Se os ligantes possuem elétrons d, sua distribuição de carga não é a mesma nas várias direções cristalográficas, provocando um CEC diferente daquele devido a uma carga suposta pontual nos sítios da rede.

Os dois principais efeitos do CEC nos íons terras-raras são a redução do momento magnético, quando comparado com o valor para o íon livre e uma anisotropia magnetocristalina geralmente muito forte, que determina a direção de fácil magnetização. Para se descrever a anisotropia magnetocristalina em termos do CEC, deve-se levar em conta a interação magnética de troca com os íons vizinhos, já que o desdobramento dos níveis devido ao efeito Zeeman por esta interação pode ser comparável com o desdobramento devido ao CEC.

A energia magnética de troca, na aproximação de campo molecular, é determinada pelo Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_{\text{mag}} = g \mu_B \vec{H}_{\text{mag}} \cdot \vec{J} = g \mu_B H_{\text{mag}} \vec{n} \cdot \vec{J} \quad (\text{II.19})$$

onde H_{mag} representa o campo de troca sentido pelos íons R devido aos íons vizinhos R e T e \vec{n} é um vetor unitário representando a direção de H_{mag} .

O Hamiltoniano total \mathcal{H}_t será:

$$\mathcal{H}_t = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{mag}} + \mathcal{H}_c \quad (\text{II.20})$$

onde \mathcal{H}_0 é o termo isotrópico que inclui as interações eletrostáticas e spin-órbita. Para a maioria dos íons terras-raras $\mathcal{H}_{L.S} \gg \mathcal{H}_c, \mathcal{H}_{mag}$, porém em alguns casos como Sm^{3+} e Eu^{3+} , onde esta posição não é válida, os primeiros estados excitados de \mathcal{H}_0 estão relativamente perto do estado fundamental.

As energias E_i obtidas da diagonalização da parte anisotrópica de $\mathcal{H}_t (\mathcal{H}_{mag} + \mathcal{H}_c)$ para várias direções \vec{n} de H_{mag} são usadas para calcular a função partição $Z(\vec{n}, T)$ e a energia livre de Helmholtz $F(\vec{n}, T)$:

$$Z(\vec{n}, T) = \sum_{i=1}^m e^{-E_i/k_B T} \quad m = 2J+1 \quad (\text{II.21})$$

e

$$F(\vec{n}, T) = -k_B T \ln Z(\vec{n}, T) \quad (\text{II.22})$$

A direção de fácil magnetização a uma dada temperatura T é a direção de \vec{n} para a qual a energia livre $F(\vec{n}, T)$ tem o valor mais baixo. Estimativas de H_{mag} são obtidas de dados de magnetização (BUSCHOW & VAN STAPELE, 1970) e valores limites dos parâmetros $A_{kq}^\alpha \langle r^k \rangle$ podem ser obtidos quando é conseguida uma consistência destes parâmetros dentro de uma série isoestrutural de compostos RT_n .

Este modelo tem sido aplicado sistematicamente aos intermetálicos tipo fase de Laves pseudobinários $R_{1-x}R_x^2\text{Fe}_2$ (veja por exemplo ATZMONY & DARIEL, 1976) e também a outras fases (GREEDAN & RAO, 1973), explicando com razoável sucesso a direção da magnetização em função da temperatura e da concentração.

II.5 - Compostos Intermetálicos RT_3

Os compostos intermetálicos RT_3 cristalizam com estrutura romboédrica tipo $PuNi_3$, grupo espacial $R\bar{3}m$. Esta estrutura pode ser derivada da estrutura RT_5 (fig. II.1d). O terra-rara ocupa dois sítios cristalográficos, 3a e 6c na notação de Wyckoff e o metal de transição três: 3b, 6c e 18h. As posições atômicas, simetria de ponto e parâmetros de rede para o $ErFe_3$ são mostrados na tabela II.3 (DAVIS et alii, 1977). O eixo 3 dos sítios b e c coincide com o eixo cristalográfico C e o plano de reflexão do sítio h é perpendicular a um plano a-c e a um plano basal a-b (fig. II.4).

TABELA II.3 - Posições atômicas e simetria de ponto do $ErFe_3$, descrição hexagonal. $a = 5,086 \text{ \AA}$; $c = 24,46 \text{ \AA}$.

Sítio	Número de Posições (notação de WYCKOFF)	Simetria de Ponto	Coordenadas (mais translações ($2/3, 1/3, 1/3$) e ($1/3, 2/3, 2/3$))
Er^I	3 a	$\bar{3} m$	(0,0,0)
Er^{II}	6 c	3 m	$\pm(0,0,z)$ $z = 0,141$
Fe^I	3 b	$\bar{3} m$	(0,0,1/2)
Fe^{II}	6 c	3 m	$\pm(0,0,z)$ $z = 0,333$
Fe^{III}	18 h	m	$\pm(x,\bar{x},z)$ $\pm(x,2x,z)$ $x = 0,500$ $\pm(2\bar{x},\bar{x},z)$ $z = 0,081$

Se o composto for magnetizado, o sítio 18 h do metal

de transição pode desdobrar-se em até três sítios não equivalentes magneticamente, denominados h_1 , h_2 e h_3 na razão 6:6:6, conforme a direção da magnetização em relação ao eixo cristalográfico C. A situação dos átomos h (rede de Kagomé 3636) é mostrada na figura II.4, que representa o plano perpendicular ao eixo c e que contém estes átomos. Podemos ter as seguintes situações:

- 1) Se a magnetização é paralela ao eixo c, h_1 , h_2 e h_3 são equivalentes magneticamente: uma simples rotação de $= 2\pi/3$ em torno do eixo c leva um no outro;
- 2) Se a magnetização está no plano b-c (fora o eixo c), que constitui o plano m de reflexão para o sítio 18h, teremos dois subsítios ($h_1 + h_2$) e h_3 na razão 12:6. Neste caso h_1 e h_2 são magneticamente equivalentes. Uma reflexão no plano b-c seguida de uma operação tipo reversão temporal (mantém as coordenadas espaciais inalteradas e inverte a direção do spin), leva h_1 em h_2 .
- 3) Se a magnetização estiver no eixo a, h_1 e h_2 serão magneticamente equivalentes, pois uma simples reflexão no plano b-c leva h_1 em h_2 . Neste caso, como no anterior, teremos dois subsítios: $12(h_1 + h_2)$ e $6h_3$.

Para qualquer outra direção da magnetização, h_1 , h_2 e h_3 serão não equivalentes magneticamente.

As propriedades magnéticas dos compostos RT_3 têm sido exhaustivamente estudadas por espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe na série $R\text{Fe}_3$ (ARIF et alii, 1975, van der KRAAN et alii, 1975, 1976, BOWDEN & DAY, 1977a, JAPA et alii, 1979), por medidas de magnetização (LEE, 1981, HERBST & CROAT, 1982, BUSCHOW, 1971) e por di

fração de neutrons (YAKINTHOS & MENTZAFOS, 1975, DAVIS et alii, 1977, JAMES et alii, 1979, KEBE et alii, 1981). Também foram feitos algumas medidas de espectroscopia Mössbauer no R (YAKINTHOS et alii, 1971, YAKINTHOS & CHAPPERT, 1975, TOMALA et alii, 1977). Muitos destes trabalhos são dedicados à determinação da direção de fácil magnetização e em alguns casos tem sido aplicado, com relativo sucesso, um modelo simples de cargas pontuais para explicar a anisotropia de campo cristalino devida aos íons R. Os trabalhos mais significativos com aplicação deste modelo foram feitos nas séries RNi_3 (ROSSAT-MIGNOD & YAKINTHOS, 1971) e RCo_3 (YAKINTHOS & ROSSAT-MIGNOD, 1972) e mais recentemente nos compostos $TmNi_3$ e $TmCo_3$ (NIARCHOS et alii, 1983). Neste último trabalho os valores de momento magnético e CEC obtidos por espectroscopia Mössbauer no ^{169}Tm nestes compostos são comparados com os calculados por um modelo de cargas pontuais. Para o sítio 3a do Tm os resultados estão de acordo com os previstos, enquanto que no sítio 6c o valor de A_{20} calculado é muito grande, embora o sinal esteja correto.

As medidas de magnetização são interpretadas em termos de um modelo ferrimagnético, para compostos com R pesado, no qual o momento magnético do terra-rara é acoplado antiparalelamente ao do metal de transição e no caso de R leve são descritos com acoplamento ferromagnético. As curvas de magnetização versus temperatura para os compostos RFe_3 , com R pesado, apresentam pontos de compensação, que variam com o íon R de acordo com $g(g-1)J(J+1)$ (BUSCHOW, 1971). Como foi mencionado anteriormente (seção II.3), um modelo de duas sub-bandas magnéticas descreve muito bem a variação dos momentos magnéticos com a tempe-

ratura, reproduzindo os pontos de compensação para estes compostos (HERBST & CROAT, 1982).

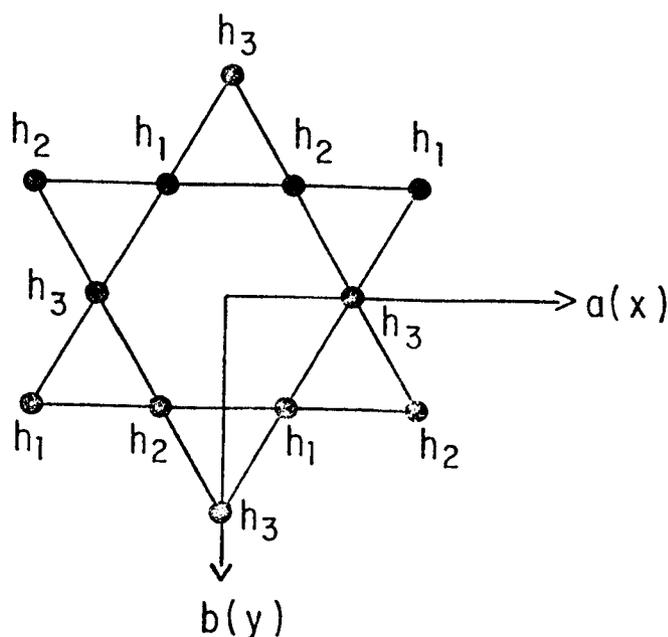


Figura II.4 - Plano perpendicular ao eixo c (plano basal a - b) que contém os átomos de ferro no sítio 18h. São mostrados os subsítios h_1 , h_2 e h_3 .

Na série RFe_3 a espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe tem se mostrado uma técnica adequada no auxílio da determinação da direção de fácil magnetização, embora a análise dos espectros seja prejudicada pelo excessivo número de sítios presentes. Um dos primeiros trabalhos de efeito Mössbauer nestes compostos foi realizado por Arif et al. (ARIF et alii, 1975). Neste trabalho são apresentados o Hamiltoniano hiperfino e os cálculos da contribuição dipolar em função da direção da magnetização, para o campo magnético hiperfino para cada sítio de ferro (no capítulo V deste trabalho é apresentada uma breve descrição para o campo hiperfino).

Trabalhos paralelos aos de Arif et al. (van der KRAAN et alii, 1975, 1976) fazem uma melhor análise dos espectros Mössbauer, determinando a direção de magnetização para os compostos RFe_3 com $R = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ e Th . Com exceção do $SmFe_3$ e $ErFe_3$, todos os outros compostos têm a magnetização no plano basal, ao longo dos eixos b ou a . Para o $SmFe_3$ verifica-se que a magnetização é ao longo do eixo c , em todo o intervalo de temperatura medido. No caso do $ErFe_3$ observa-se uma rotação de spin, com a magnetização no plano basal para temperaturas acima de 47 K e no eixo c para temperaturas abaixo de 47 K. Esta transição no $ErFe_3$ é bem caracterizada por espectroscopia Mössbauer pela grande variação no campo magnético hiperfino para os sítios 3b e 6c do Fe. Para o sítio 3b o decréscimo do campo hiperfino quando baixamos a temperatura pode ser explicado pela variação da contribuição dipolar, porém o grande acréscimo para o sítio 6c não pode ser atribuído ao campo dipolar (ARIF et alii, 1975).

Um estudo detalhado da transição observada no $ErFe_3$, usando espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe , foi feito por Bowden e Day (BOWDEN & DAY, 1977a, 1977b), que desenvolveram um modelo que supõe deslocamentos dos átomos de ferro nos sítios 6c e 18h, sem mudança do grupo espacial. A rotação de spin seria explicada por variação nos parâmetros A_{kq}^α do campo cristalino por tais deslocamentos, que explicariam também, embora não fosse demonstrado, a variação do campo hiperfino. Entretanto, novos resultados de magnetização e difração de neutrons (DAVIS et alii, 1977, KEBE et alii, 1981) mostram que o deslocamento destes átomos é muito pequeno (atê 0,06 Å e 0,03 Å) para produzir os efeitos pre

vistos.

Em um trabalho recente (GIVORD et alii, 1983) é sugerido que tal descontinuidade no campo hiperfino é devido à variação da contribuição orbital para o momento magnético. Uma discussão mais detalhada da anisotropia nos compostos RFe_3 é feita no capítulo V deste trabalho.

III - HIDRETOS TERNÁRIOS DOS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

III.1 - Definição e Aplicações

A presença de hidrogênio em interstícios de metais e ligas era conhecida há muito tempo, mas o grande interesse pelo estudo dos hidretos metálicos começou na década de 1940 e até os anos 60 os principais estudos estavam ligados à aplicação na tecnologia de reatores como moderadores de neutrons. Também o problema da fragilização ("embrittlement") pelo hidrogênio em ligas de grande importância tecnológica contribuiu para o estudo da difusão de H em ligas e metais. Os problemas mundiais de energia desviaram o interesse de muitas pesquisas nos últimos anos para o desenvolvimento de projetos envolvendo hidrogênio e hidretos metálicos na conservação, conversão e transmissão de energia. As descobertas a partir de 1970 de que alguns hidretos exibem supercondutividade e que o hidrogênio em alguns casos aumenta a temperatura de transição, trouxe novo interesse.

Os primeiros trabalhos restringiam-se a hidretos binários, ou seja, hidretos formados pelo metal (elemento) e hidrogênio (MUELLER et alii, 1968). Atualmente, o maior interesse está concentrado nos hidretos ternários, isto é, aqueles hidretos formados por hidrogênio e compostos binários intermetálicos AB_n ou ligas binárias. Além das interessantes modificações nas propriedades físicas dos intermetálicos pela presença do H, estes hidretos tem larga aplicação no armazenamento de H para aplicações tecnológicas. Muitos compostos intermetálicos, quando sub

metidos a pressões de H próximas a uma atmosfera e a temperatura ambiente, formam hidretos com densidade de H por unidade de volume maior que na fase líquida do H. Nestes casos o processo reversível de absorção e desorção é obtido com pequenas trocas na temperatura e na pressão de H. Também a cinética de absorção/desorção é rápida. Como resultado, estes materiais são vistos como opção atrativa e versátil, com vantagens de segurança e economia, quando comparados com os métodos comuns de armazenamento de H, como gás altamente comprimido ou na forma líquida. Estes métodos comuns requerem um tratamento anterior ao armazenamento. Como gás comprimido, é necessário um estágio de alta pressão. Para liquefação, a compressão tem que ser seguida por resfriamento por expansão para atingir a temperatura de 20 K. Por outro lado, o hidreto é completo por si, sendo necessário apenas construir o recipiente para o hidreto com estrutura suficiente para suportar a pressão necessária para a hidrogenação. A ligação química do H dentro da estrutura metálica para a formação do hidreto garante a segurança. Além disso não existem perdas no armazenamento, como as perdas por ebulição na fase líquida. Para a formação do hidreto não é necessário energia adicional, na verdade é produzida energia durante a hidrogenação, que pode ser explorada de várias maneiras.

Um grande número de aplicações para os hidretos tem sido propostas e demonstradas (ANGUS, 1981). A mais discutida é, talvez, a utilização de hidretos como tanque de H para combustível em veículos com motor de explosão interna. Tais veículos poderiam ser utilizados em lugares onde a poluição dos gases da combustão é crítica ou mesmo no transporte em geral.

O processo de absorção de H é geralmente exotérmico e a desorção endotérmica. Vários trabalhos foram feitos no sentido de explorar estes efeitos de calor nos processos de hidrogenação. Sistemas de armazenamento de energia solar (OHTA, 1979) ou sistemas mais sofisticados como bombas de calor e refrigeradores são alguns exemplos (ALEFELD & VÖLKL, 1978). Estes efeitos de troca de calor também são utilizados na construção de compressores (LYNCH & SNAPE, 1979, REILLY et alii, 1971) e sistemas para transformação de calor em energia mecânica.

Ao se formar um hidreto, com a exposição do metal a um gás, sô é absorvido o H. Esta seletividade tem sido utilizada para obtenção de H de alta pureza ou separar H de vapores industriais. Hidrogênio com pureza de 99,9999% foi obtido de compostos intermetálicos hidrogenados com H de 99,9% de pureza (WENZL & KLATT, 1978). Estes hidretos também foram utilizados como catalizadores na formação de compostos orgânicos e amônia sintética (WALLACE, 1978). Para maiores detalhes em aplicações de hidretos veja, por exemplo, o trabalho de Reilly (REILLY, 1979).

O desenvolvimento do estudo dos hidretos não se deu apenas por estes aspectos técnicos, mas também por recentes desenvolvimentos no conhecimento das propriedades físicas básicas destes sistemas. O estudo da natureza eletrônica e dinâmica destes sistemas com as mais avançadas técnicas, tanto teóricas como experimentais, produziu um melhor conhecimento das suas propriedades físicas básicas (veja por exemplo WICKE & ZÜCHNER, 1979).

III.2 - Propriedades Termodinâmicas

Muitos metais formam hidretos por reação exotérmica com o H: metais de transição nos grupos III, IV e V, terras-raras e actinídeos. Os metais de transição nos grupos VI, VII e VIII reagem endotermicamente e não formam hidretos estáveis, com exceção do Pd.

Para utilização dos hidretos é de grande interesse o conhecimento da dependência da concentração de H no metal com pressão parcial de H e a temperatura. O entendimento do sistema metal-hidrogênio (M-H) é feito pela termodinâmica clássica.

A relação entre composição, pressão e temperatura (simbolicamente relação x-P-T, onde x é a razão H/M) é expressa em gráficos bi-dimensionais: diagramas de temperatura versus concentração x e pressão versus x a temperatura constante (chamados de curvas isotermas). Estes gráficos estão representados esquematicamente na figura III.1.

Em relação à figura III.1b, à medida que a pressão P aumenta isotermicamente, uma pequena quantidade de H dissolve-se, em solução sólida, na fase α até o limite x_1 . Neste ponto começa uma transformação para a fase β (hidreto) até o ponto x_2 . Entre x_1 e x_2 coexistem as duas fases, α e β , a partir de x_2 somente a fase β está presente. Como em x_1 a fase α deve estar em equilíbrio com a fase β em x_2 , em ambas as fases todas as variáveis termodinâmicas intensivas devem ser iguais. Como a pressão é uma variável intensiva, a transformação deve ocorrer a uma pressão constante, normalmente denominada "pressão de plateau" ou pressão de equilíbrio, P_{12} . Muitos sistemas M-H podem apre-

sentar várias transformações sucessivas a medida que x aumenta. Como uma consequência da existência da pressão de plateau, com uma pequena variação de pressão (ΔP), uma grande quantidade de H (Δx) pode ser absorvida ou desorvida. Este fato é muito explorado nas aplicações técnicas dos hidretos metálicos. Como ilustração, na figura III.2 várias isotermas para o sistema FeTiH_x são reproduzidas do trabalho de Reilly (REILLY, 1978).

Nem sempre condições ideais de plateau são obtidas e a transformação se processa com variação de pressão. Esta inclinação do plateau se deve, em primeira aproximação, a inhomogeneidade do material. Em alguns casos se conseguem pressões de plateau constantes após um tratamento térmico da amostra (SANDROK, 1979).

As medidas macroscópicas das variáveis termodinâmicas nos permitem a determinação dos diagramas de fases (isotermas). Nestas curvas estão contidas as principais propriedades para as aplicações técnicas: pressões de equilíbrio das várias fases, capacidade total de absorção e estabilidade do material na formação do hidreto e decomposição.

Para a medida destas grandezas, é utilizado um equipamento do tipo mostrado na figura III.3, consistindo basicamente de um volume padrão, um recipiente contendo a amostra e um sistema de precisão para medir a pressão.

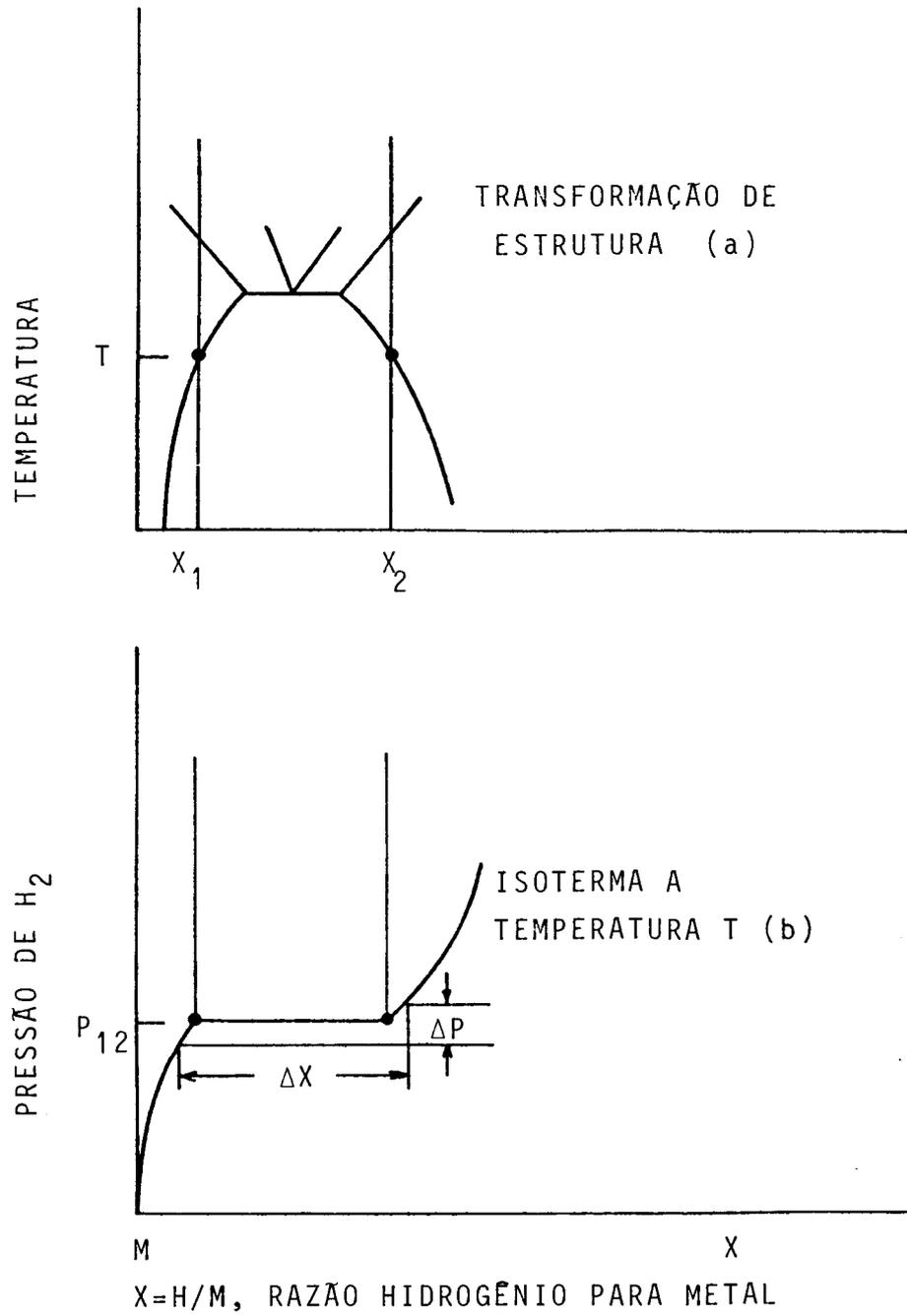


Figura III.1 - Diagrama de fase para o sistema M-H com pressão de plateau de hidrogênio.

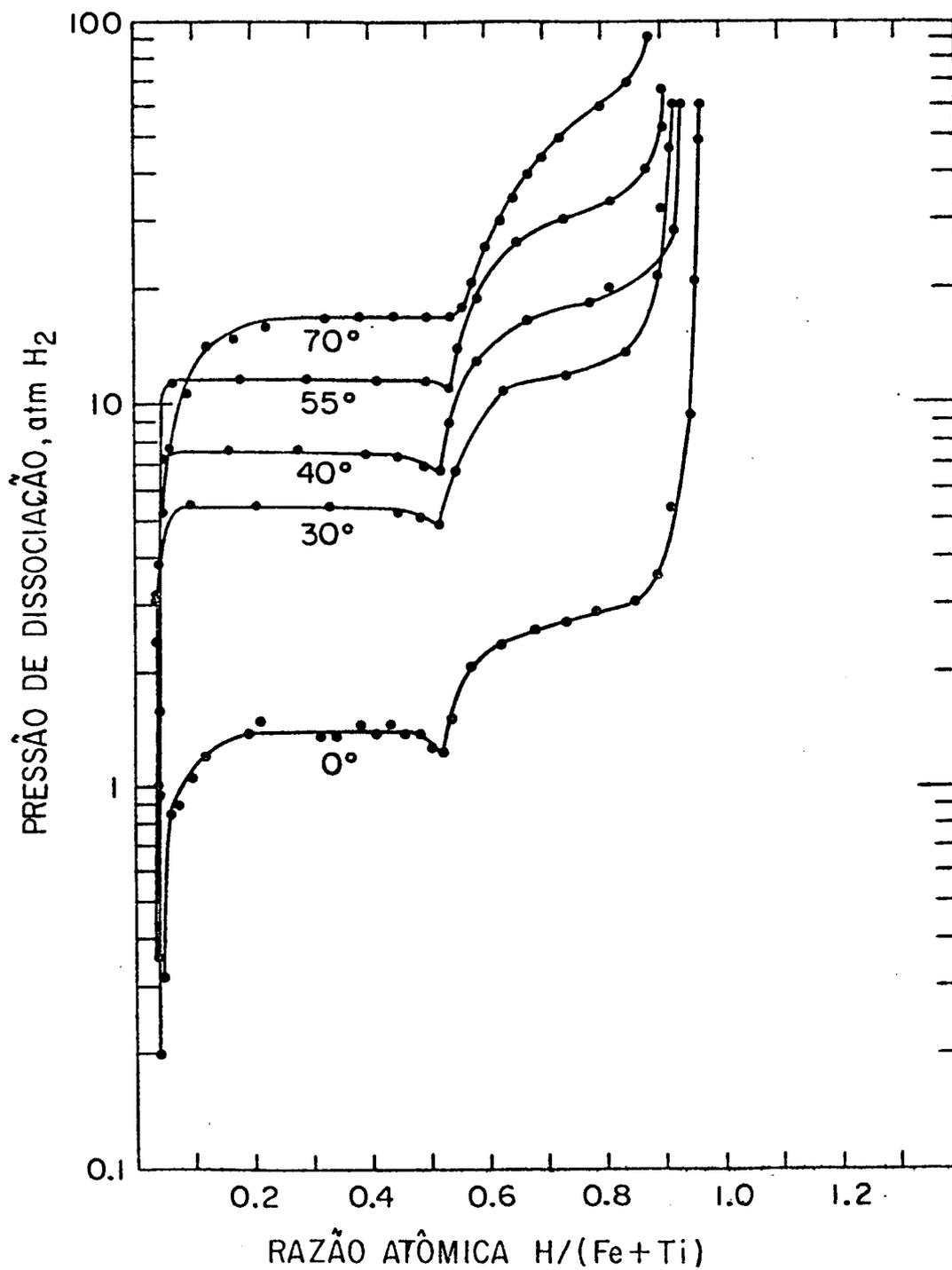


Figura III.2 - Isothermas pressão-composição para o sistema FeTi-H (REILLY, 1978, pág. 301).

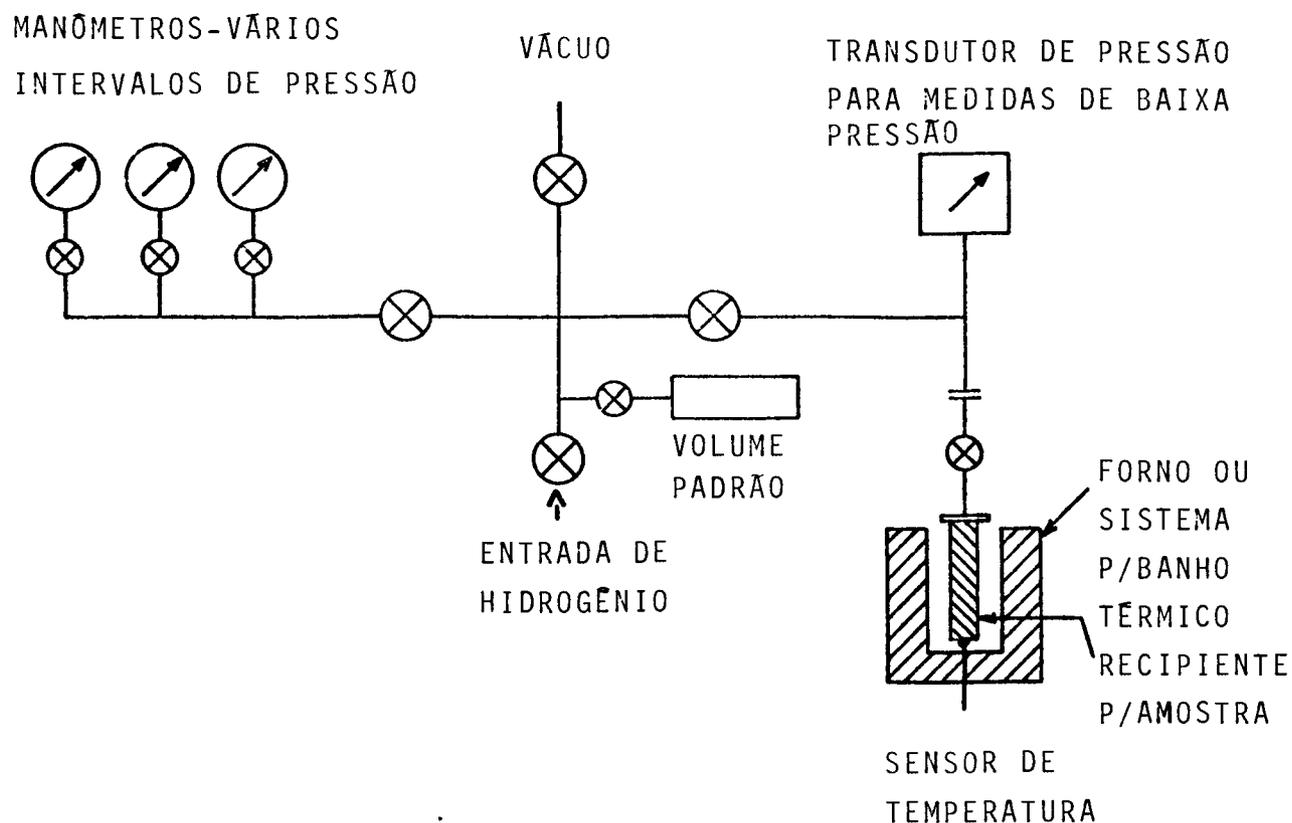


Figura III.3 - Sistema para hidrogenação (reator) e levantamento das curvas de pressão-composição (isotermas).

O volume padrão, através das relações entre pressão e volume, permite-nos conhecer o volume do sistema. A quantidade de H absorvida pode ser medida pela diferença de pressão ao se admitir H no recipiente que contém a amostra. As curvas isotermas podem ser obtidas durante a absorção ou durante a desorção. Quantidades conhecidas de H são admitidas ou retiradas do sistema e a composição é determinada após o equilíbrio. Geralmente se observa uma histerese entre tais medidas, com a pressão de equilíbrio no processo de absorção maior que no processo de desorção. A origem desta histerese absorção/desorção não é bem entendida (LUNDIN & LYNCH, 1978). Na literatura normalmente são apresentadas as isotermas de desorção. Estas curvas são obtidas em pro-

cessos quase-estáticos, entretanto muitas aplicações cíclicas são feitas com processos de absorção/desorção dinâmicos. Nestes processos a histerese pode ser muito maior que no processo quase-estático (GOODELL et alii, 1980).

A reação entre o metal (ou intermetálico) (M) e o hidrogênio gasoso (H_2) pode ser escrita como:



A facilidade de reversibilidade desta reação (ou seja, a entrada e saída de H na rede metálica) depende do metal e a direção depende da pressão de H_2 e da temperatura. Se a pressão é alta o suficiente, a reação vai para a direita e o hidreto é formado; se a pressão baixa o hidreto se decompõe em metal e hidrogênio gasoso.

Para o H entrar no metal ele primeiro deve ser adsorvido na superfície do material. A molécula H_2 é dissociada em átomos H que migram através da camada superficial e entram na rede em solução sólida (SIEGMANN et alii, 1978; WALLACE et alii, 1979). Absorção de mais H irá então formar um composto (hidreto). A desorção ocorre de maneira semelhante, com o H atômico que sai do metal se recombinando na superfície para formar H_2 . No processo de absorção (ou desorção) de H, a superfície do metal absorvedor e suas propriedades catalizadoras são muito importantes (SHENOY et alii, 1981, GUALTIERI et alii, 1976). Camadas de óxido, ou certos gases como SO_2 e CO_2 , na superfície, inibem a entrada (ou saída) do hidrogênio. Este processo complicado de entrada de H pode ocorrer a temperatura ambiente e a pressões de poucas at-

mosferas, em velocidades que permitem a hidrogenação de um metal em frações de segundo.

A dependência com a temperatura da pressão de plateau, onde ocorre a transformação da fase α para a fase β (fig.III.1), é dada pela relação (MUELLER et alii, 1968):

$$(RT/2)\ln P_{12} = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{III.2})$$

onde ΔH e ΔS representam a entalpia e a entropia de formação do hidreto a partir da solução sólida saturada metal-hidrogênio de 0,5 mole de H_2 (gasoso). P_{12} é a pressão de plateau para esta fase. Como a formação de hidretos é geralmente exotérmica e ΔH é negativo, a pressão de plateau aumenta com a temperatura. Para maiores detalhes veja Mueller e colaboradores, capítulo III (MUELLER et alii, 1968).

A adição de elementos dos grupos VI, VII e VIII (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, ...) àqueles elementos que formam hidretos estáveis, irá modificar as características do hidreto, como pressão de equilíbrio, quantidade de hidrogênio absorvida, etc.

Quase todas as composições consistindo de elemento A que absorve hidrogênio e de B que forma liga, são compostos intermetálicos do tipo AB, A_2B , AB_2 , AB_3 , AB_5 , etc.

Embora os hidretos ternários da forma AB_nH_x , formados a partir dos compostos intermetálicos, sejam muito estudados, as propriedades básicas não são suficientemente bem entendidas. Muitos resultados são explicados com algumas regras empíricas. Assim, por exemplo, para se fazer uma previsão da entalpia de formação ΔH de um hidreto, pode-se tomar a média simples das en

talpias dos hidretos binários dos elementos constituintes. Outra regra que tem sido sistematicamente aplicada aos hidretos de compostos intermetálicos é a chamada "regra da estabilidade reversa". Foi proposta primeiro por Van Mal e colaboradores em 1974 (VAN MAL et alii, 1974) e com algumas modificações por Buschow e Miedema (BUSCHOW & MIEDEMA, 1978). Esta regra está baseada no conceito de que quando é formado um hidreto a partir de um intermetálico:



a introdução de hidrogênio na rede cristalina não só resulta em AH e BH, mas também enfraquece, ou separa, as ligações AB. Isto é expresso na forma:

$$\Delta H(AB_nH_{2m}) = \Delta H(AH_m) + \Delta H(B_nH_m) - \Delta H(AB_n) . \quad (\text{III.4})$$

Assim, quanto mais estável é o intermetálico AB_n (ΔH mais negativo), menos estável será o hidreto AB_nH_{2m} (ΔH mais positivo). Esta regra tem sido aplicada com sucesso em alguns casos (BUSCHOW & MIEDEMA, 1978, SHINAR et alii, 1978), porém muitas exceções foram encontradas, o que mostra que esta regra não foi elaborada sem uma forte base teórica, mas é também uma ferramenta de previsão não muito confiável.

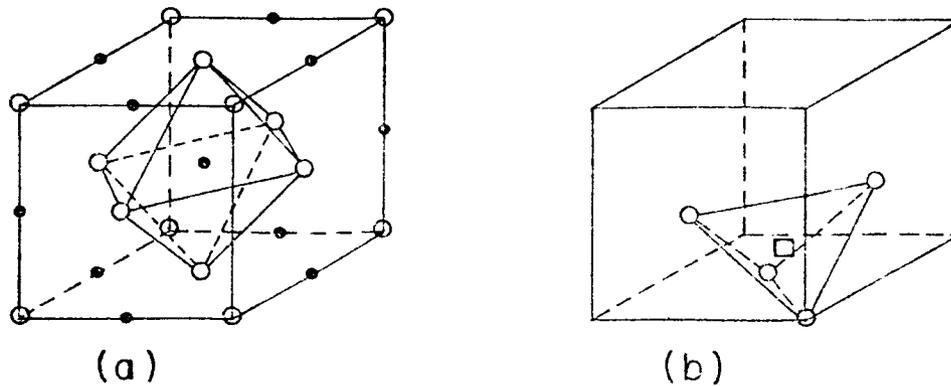
III.3 - Estrutura Cristalina e Eletrônica

Ao entrar na rede metálica o hidrogênio irá ocupar posições intersticiais da estrutura cristalina. Essencialmente todos os hidretos apresentam a mesma estrutura do metal (ou intermetálico) que deu origem ao hidreto ou podem apresentar pequenas distorções de simetria. Em geral, independente da estrutura cristalina, os sítios intersticiais serão octaedrais ou tetraedrais. Como exemplo, a figura III.4 mostra uma rede fcc (cúbica de face centrada) onde são mostrados os sítios octaedrais (a) e tetraedrais (b) para esta estrutura. Se todos os sítios octaedrais fossem preenchidos, a fórmula seria MH (ex. PdH) e a estrutura seria do tipo NaCl. No caso b a ocupação de todos os sítios tetraedrais leva à fórmula MH_2 . Algumas estruturas apresentam muitos sítios disponíveis, porém apenas alguns preferenciais serão ocupados.

Distorções na rede fazem com que o metal, ou intermetálico, quebre-se, tornando-se um pó muito fino, com partículas da ordem de 10-40 microns, ficando muito difícil, ou impossível, preparar um hidreto na forma massiva, com exceção do PdH_x , CeH_x (até monocristais) e também algumas ligas de Pd. Estas distorções podem levar algumas redes cúbicas, por exemplo, a serem ortorrômbicas; nos intermetálicos normalmente não há mudança no grupo espacial, só mudam os parâmetros de rede, com aumento do volume da célula unitária.

Na tabela III.1 são apresentadas as principais estruturas dos compostos intermetálicos e seus hidretos característi

cos. Para maiores detalhes sobre os hidretos de compostos intermetálicos e referências é sugerido o trabalho de revisão de Shenoy e colaboradores (SHENOY et alii, 1981).



○ -METAL • -SÍTIO OCTAEDRAL □ -SÍTIO TETRAEDRAL

Figura III.4 - Modelos de estruturas cristalinas de hidretos de um metal com rede fcc: a) sítios octaedrais e b) sítios tetraedrais.

A determinação da estrutura de um hidreto pode ser feita usando-se difração de raio-X. A localização do hidrogênio, porém, só pode ser obtida através de difração de neutrons. Neste caso, normalmente é utilizado deutério, que também é absorvido como o hidrogênio, para evitar o espalhamento incoerente devido ao núcleo do hidrogênio.

A natureza da ligação química do hidrogênio nos hidretos metálicos ainda não é bem entendida. Existem dois modelos diferentes e divergentes para descrever o caráter do hidrogênio na rede metálica. Cada um destes modelos é apoiado por algumas evidências, porém nenhum dos dois é completamente satisfatório.

TABELA III.1 - Hidretos ternários típicos dos compostos intermetálicos (SHENOY et alii, 1981).

	TIPO DE ESTRUTURA	COMPOSTO INTERMETÁLICO	HIDRETO	x
AB	CsCl	FeTi	FeTiH _x	1,0;1,9
A ₂ B	Ti ₂ Ni	Hf ₂ Fe	Hf ₂ FeH _x	3,5
AB ₂	fase de Laves (C15) cúbica	ErFe ₂	ErFe ₂ H _x	2,0;3,6;4,1
		DyFe ₂	DyFe ₂ H _x	2,0;3,6;4,5
AB ₂	fase de Laves (C14) hexagonal	ErMn ₂	ErMn ₂ H _x	4,0;4,6
		ScFe ₂	ScFe ₂ H _x	1,6;2,4;3,1
AB ₃	PuNi ₃	RFe ₃	RFe ₃ H _x	1,7;2,5;4,3
		RCo ₃ (R=Nd,Gd,Dy,Er)	RCo ₃ H _x	
AB ₅	CaCu ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H _x	6,0

O modelo aniônico supõe uma transferência de carga do metal para o sítio do hidrogênio. Esta carga negativa extra cedida pelo metal para o hidrogênio, dá a este o caráter de anion e uma ligação com o metal parcialmente iônica. As distâncias entre metal e hidrogênio, que estão de acordo com os raios iônicos conhecidos, o comportamento magnético dos hidretos de terras-raras, os calores de formação altos e o alto grau de fragilidade são evidências que apoiam este modelo.

O outro modelo sugere que o elétron do hidrogênio irá ocupar a banda d do metal de transição, ficando o hidrogênio como um próton blindado pelos elétrons de condução. Hidrogênio e metal formam assim uma liga metálica e a alta condutividade ele

trônica, outras propriedades metálicas e também algumas propriedades magnéticas dos hidretos metálicos, são alguns fatores que apoiam este modelo. A ligação metal-hidrogênio é discutida em maiores detalhes por Gibb (GIBB, 1962).

A estrutura eletrônica do sistema M-H pode ser tratada através da discussão da densidade de estados do hidreto. Nos últimos anos, modernas técnicas de cálculos de bandas tem sido aplicadas a sistemas simples. Um breve trabalho de revisão destes cálculos é apresentado por Switendick (SWITENDICK, 1979).

III.4 - Hidretos do Tipo RT_3H_x

Como é característico dos compostos intermetálicos entre terra-rara e metal de transição, vários compostos do tipo RT_3 (estrutura tipo $PuNi_3$) absorvem grandes quantidades de hidrogênio, sob pressões moderadas e a temperatura ambiente. Os primeiros estudos no sistema RT_3-H foram feitos por Bechman e colaboradores (BECHMAN et alii, 1976) que determinaram as curvas isotermas pressão-composição para os hidretos RCo_3H_x e RFe_3H_x com $R = Gd, Tb, Dy$ e Ho e também para o $ErFe_3H_x$. São apresentados também os parâmetros de rede para as fases identificadas. No caso dos hidretos com Co , verifica-se que para a fase de menor concentração, a expansão da rede ocorre somente na direção do eixo C . Na fase seguinte, a expansão se dá principalmente no parâmetro a . Para os hidretos RFe_3H_x a expansão da rede ocorre para ambos os parâmetros, a e c , na fase identificada.

Resultados de medidas de magnetização no intervalo de temperatura entre 4,2 e 300 K nos hidretos $GdFe_3H_{3,1}$, $DyFe_3H_{3,0}$ e $HoFe_3H_{3,6}$ (MALIK et alii, 1976) mostram que a absorção de hidrogênio leva a um decréscimo na magnetização total, quando comparada com os compostos originais. A redução da temperatura de compensação, observada nestes hidretos, foi interpretada como um aumento do momento magnético do Fe no caso do $GdFe_3$. No caso do $DyFe_3$ e $HoFe_3$ o decréscimo da temperatura de compensação seria devido ao aumento do momento magnético do Fe e/ou decréscimo no momento magnético do Dy e Ho por mudanças no campo cristalino.

Dados de espectroscopia Mössbauer são disponíveis nos hidretos $ErFe_3H_x$ ($x = 1,5; 2,7$ e $4,05$) (NIARCHOS et alii, 1979) e $DyFe_3H_x$ ($x = 1,7; 2,5$ e $4,2$) (NIARCHOS et alii, 1980). Estes autores utilizaram as ressonâncias do ^{57}Fe e do ^{166}Er ou ^{161}Dy , associadas com medidas de magnetização ($DyFe_3H_x$) e difração de raio-X.

Para o intermetálico puro, os espectros Mössbauer no terra-rara mostram apenas um campo hiperfino (nestas estruturas o terra-rara ocupa dois sítios cristalográficos; seção II.5) para o $ErFe_3$ e dois para o $DyFe_3$. Quando os efeitos de campo cristalino são dominados pelos campos magnéticos de troca agindo no terra-rara, o estado fundamental tem $|J_z| = 15/2$ para os dois sítios, tanto no caso do Er como no do Dy. Os valores dos campos hiperfinos medidos são um pouco maiores do que o esperado para um estado fundamental com $|J_z| = 15/2$. Esta diferença é devido à contribuição da polarização dos elétrons de condução pelo momento dos Fe vizinhos. A medida que a concentração de hi

hidrogênio aumenta, os campos hiperfinos decrescem rapidamente, com variações diferentes nos dois sítios, tornando-os distinguíveis nos dois hidretos. Este decréscimo, segundo os autores, é devido provavelmente a um enfraquecimento da interação de troca R-Fe, pelo hidrogênio, levando a um decréscimo do campo magnético de troca no terra-rara. O decréscimo na temperatura de compensação com o aumento da concentração de hidrogênio é um reflexo da redução do campo de troca no terra-rara. A diferente taxa de variação do campo hiperfino com a concentração de hidrogênio nos dois sítios do R deve estar relacionada com a maneira que o hidrogênio ocupa os sítios intersticiais.

A análise dos espectros no ^{57}Fe é mais complexa devido aos cinco sítios presentes nestes hidretos. Estes resultados mostram um aumento do momento médio do ferro até $x \sim 2,5$ e um decréscimo deste momento para concentrações maiores.

Este aumento inicial do campo hiperfino no hidreto pode estar associado com uma maior localização dos elétrons 3d devido à expansão da rede ou perturbações na banda de condução.

As propriedades termodinâmicas dos hidretos RCO_3H_x foram estudadas por Kierstead em uma série de trabalhos (veja por exemplo, KIERSTEAD, 1982 e as referências citadas neste trabalho). Isotermas para a desorção de hidrogênio em várias temperaturas são apresentadas e da dependência destas isotermas com a temperatura algumas grandezas termodinâmicas são determinadas.

Uma bibliografia mais completa para os hidretos RT_3H_x e hidretos ternários em geral, é apresentada no trabalho de revisão de Buschow e colaboradores (BUSCHOW et alii, 1982).

IV - TRABALHO EXPERIMENTAL

IV.1 - Preparação de Amostras e Análise de Raio-X

Os compostos intermetálicos utilizados neste trabalho, ErFe_3 e $(\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Fe}_3$, foram preparados por fusão em forno de arco, em uma atmosfera de argônio, partindo das quantidades estequiométricas de Fe (99,99%), Er e Gd (99,9%). Cada amostra preparada foi analisada por difração de raio-X (método do pó) usando a radiação $K_\alpha(\text{Co})$ e, eventualmente, $K_\alpha(\text{Cu})$. Esta análise de raio-X mostrou que no mínimo 90% de cada amostra era constituída da fase desejada com estrutura romboédrica tipo PuNi_3 . As primeiras amostras de ErFe_3 foram recozidas em vácuo a 1000°C durante dez dias. A análise de raio-X posterior não mostrou diferença daquela feita logo após a fusão. Com isto foi dispensado qualquer tratamento térmico para homogeneização, desde que o raio-X confirmasse a presença de uma única fase. No caso de pseudobinário $(\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Fe}_3$ a amostra com $x = 0,9$ mostrou a presença de outras fases. Não foi feita nenhuma tentativa de se obter uma única fase para esta amostra, já que não traria nenhuma informação nova, portanto irrelevante para o desenvolvimento deste trabalho. Para o GdFe_3 a fase única foi obtida após um recozimento em vácuo a 1000°C durante treze dias.

Para o ErFe_3 os parâmetros de rede obtidos estão de acordo com os publicados na literatura (BUSCHOW, 1971). Para a série $(\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Fe}_3$ verificou-se que com o aumento da concentração de Gd os parâmetros de rede a e c mantiveram-se praticamen-

te constantes até a maior concentração medida ($x = 0,7$), embora os parâmetros de rede para o $GdFe_3$ sejam maiores que os do $ErFe_3$ (BUSCHOW, 1971). Nestes cálculos de parâmetros de rede não foi feito nenhum tipo de refinamento, servindo apenas para caracterizar as amostras. Estes parâmetros de rede são apresentados na tabela IV.1.

Os hidretos ternários $ErFe_3H_x$ foram obtidos submetendo-se o $ErFe_3$ a uma pressão de hidrogênio ultrapuro (99,99%) em um sistema para hidrogenação esquematizado na figura IV.1. Inicialmente o intermetálico é aquecido em alto vácuo ($\sim 10^{-5}$ torr) até $320^\circ C$, bombeando continuamente. É então resfriado a $20^\circ C$ e exposto a uma alta pressão de hidrogênio (~ 20 atm) para iniciar a absorção e se obter uma alta concentração. Após esta absorção a amostra é novamente aquecida em vácuo, bombeando continuamente para a retirada do hidrogênio e o processo de absorção é repetido. Vários ciclos de absorção/desorção foram feitos para assegurar a hidrogenação de toda a amostra. A absorção é quase imediata após a admissão de hidrogênio e se dá com um substancial aumento da temperatura da amostra, resultando em uma desintegração da amostra em um pó muito fino. O hidrogenador utilizado não nos permitiu um levantamento do diagrama de fases pressão-composição para a absorção de hidrogênio. As pressões de plateau correspondendo à formação das fases do hidreto $ErFe_3H_x$ foram obtidas da isoterma a $0^\circ C$ publicada por Niarchos e colaboradores (NIARCHOS et alii, 1979). Duas fases são identificadas para este hidreto: $x \cong 1,5$ e $2,7$.

TABELA IV.1 - Parâmetros de rede para o pseudobinário $(Er_{1-x}Gd_x)Fe_3$.
Os erros são $\pm 0,05 \text{ \AA}$.

x	a (\AA)	c (\AA)
0	5,09	24,52
0,07	5,08	24,42
0,10	5,06	24,36
0,12	5,09	24,43
0,15	5,08	24,39
0,20	5,08	24,39
0,30	5,10	24,44
0,50	5,09	24,43
0,70	5,10	24,42
1,0	5,14	24,64

Na obtenção destas fases foi utilizado o mesmo método de levantamento de isotermas. Com a válvula 2 fechada (figura IV.1), admitia-se H no sistema até uma pressão P (alta) e fechando a 4 o sistema era evacuado, ficando o volume calibrado com uma pressão P de hidrogênio. Previamente o volume do sistema havia sido determinado com auxílio do volume calibrado. A válvula 4 era então aberta e o sistema estabilizava em uma pressão P_f , menor que a pressão esperada devido ao simples aumento de volume. Sabendo-se a massa da amostra, esta diferença de pressão, devido à absorção de H pela amostra, nos permite calcular a concentração de H em P_f . Removendo-se quantidades conhecidas de hidrogênio, a pressão final de equilíbrio permite determinar a concentração e assim o levantamento do diagrama de fase pressão-composição. No nosso caso isto não foi feito e cada fase foi

obtida baixando-se a pressão até o ponto de equilíbrio para a fase desejada e esperando a estabilização. A temperatura da amostra foi então reduzida para 77 K e deixada esquentar, até a temperatura ambiente, exposta ao ar depois de ser retirada do hidrogenador. Após este tratamento, não foi observada perda de hidrogênio durante o estudo destes hidretos.

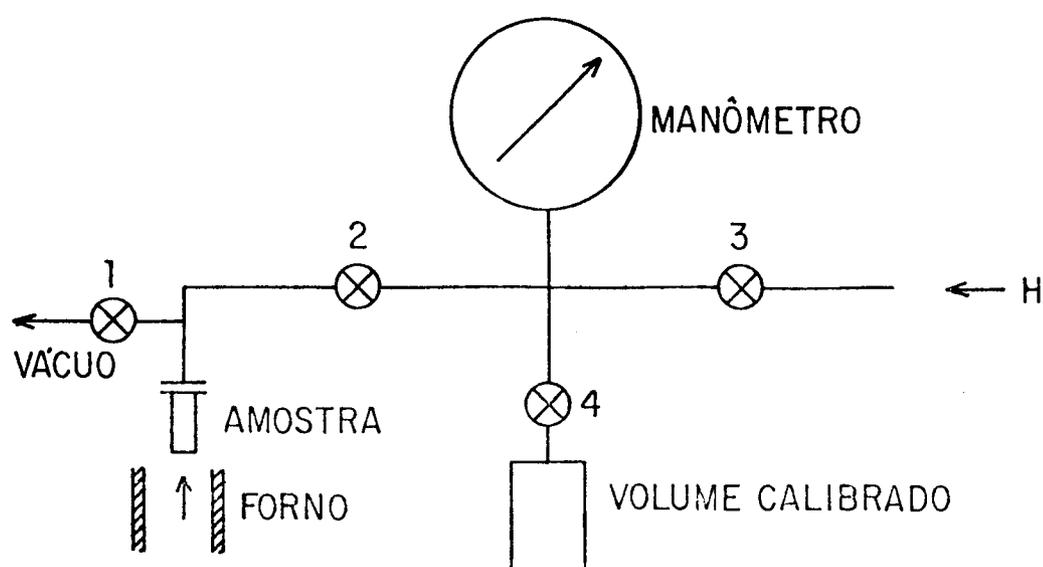


Figura IV.1 - Diagrama esquemático da montagem utilizada para hidrogenação do composto intermetálico ErFe_3 .

Os hidretos, obtidos sob a forma de $\text{p}\bar{0}$, foram analisados por raio-X nas duas fases obtidas, com $x \cong 1,5$ e $2,7$. Os resultados mostram que as duas composições mantêm a mesma estrutura romboédrica tipo PuNi_3 do ErFe_3 para os átomos dos metais. As amostras utilizadas também não mostraram a presença de misturas de fases. Os parâmetros de rede estão de acordo com os apresentados por Niarchos e colaboradores (NIARCHOS et alii, 1979),

com expansão de a e c para ambas as fases.

IV.2 - Medida de Efeito Mössbauer e Análise dos Dados

Os espectros Mössbauer obtidos foram medidos no ^{57}Fe utilizando uma fonte de ^{57}Co em Rh, mantida a temperatura ambiente. Todas as medidas foram feitas em um espectrometro convencional operando no modo de aceleração constante, com geometria de transmissão.

Os absorventes foram preparados em pó, acondicionados em cápsulas de plástico com área de $\pi \text{ cm}^2$, misturados com nitrato de boro. Todos os absorventes continham da ordem de 10 mg/cm^2 de Fe natural.

A temperatura dos absorventes foi variada de 4,2 K a 300 K. Para medidas a 4,2 K foi utilizada um criostato de imersão de He líquido onde a amostra fica imersa no He líquido. Para temperaturas acima de 4,2 K foi utilizado um criostato de fluxo, que opera tanto com He líquido como com N_2 líquido. Em alguns casos também foi utilizado um criostato de N_2 líquido onde a variação da temperatura da amostra é feita por aquecimento local, com um controlador de temperatura, que é medida com termopar cromel-alumel. Ambos, criostato e controlador, foram projetados e construídos neste Instituto. A estabilidade da temperatura foi mantida sempre em torno de 0,2 K.

Os espectros foram ajustados com um programa de computador de mínimos quadrados, onde a posição e a intensidade rela

tiva das ressonâncias são obtidas através da diagonalização do Hamiltoniano para interação magnética e quadrupolar combinadas. Não é feita nenhuma aproximação no Hamiltoniano e a diagonalização é feita numericamente. O eixo z de quantização foi escolhido ao longo da direção do campo magnético hiperfino \vec{H} . Uma operação de rotação foi aplicada na parte da interação quadrupolar, transformando suas coordenadas (x',y',z') nas coordenadas (x,y,z) da parte magnética. A matriz de rotação é escrita em termos dos ângulos θ e ϕ , que são os ângulos entre o campo magnético hiperfino \vec{H} e os eixos principais do gradiente de campo elétrico na forma diagonal (OK & MULLEN, 1968, DA CUNHA, 1976). Este método leva à diagonalização de apenas uma matriz 4×4 .

Campo magnético hiperfino H , interação quadrupolar $\frac{1}{2} e^2 qQ$ parâmetro de assimetria n do campo cristalino e os ângulos θ e ϕ são parâmetros a variar que entram na diagonalização.

No programa utilizado, rodado num minicomputador Hewlett Packard (HP2100), pode-se superpor até cinco espectros diferentes, onde o peso de cada espectro, que no nosso caso é a população de cada sítio, é mantido fixo. Cada espectro tem um conjunto de parâmetros, $H, \frac{1}{2} e^2 qQ, DI, n, \theta$ e ϕ , com a possibilidade de se manter um ou mais parâmetros iguais para dois ou mais espectros. As larguras de linha, iguais duas a duas, são as mesmas para todos os espectros. As probabilidades de transição calculadas com os autovetores da diagonalização foram tomadas como proporcionais à área da ressonância e a intensidade relativa utilizada no cálculo da lorentziana foi a razão entre a probabilidade de transição calculada e a largura de linha correspondente. No caso dos hidretos, correções em primeira ordem dos efeitos

de espessura foram levados em conta (MARGULIES et alii, 1963). Desta maneira diferentes graus de alargamento das linhas de ressonância de um espectro componente são obrigatoriamente restritos à área da ressonância.

V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 - Hidretos Ternários do ErFe₃

Para o ErFe₃, medidas de espectroscopia Mössbauer no ⁵⁷Fe mostraram a presença de uma brusca reorientação de spin a 47 K (BOWDEN & DAY, 1977a). Abaixo desta temperatura, os momentos magnéticos do Fe são alinhados paralelamente ao eixo C. Acima da temperatura de reorientação, a direção dos spins é no plano basal. Esta reorientação é acompanhada por uma brusca e significativa troca no campo hiperfino nos sítios 6c (acrêscimo) e 3b (decrêscimo) do Fe quando é baixada a temperatura.

Nossos dados de espectroscopia Mössbauer no ⁵⁷Fe indicam que no caso do hidreto ErFe₃H_x, para as duas fases medidas (x ≈ 1,5 e 2,7), uma transição similar é observada. Neste caso, entretanto, a transição ocorre a aproximadamente 240 K para as duas concentrações de hidrogênio e não a 47 K como observada para o ErFe₃ (BOWDEN & DAY, 1977a). Os dados também indicam que a configuração de spin para baixa temperatura não é exatamente paralela ao eixo C como foi encontrado para o ErFe₃, no entanto a variação do campo hiperfino no sítio 6c do Fe também ocorre no hidreto.

Deve-se notar que o súbito aparecimento da ressonância de mais baixa energia (figuras V.2 e V.3) é comum nos espectros Mössbauer no ⁵⁷Fe para o ErFe₃ e para os dois hidretos ternários. Sua presença, como foi discutida por Bowden e Day (BOWDEN & DAY, 1977a), é indicativa da reorientação de spin. Neste sen-

tido, o seu aparecimento indica que a ocorrência da transição é independente do modelo usado para ajustar os espectros.

Antes de apresentar os resultados dos campos hiperfinos com a temperatura para os hidretos ErFe_3H_x estudados, é conveniente, neste ponto, comparar os espectros a baixa temperatura para o ErFe_3 e as duas fases do hidreto. Como é mostrado na figura V.1, os dados para o $\text{ErFe}_3\text{H}_{1,5}$ a 77 K (figura V.1b) são similares aqueles obtidos para o ErFe_3 a 4,2 K (figura V.1a). Neste último, o espectro pode ser decomposto em três espectros componentes correspondendo aos sítios 3b, 6c e ao sítio degenerado 18h. Cada espectro componente é caracterizado por um campo hiperfino H , interação quadrupolar $\frac{1}{2} e^2qQ$ com o eixo principal do gradiente de campo elétrico ao longo do eixo C e um deslocamento isomérico DI . Neste caso, os momentos magnéticos do Fe são paralelos ao eixo C e o número de sítios magnéticos e cristalográficos são iguais.

Para o $\text{ErFe}_3\text{H}_{1,5}$, os dados podem ser ajustados supondo uma decomposição similar à utilizada para o ErFe_3 . Entretanto, a diferença básica é que a restrição de que o sítio 18h é degenerado foi abandonada. Como podemos ver nas figuras V.2 e V.4a, os parâmetros hiperfinos para os sítios $6h_1$, $6h_2$ e $6h_3$, para um mesmo espectro, são muito parecidos. Deve-se notar que esta diferença não pode ser explicada exclusivamente pela não colinearidade do momento magnético do Fe e do eixo C . O desdobramento do sítio 18h parece estar relacionado com diferenças de ambiente em torno dos átomos de ferro no sítio 18h.

É evidente que qualquer tentativa em determinar a configuração de spin do Fe destes dados não é muito segura, desde

que o levantamento da degenerescência pode resultar de diferentes vizinhanças criadas pelo hidrogênio, bem como pela direção do campo hiperfino em relação ao eixo C. Isto é ainda mais significativo para espectros complexos como estes, nos quais a determinação do deslocamento isomérico dos diferentes espectros componentes não é precisa. A única evidência de que o campo hiperfino no Fe não é exatamente colinear com eixo C para o $\text{ErFe}_3\text{H}_{1,5}$ vem da análise da componente para o sítio 6c discutida a seguir. Como foi encontrado para o sítio 6c do ErFe_3 , a grande interação quadrupolar para este sítio e a orientação relativa entre o campo hiperfino e o eixo principal do gradiente de campo elétrico são importantes na determinação da forma do espectro. Além disso, segundo Givord e colaboradores, o aumento do campo hiperfino no sítio 6c é devido a anisotropia da parte orbital do momento magnético do Fe neste sítio (GIVORD et alii, 1983), indicando que houve uma mudança na direção do momento magnético. Com estas suposições, o melhor ajuste dos dados foi encontrado admitindo um ângulo de aproximadamente 20° entre o campo hiperfino e o eixo principal do gradiente de campo elétrico. É claro que a necessidade de introduzir este ângulo pode resultar de uma não colinearidade real do momento do Fe e o eixo C, ou de inconsistência do modelo com muitos vínculos usado no ajuste dos dados.

Com estes parâmetros iniciais para o espectro a baixa temperatura para o $\text{ErFe}_3\text{H}_{1,5}$, foi possível obter bons ajustes para os espectros Mössbauer em temperaturas mais altas, inclusive para pontos acima da temperatura de reorientação (figura V.2). Para os espectros Mössbauer a temperaturas acima do ponto de reorientação, foi suposta a presença de cinco espectros componen-

tes, porém o ângulo entre o momento magnético do Fe e o eixo C foi fixado em 90° . É evidente que, neste caso, as considerações sobre a degenerescência do sítio 18h são as mesmas do caso anterior. Como foi encontrado para o ErFe_3 (BOWDEN & DAY, 1977a), o campo hiperfino para o sítio 6c, na temperatura de reorientação, sofre uma brusca variação de aproximadamente 30 kG (o campo hiperfino neste sítio é maior quando a magnetização é paralela ao eixo C). Para os outros sítios, foi verificada uma variação suave do campo hiperfino com a temperatura (figura V.4a).

O espectro Mössbauer para a fase de maior concentração de hidrogênio ($\text{ErFe}_3\text{H}_{2,7}$) a 4,2 K é mostrado na figura V.1c. Como podemos observar, as larguras de linha das ressonâncias são significativamente maiores que aquelas para o intermetálico ErFe_3 e o hidreto $\text{ErFe}_3\text{H}_{1,5}$, indicando uma maior distribuição de vizinhanças em torno do Fe nesta fase. Apesar desta característica, dois aspectos dos dados são aparentes. Primeiro, o aparecimento da ressonância de mais baixa energia associada com a componente 6c do espectro como encontrado para o ErFe_3 . Segundo, o desdobramento da ressonância de mais baixa energia do sítio 18h (figura V.1c), que pode ser resolvida em três ressonâncias distintas, correspondentes aos espectros componentes dos sub-grupos de 18h ($6h_1$, $6h_2$ e $6h_3$). Como ponto de partida para o ajuste dos dados, foram tomados cinco espectros componentes correspondendo aos sítios 3b, 6c, $6h_1$, $6h_2$ e $6h_3$. Para cada espectro componente, a área relativa de uma ressonância foi vinculada à probabilidade de transição relativa respectiva, modificada por correções de espessura em primeira ordem (seção IV.2).

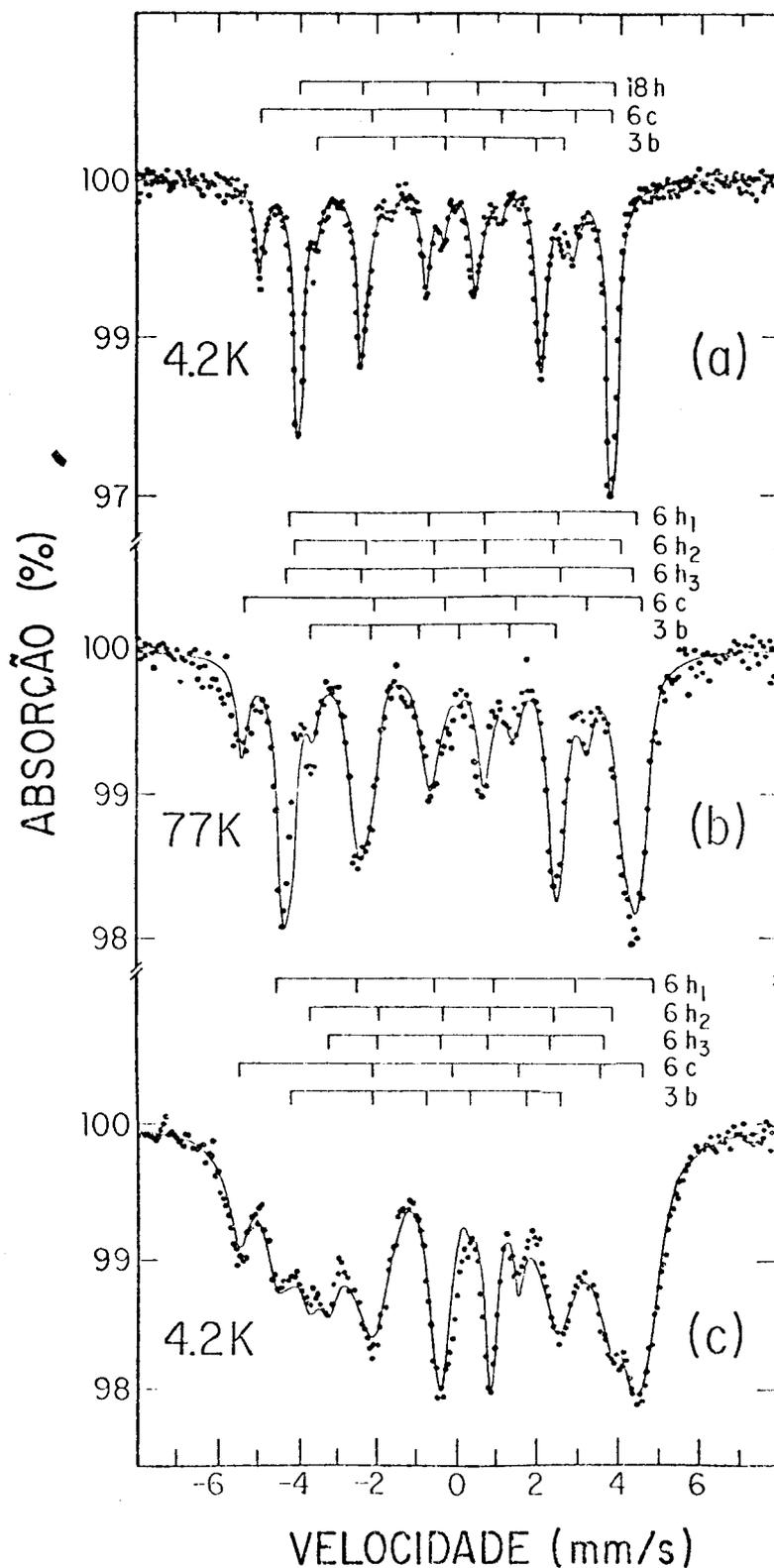


Figura V.1 - Espectros Mössbauer para o ErFe_3 a 4,2 K (a); $\text{ErFe}_3\text{H}_{1,5}$ a 77 K (b) e $\text{ErFe}_3\text{H}_{2,7}$ a 4,2 K (c). A linha representa o ajuste por mínimos quadrados e o número de espectros componentes é indicado.

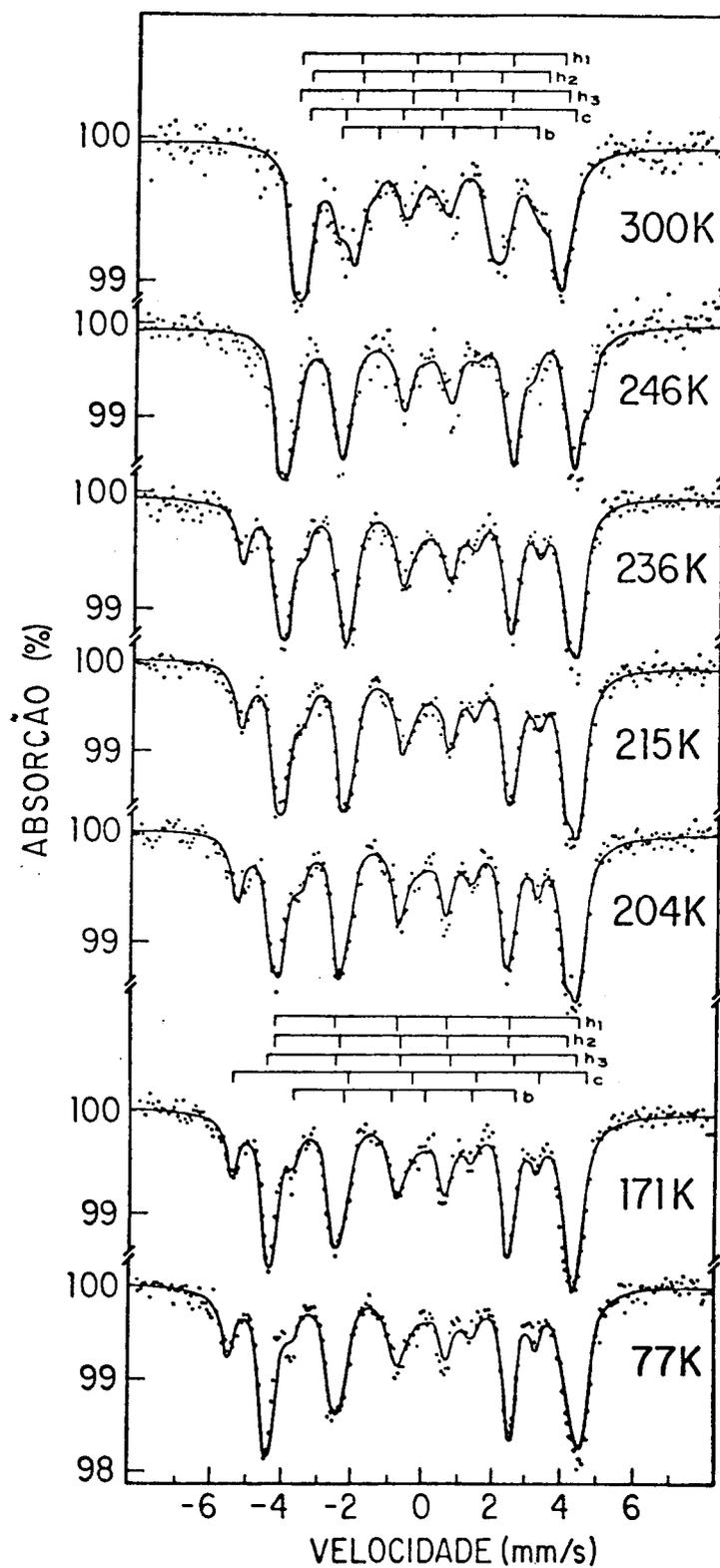


Figura V.2 - Espectros Mössbauer para o hidreto $\text{ErFe}_3\text{H}_{1.5}$ para várias temperaturas. A decomposição em cinco espectros componentes é mostrada para dois casos típicos.

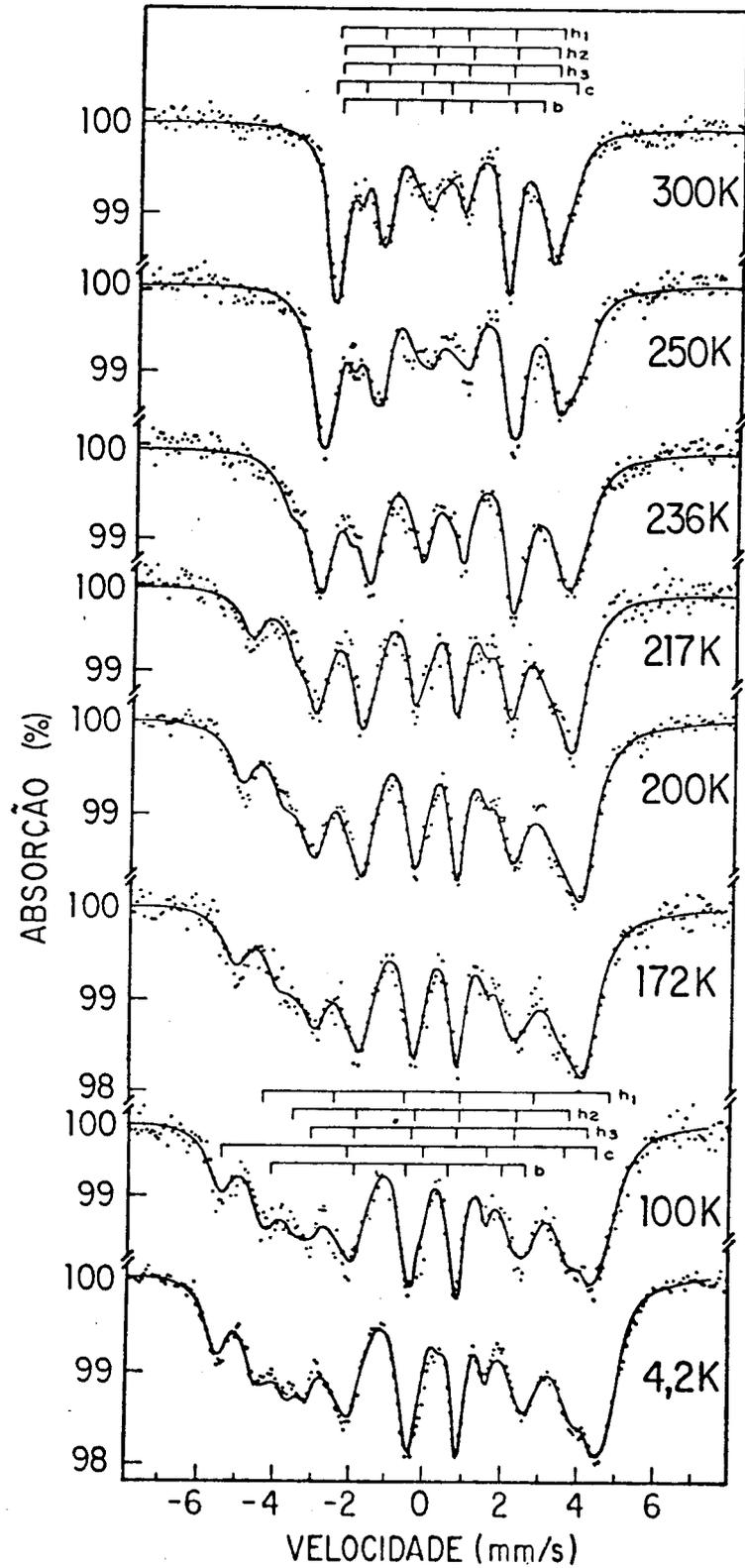


Figura V.3 - Espectros Mössbauer para o hidreto $\text{ErFe}_3\text{H}_{2.7}$ para várias temperaturas. A decomposição em cinco espectros componentes é mostrada para dois casos típicos.

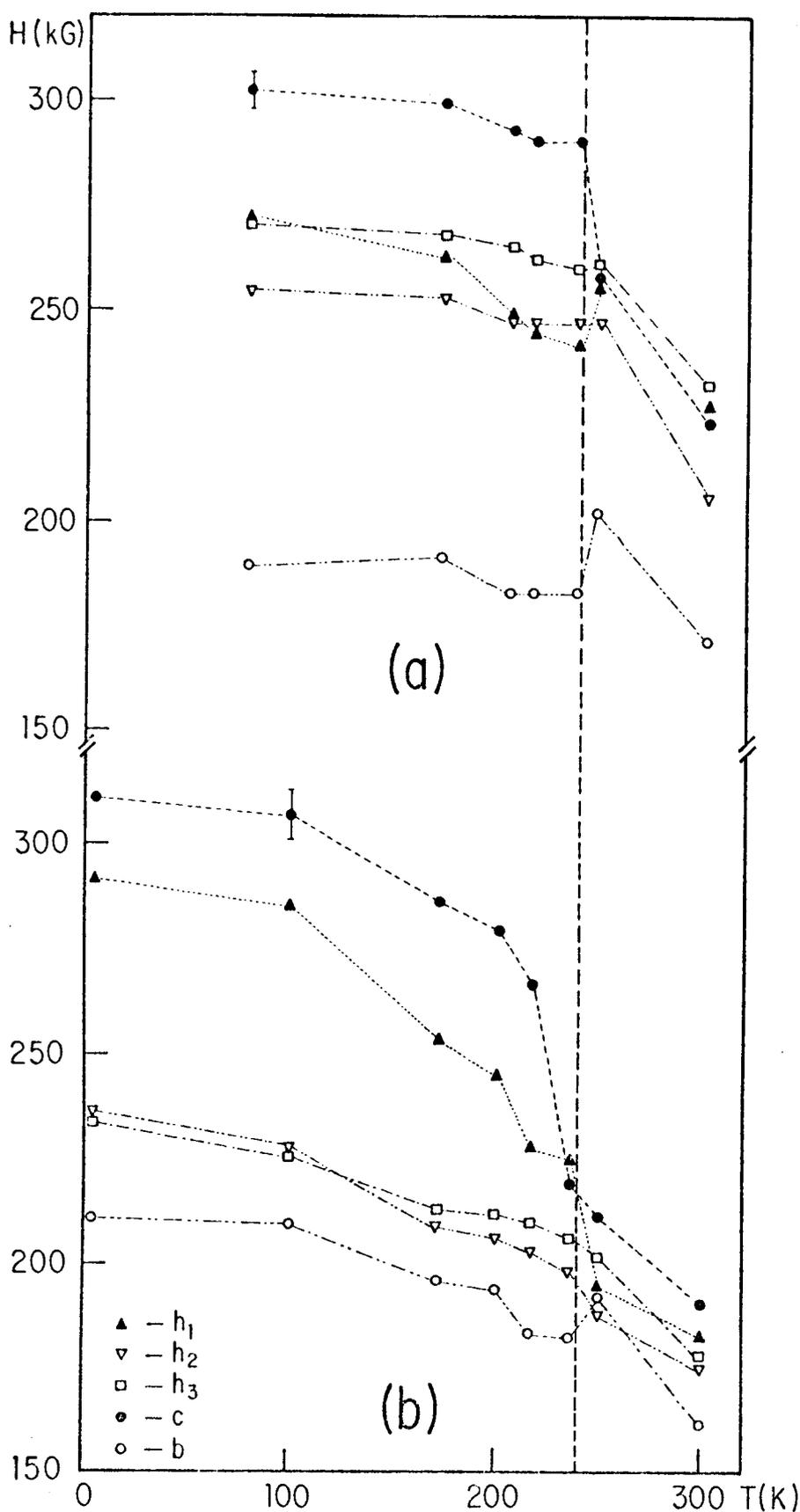


Figura V.4 - Variação do campo hiperfino com a temperatura para os hidretos $\text{ErFe}_3\text{H}_{1,5}$ (a) e $\text{ErFe}_3\text{H}_{2,7}$ (b). A linha unindo os pontos é apenas para ajudar a visualização. A linha vertical indica a temperatura de reorientação. Os erros são ± 5 kG (a) e ± 7 kG (b).

Desta maneira, foram conseguidos ajustes razoáveis com um número máximo de vínculos e um mínimo de parâmetros arbitrários. Os resultados destes ajustes para o campo hiperfino, apresentados na figura V.4b, mostram o desdobramento do sítio 18h. Também neste caso, campos hiperfinos e interações quadrupolares independentes foram necessárias, indicando que as diferenças estão associadas com diferentes vizinhanças de hidrogênio. A não colinearidade do campo hiperfino para o Fe e o eixo principal do gradiente de campo elétrico de aproximadamente 20° deve ser consistente com os dados pelas mesmas razões mencionadas anteriormente para o $\text{ErFe}_3\text{H}_{1,5}$. Entretanto, sem valores confiáveis de deslocamento isomérico para cada espectro componente, não é possível estabelecer uma configuração de spin segura. Os dados para o campo hiperfino mostram um aumento do momento médio do Fe com o aumento da concentração de hidrogênio, como havia sido observado anteriormente por Niarchos e colaboradores (NIARCHOS et alii, 1979).

A figura V.4b mostra ainda que com o aumento da temperatura, os campos hiperfinos decrescem suavemente para todos os espectros componentes, exceto para os correspondentes aos sítios 6c e 6h₁. Para estes sítios, na temperatura de reorientação de 240 ± 5 K, o campo hiperfino decresce de aproximadamente 30 kG.

V.2 - Discussão (Hidretos)

Existem dois pontos essenciais que são tirados dos da

dos de espectroscopia Mössbauer. O primeiro é que, para os hidretos ternários, ocorre uma transição, similar àquela observada para o ErFe_3 , envolvendo uma reorientação de spin. A temperatura de transição é a mesma para ambas as fases do hidreto, mas é muito maior que para o ErFe_3 . O segundo ponto é que a degenerescência cristalográfica e magnética do sítio 18h é levantada pela presença do hidrogênio.

Cálculos de campo cristalino no ErFe_3 (BOWDEN & DAY, 1977b) e no ErCo_3 (YAKINTHOS & ROSSAT-MIGNOD, 1972) mostram que, nestes compostos, a anisotropia de campo cristalino nos dois sítios do Er favorece orientações perpendiculares para seus momentos magnéticos. Resultados de difração de neutrons para o ErNi_3 (PACCARD et alii, 1971) mostram que os momentos do Er nos sítios 3a e 6c não são colineares, formando ângulos de 10° e 60° , respectivamente, com o eixo C. Resultados de espectroscopia Mössbauer no YFe_3 (van der KRAAN et alii, 1975) mostraram que a magnetização é no plano basal, ao longo do eixo b. Podemos concluir então que a anisotropia devido à sub-rede do ferro nos compostos RFe_3 favorece a orientação da magnetização no plano basal.

Nos compostos RT_3 , vários trabalhos usando cálculos de soma de cargas pontuais (veja por exemplo ROSSAT-MIGNOD & YAKINTHOS, 1971) e também resultados de espectroscopia Mössbauer no terra-rara (NIARCHOS et alii, 1983), mostram que o termo dominante do campo cristalino é o B_{20} . A direção de fácil magnetização devido à anisotropia do campo cristalino é determinada pelo produto entre o coeficiente de Stevens θ_2 e o parâmetro de campo cristalino A_{20} : negativo favorece o eixo C e positivo o

plano basal (GREEDAN & RAO, 1973). Na fase RT_3 romboédrica o parâmetro A_{20} , que depende da rede cristalina e da carga associada aos íons, é negativo para o sítio 3a e positivo para o 6c, sendo, em valor absoluto, bem menor para este último. Nestes compostos o sinal de B_{20} será assim determinado pelo sinal de θ_2 do íon R. Para o íon Er^{3+} o coeficiente θ_2 é positivo, confirmando, portanto, as direções preferenciais perpendiculares para os dois sítios do Er nos compostos ErT_3 .

A direção da magnetização no $ErFe_3$ é o resultado de uma competição entre a anisotropia de campo cristalino nos sítios do Er, a interação magnética de troca Er-Fe e a anisotropia da sub-rede do Fe.

O grande aumento na temperatura de reorientação nas duas fases do hidreto pode resultar de duas fontes: a primeira é que a ligação Er-H, que deve ser forte (MUELLER et alii, 1968) pode aumentar a anisotropia local de campo cristalino nos sítios do Er. Como espera-se que o hidrogênio ocupe somente uma fração dos sítios intersticiais disponíveis, pode-se supor uma randomização ou uma distribuição em "leque" ("fanning") das direções do momento do Er, como foi observado para o hidreto $ErFe_2H_x$ (RHYNE et alii, 1979).

Um outro efeito, que deve também afetar a temperatura de reorientação, é o enfraquecimento da interação magnética de troca Er-Fe e Fe-Fe pelo hidrogênio (BUSCHOW & SHERWOOD, 1978; VICCARO et alii, 1979). Como resultado deste enfraquecimento, a anisotropia da sub-rede do Fe e o campo de troca agindo no Er são afetados e os efeitos de campo cristalino podem ser observados a temperaturas mais altas.

O fato da temperatura de reorientação ser independente da concentração de hidrogênio é mais difícil de ser explicado. Entendemos que isto está relacionado com a maneira com que os sítios intersticiais disponíveis são ocupados seqüencialmente pelo hidrogênio para produzir as fases do hidreto ternário.

Na tabela V.1 são apresentadas as características cristalográficas dos sítios intersticiais tetraedrais e octaedrais disponíveis para o hidrogênio nos compostos intermetálicos RT_3 com estrutura tipo $PuNi_3$. Somente são apresentados os sítios tetraedrais que envolvem no mínimo dois íons R. A probabilidade de ocupação de um sítio intersticial com três ou mais íons T nos vértices do tetraedro é pequena, já que a maior afinidade do hidrogênio é com o terra-rara. No apêndice é feita uma descrição de todos os sítios intersticiais para esta estrutura.

Como foi discutido anteriormente (seção II.2), a estrutura RT_3 pode ser construída com camadas alternadas de estruturas RT_5 e $2RT_2$. Em ambas as estruturas (RT_5 e RT_2) a ocupação preferencial dos sítios intersticiais pelo hidrogênio é conhecida. Na camada RT_5 , tanto sítios octaedrais como tetraedrais são ocupados pelo hidrogênio. Na camada RT_2 , somente os sítios tetraedrais são preferidos. A ocupação preferencial de um dado sítio pode ser pensada como uma particular fase do hidreto.

TABELA V.1 - Características cristalográficas dos sítios intersticiais tetraedrais e octaedrais disponíveis para o hidrogênio nos compostos intermetálicos RT_3 com estrutura romboédrica tipo $PuNi_3$ (grupo espacial $R\bar{3}m$ - R(1) em 6c (3m), R(2) em 3a ($\bar{3}m$), T(1) em 3b ($\bar{3}m$), T(2) em 6c (3m) e T(3) em 18h (m)).

SÍTIO	SIMETRIA	COORDENADAS	VIZINHOS	NÚMERO P/ RT_3
$18h_1$	m	x, \bar{x}, z $x=1/8$ $z=0,0705$	1 R(1) 1 R(2) 2 T(3)	2
$18h_2$	m	x, \bar{x}, z $x=7/8$ $z=0,0705$	1 R(1) 1 R(2) 2 T(3)	2
$18h_3$	m	x, \bar{x}, z $x=0,7815$ $z=0,1243$	2 R(1) 2 T(3)	2
36i	1	x, y, z $x=y=0,3885$ $z=0,1441$	2 R(1) 1 T(1) 1 T(3)	4
9e (octaedral)	2/m	$1/2, 0, 0$ $0, 1/2, 0$ $1/2, 1/2, 0$	2 R(2) 2 T(2) 2 T(3)	1

A seguir são apresentadas as características cristalográficas dos sítios intersticiais da tabela V.1 conforme sua distribuição nas camadas RT_5 e RT_2 . Na figura V.5 estes sítios são representados na estrutura RT_3 .

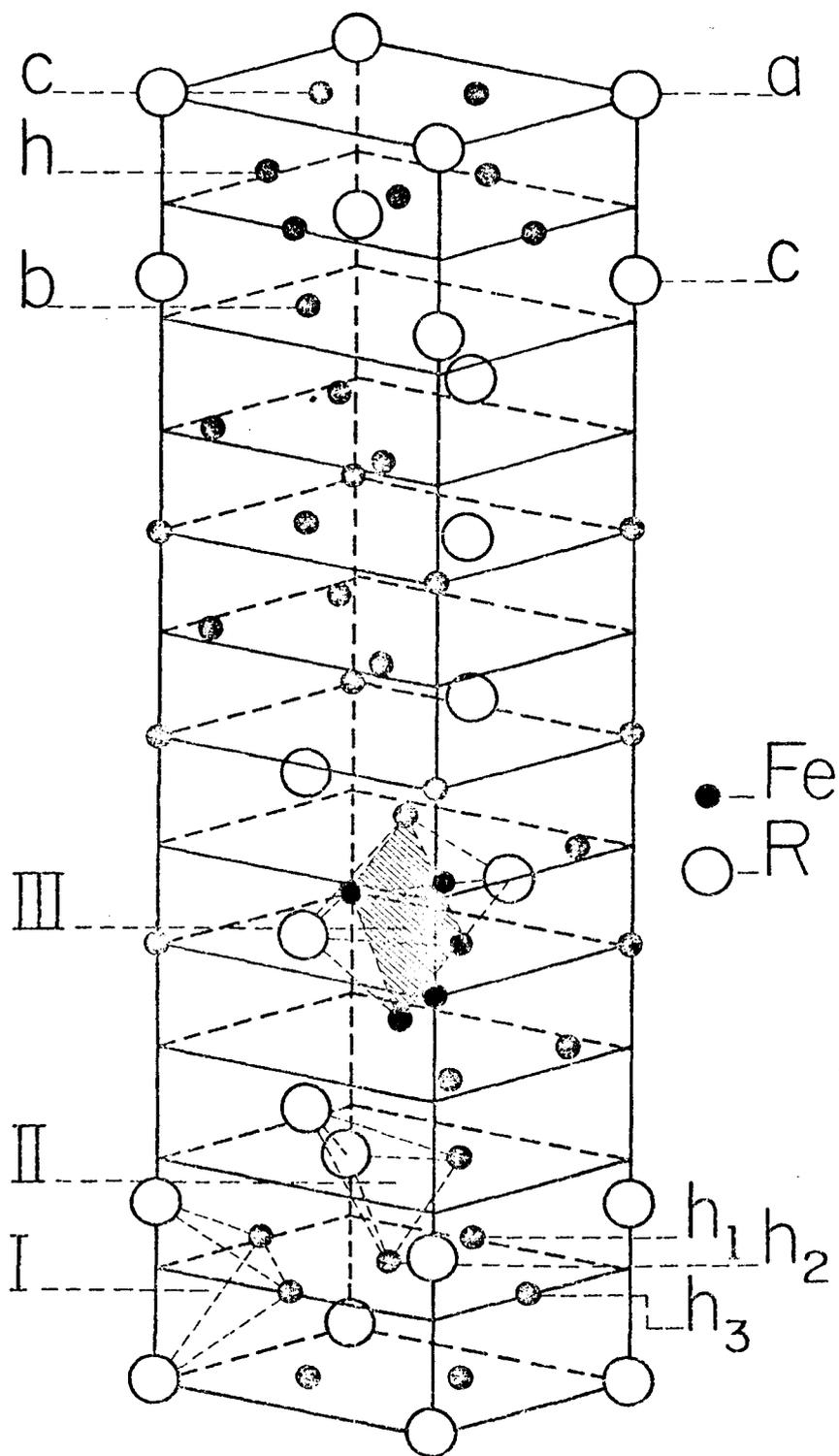


Figura V.5 - Estrutura cristalina RT_3 . São indicados os sítios intersticiais disponíveis para o hidrogênio: I, tetraedral 18h; II, tetraedral 36i e III, octaedral 9e.

Primeira camada RT_5 :

- 6 sítios tetraedrais ($1/3$ de $18h_1$) com coordenadas:

$$(x, \bar{x}, z); (x, 2x, z); (2\bar{x}, \bar{x}, z); \quad x = 1/8$$

$$(\bar{x}, x, \bar{z}); (\bar{x}, 2\bar{x}, \bar{z}); (2x, x, \bar{z}) \quad z = 0,0705$$

- 3 sítios octaedrais ($1/3$ de $9e$) com coordenadas:

$$(1/2, 0, 0); (0, 1/2, 0); (1/2, 1/2, 0)$$

Segunda camada de RT_2 :

- 6 sítios tetraedrais ($1/3$ de $18h_2$) com coordenadas iguais às mostradas acima para $18h_1$, porém com $x = 7/8$ e $z = 0,0705$.

- 6 sítios tetraedrais ($1/3$ de $18h_3$) com coordenadas iguais às mostradas acima para $18h_1$, porém com $x = 0,7815$ e $z = 0,1243$.

- 12 sítios tetraedrais ($1/3$ de $36i$) com coordenadas:

$$(x, y, z); (\bar{y}, x-y, z); (y-x, \bar{x}, z); \quad x = y = 0,3885$$

$$(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}); (y, y-x, \bar{z}); (x-y, x, \bar{z}); \quad z = 0,1441$$

$$(\bar{y}, \bar{x}, z); (x, x-y, z); (y-x, y, z);$$

$$(y, x, \bar{z}); (x, y-x, \bar{z}); (x-y, \bar{x}, \bar{z}).$$

Para as outras camadas, acrescentar as translações:

$$(1/3, 2/3, 2/3) \quad \text{e} \quad (2/3, 1/3, 1/3) .$$

Como foi mencionado anteriormente, a degenerescência do sítio $18h$ é levantada pelo hidrogênio no $ErFe_3H_{1,5}$ e um maior desdobramento é observado no $ErFe_3H_{2,7}$. O sítio $6c$ do ferro e parte dos sítios $18h$ pertencem à camada RT_5 . Estes sítios são os envolvidos na transição, ou seja, a variação do campo hiperfino no sítio $6c$ e o desdobramento do sítio $18h$. Podemos deduzir, assim, que ocorre uma ocupação preferencial dos sítios octaedral e tetraedral na camada RT_5 que forma a fase $ErFe_3H_{1,5}$. Se todas as posições do sítio octaedral $9e$ e um terço do sítio te-

traedra1 18h₁ (tabela V.1) forem preenchidos pelo hidrogênio, isto resulta na composição ErFe₃H_{1,7}, muito próxima da composição observada. Um estudo de relações estruturais deste tipo nos hidretos dos intermetálicos é feito por Dunlap e colaboradores (DUNLAP et alii, 1980).

Fases de ordem superior correspondem, então, ao preenchimento de sítios na camada RT₂. De um ponto de vista local, a vizinhança dos sítios 18h e 6c do ferro na camada RT₅ não irá mudar drasticamente quando esta segunda camada (RT₂) é preenchida. Podemos supor, então, que a temperatura de transição não será muito afetada pelo hidrogênio nesta segunda etapa do preenchimento dos sítios intersticiais. O ambiente local do Fe nas posições restantes do sítio 18h irá mudar, produzindo diferentes vizinhanças para o Fe, o que explicaria o maior desdobramento da degenerescência.

Detalhes do preenchimento de sítios intersticiais pelo hidrogênio não podem ser deduzidos somente de resultados de espectroscopia Mössbauer. Tal preenchimento preferencial dos sítios pelo hidrogênio pode ser verificado por difração de neutrons quando o hidrogênio é substituído por deutério (seção III.2).

V.3 - Compostos Pseudobinários (Er_{1-x}Gd_x)Fe₃

Medidas de espectroscopia Mössbauer no GdFe₃ mostram que a magnetização tem sua orientação no plano basal e paralela ao eixo a (van der KRAAN et alii, 1976). Como o Gd³⁺ é um íon

no estado S, com anisotropia de partícula única quase nula, a direção de fácil magnetização no GdFe_3 é determinada principalmente pela anisotropia da sub-rede do ferro.

A substituição de Er por Gd oferece-nos a possibilidade de variar a anisotropia de campo cristalino do terra-rara, mantendo a anisotropia da sub-rede do ferro e a interação magnética de troca quase inalteradas.

Na figura V.6 apresentamos os espectros Mössbauer do $(\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Fe}_3$ a 4,2 K para várias concentrações de Gd. Como podemos ver, nas regiões à esquerda e para baixas concentrações, aparece a ressonância que caracteriza a reorientação de spin observada para o ErFe_3 e que corresponde a um aumento do campo hiperfino no sítio 6c do ferro (vide seção V.1). Os resultados mostram claramente um decréscimo na intensidade desta ressonância com o aumento da concentração de Gd, não sendo mais observada, até 4,2 K, para $x \geq 0,2$. Este decréscimo na intensidade da ressonância de mais baixa energia indica um desdobramento em dois do sítio 6c do ferro. Para $x < 0,2$, os espectros Mössbauer foram ajustados com quatro subespectros na razão z , $6-z$, 18 e 3, correspondendo às populações dos sítios c_1 , c_2 , h e b, respectivamente, (figura V.6), onde z é proporcional à área da ressonância de mais baixa energia ($z = 6$ para $x = 0$) e c_1 e c_2 representam os dois subespectros resultantes do desdobramento do sítio 6c. Neste caso a magnetização é paralela ao eixo C. Na figura V.7 é apresentada a razão da área desta ressonância, a 4,2 K, para a área total do espectro, como uma função da concentração de Gd e normalizada ao valor do ErFe_3 . Nossa interpretação é que parte dos átomos de ferro no sítio 6c sentem um campo hiperfino

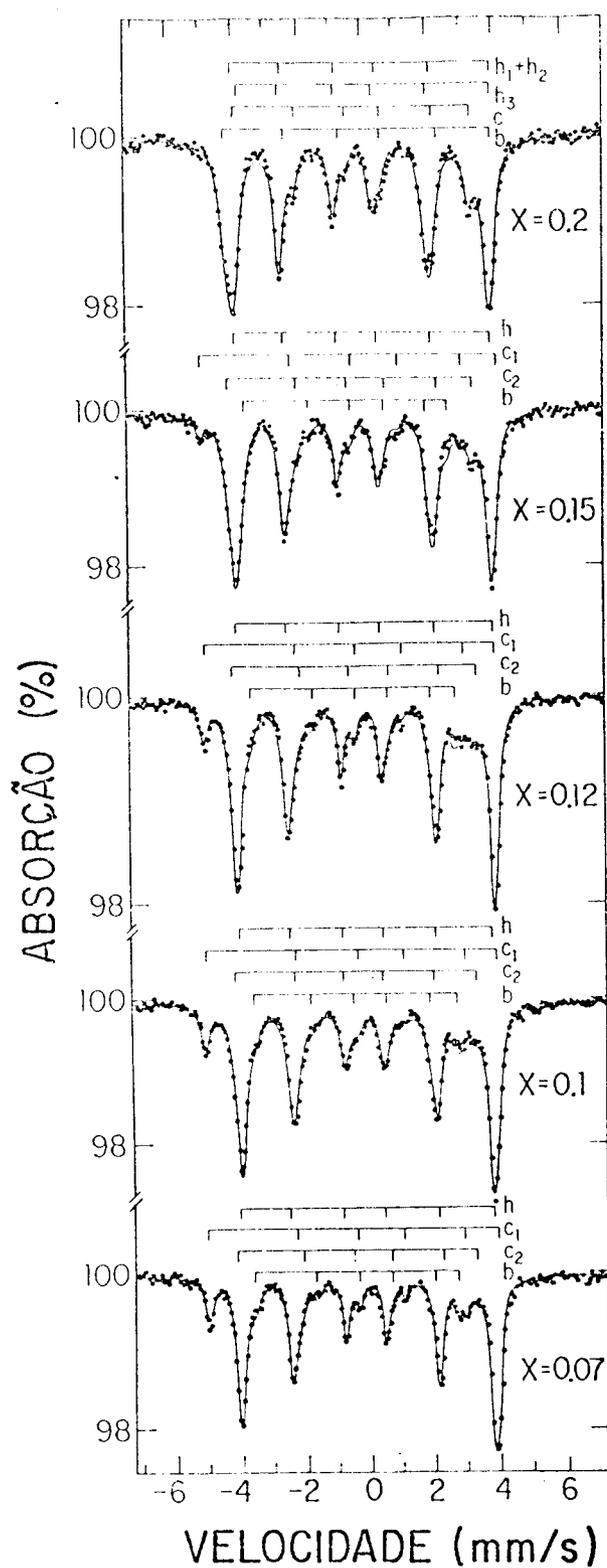


Figura V.6 - Espectros Mössbauer para o pseudobinário $(Er_{1-x}Gd_x)Fe_3$ a 4.2 K.
 Para $x < 0,2$ o sítio 6c se decompõe em dois: C_1 e C_2 .

com valor diferente, como no caso do ErFe_3 e o resto destes átomos de Fe mantêm os mesmos parâmetros correspondentes às amostras com maior concentração de Gd onde não se observa mais a reorientação. Para concentrações $x \geq 0,2$ os dados mostram que a magnetização é no plano basal (eixo b). Os ajustes nestes casos foram obtidos com uma superposição de quatro subspectros na razão $12(h_1+h_2)$, $6h_3$, $6c$ e $3b$, como é mostrado na figura V.6.

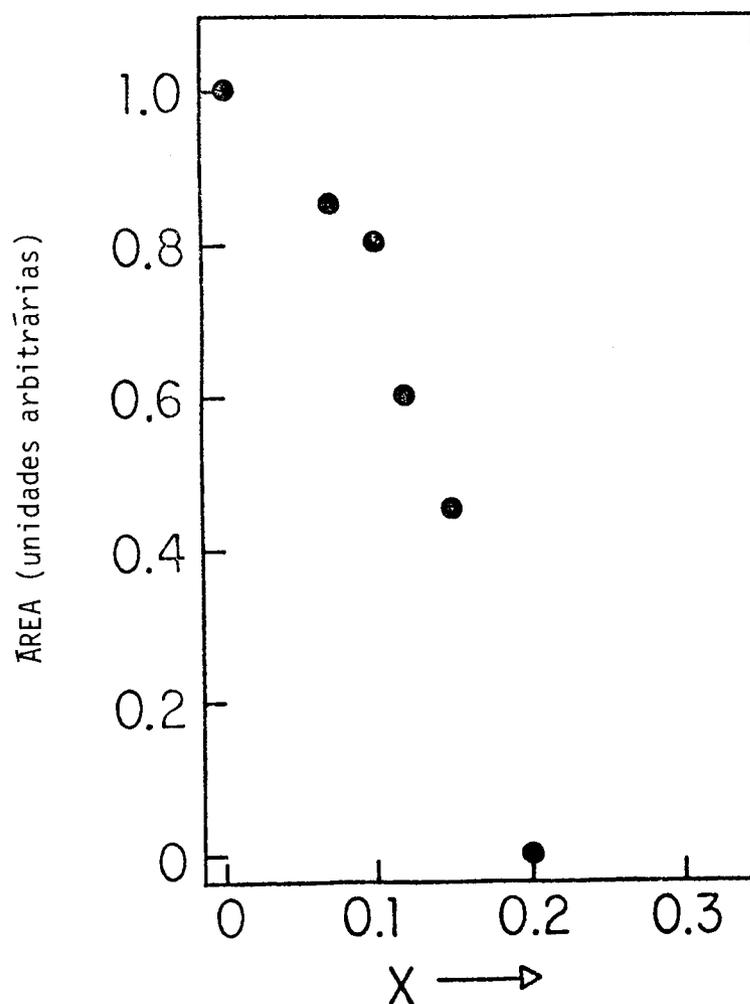


Figura V.7 - Área da ressonância de mais baixa energia para os espectros do $(\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Fe}_3$ a 4,2 K.

Para concentrações de Gd menores que 20% atômico, a temperatura de reorientação foi determinada por efeito Mössbauer no ^{57}Fe tomando a ressonância à esquerda do espectro como indicação do começo da transição. Na figura V.8 e tabela V.2, são mostrados os resultados para estas temperaturas de transição em função da concentração de Gd. Acima da temperatura de transição, os espectros são idênticos àqueles para altas concentrações de Gd onde não se observa a rotação de spin.

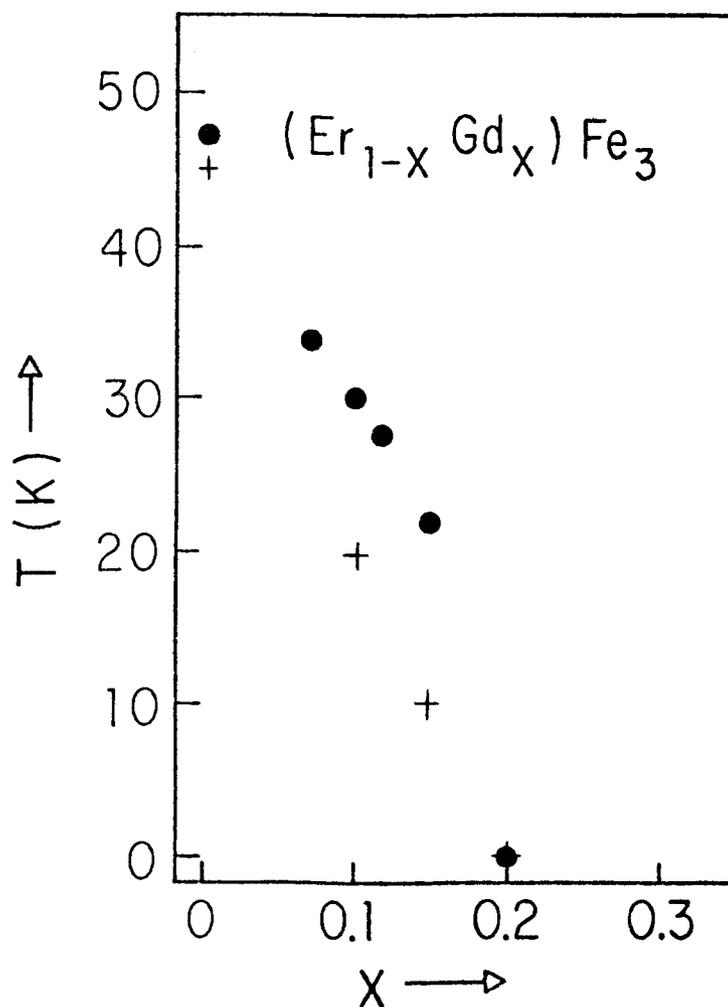


Figura V.8 - Temperaturas de reorientação para o $(\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Fe}_3$ em função da concentração: ● - determinada por espectroscopia Mössbauer; + - calculada (vide texto).

TABELA V.2 - Temperaturas de reorientação para o $(Er_{1-x}Gd_x)Fe_3$ em função de x.

x	Temperatura de reorientação
0,0	47,0
0,07	34,0
0,10	30,0
0,12	27,5
0,15	22,0

V.4 - Discussão (Compostos Pseudobinários $(Er_{1-x}Gd_x)Fe_3$)

No presente trabalho, quando substituímos Er por Gd nos compostos pseudobinários $(Er,Gd)Fe_3$ dois fatos são observados por espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe :

- i) a temperatura de reorientação decresce quando aumentamos a concentração de Gd;
- ii) o sítio 6c do ferro, para espectros a 4,2 K e com $x < 0,2$, apresenta um desdobramento magnético onde a população de cada um dos dois sub-sítios deste desdobramento depende de x.

Para descrever a dependência da temperatura de reorientação com a concentração de Gd, foi usado um modelo de partícula única para a energia livre, com a finalidade de determinar a anisotropia dos sítios do terra-rara. Este modelo é apresentado na seção II.4 e aqui é desenvolvido para levar em conta a presença dos dois sítios do terra-rara e a troca de Er por Gd. 0

Hamiltoniano para a interação com os elétrons 4f do R é dado por:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{\text{mag}} \quad (\text{V.1})$$

onde supusemos $\mathcal{H}_c = B_{20}O_{20}$ como a interação do campo cristalino. Para esta interação o termo de segunda ordem é dominante, portanto termos de ordem superior (4 e 6) foram negligenciados (ROSSAT-MIGNOD & YAKINTHOS, 1971; NIARCHOS et alii, 1983). $\mathcal{H}_{\text{mag}} = g\mu_B H_{\text{mag}} \vec{n} \cdot \vec{J}$ representa o Hamiltoniano da interação magnética de troca na aproximação de campo molecular. H_{mag} é o campo de troca agindo nos íons R e criado pelos spins dos íons vizinhos R e Fe. \vec{n} é um vetor unitário representando a direção de H_{mag} .

Estimativas para o termo B_{20} para cada sítio do terra-rara foram obtidas de medidas de espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd para o GdFe_3 (TOMALA et alii, 1977). Como no caso do Gd^{3+} a contribuição para o gradiente de campo elétrico é totalmente devida às cargas da rede, pode-se obter A_{20} do valor de V_{zz} :

$$eV_{zz} = -4A_{20}(1 - \sigma^2) \quad (\text{V.2})$$

e

$$B_{20} = \theta_2 \langle r^2 \rangle A_{20} (1 - \sigma^2) \quad (\text{V.3})$$

com $\theta_2 = 2,54 \times 10^{-3}$ para o Er^{3+} e $\theta_2 = 0$ para o Gd^{3+} .

Levando em conta que o número de vizinhos mais próximos é diferente para os dois sítios de R nos compostos RFe_3 , foram tomados valores diferentes de H_{mag} para cada sítio de R

(YAKINTHOS & MENTZAFOS, 1975). A primeira estimativa de H_{mag} foi obtida através das temperaturas de compensação dos compostos ErFe_3 e GdFe_3 (BUSCHOW, 1971). Na aproximação de campo molecular:

$$H_{\text{mag}} \approx (g - 1) \frac{AM_{\text{Fe}}}{g} \quad (\text{V.4})$$

onde M_{Fe} é a magnetização da sub-rede do ferro e A a constante na interação magnética de troca entre os spins \vec{S}_{R} e \vec{S}_{Fe} do terra-rara e do ferro, respectivamente ($\mathcal{H}_{\text{mag}} = A\vec{S}_{\text{R}} \cdot \vec{S}_{\text{Fe}}$).

Um valor aproximado de A , para uma estimativa de H_{mag} através de (V.4), pode ser obtido da temperatura de compensação (vide seção II.3):

$$T_{\text{comp}} = \theta + CAg(g - 1) \frac{J(J+1)}{3} \quad (\text{V.5})$$

onde θ é a contribuição à temperatura de Curie devido à interação R-R e C uma constante numérica contendo o magneton de Bohr μ_{B} e o fator de Boltzmann k_{B} (BUSCHOW, 1971).

Usando valores de B_{20} e de H_{mag} determinados conforme descrição acima (tabela V.3) o Hamiltoniano \mathcal{H} foi diagonalizado, usando como base a representação $|\text{LSJJ}_z\rangle$, para duas direções de H_{mag} : paralela e perpendicular ao eixo C e a energia livre por íon R foi calculada para cada uma destas direções:

$$F_{\text{R}}(\vec{n}, T) = -k_{\text{B}} T \ln Z(\vec{n}, T) \quad (\text{V.6})$$

onde \vec{n} representa a direção de H_{mag} e Z é a função partição cal

culada com as energias E_i obtidas da diagonalização:

$$Z(\vec{n}, T) = \sum_{i=1}^m e^{-E_i/k_B T} \quad \text{com } m = 2J+1 . \quad (\text{V.7})$$

Para o pseudobinário $(\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Fe}_3$, supondo que a probabilidade de ocupação de cada sítio do R pelo Gd é linear em x, podemos escrever:

$$F_{R(a)}(\vec{n}, T, x) = \frac{1}{3}(1-x)F_{\text{Er}(a)}(\vec{n}, T) + \frac{1}{3} x F_{\text{Gd}(a)}(\vec{n}, T) \quad (\text{V.8})$$

$$F_{R(c)}(\vec{n}, T, x) = \frac{2}{3}(1-x)F_{\text{Er}(c)}(\vec{n}, T) + \frac{2}{3} x F_{\text{Gd}(c)}(\vec{n}, T) \quad (\text{V.9})$$

$$F_{R(\text{TOTAL})}(\vec{n}, T, x) = F_{R(a)}(\vec{n}, T, x) + F_{R(c)}(\vec{n}, T, x) \quad (\text{V.10})$$

onde o índice entre parênteses (a) ou (c) representa a energia livre calculada no sítio 3a ou 6c, respectivamente.

Nossos cálculos mostram que, tanto para o ErFe_3 como para o $(\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Fe}_3$, a competição dependente da temperatura entre as anisotropias no plano basal e no eixo C dos sítios 3a e 6c do Er, respectivamente, não pode explicar a rotação de spin. Entretanto, se a anisotropia da sub-rede do ferro é incluída, a temperatura de reorientação no ErFe_3 , bem como sua dependência com a concentração no $(\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Fe}_3$, é explicada. A anisotropia da sub-rede do ferro foi introduzida no modelo através da soma de um termo na energia livre calculada para H_{mag} no plano basal. Este termo foi tomado como independente da temperatura no intervalo considerado (entre 0 e 50 K) e da concentração de Gd. Os

resultados destes cálculos de energia livre são mostrados na figura V.9, para direções paralela e perpendicular ao eixo C, e o ponto assinalado por uma seta, correspondendo à reorientação, é mostrado na figura V.8 junto com as temperaturas de reorientação medidas por espectroscopia Mössbauer. Os valores para os parâmetros B_{20} e H_{mag} determinados pela simulação acima, são mostrados na tabela V.3. O valor encontrado para o termo correspondente à energia da sub-rede do Fe foi de -21 K. A ordem de grandeza deste valor está de acordo com o valor previsto por Streever para o Co no YCo_3 (STREEVER, 1979). É evidente que não foi tentado nenhum ajuste com os pontos medidos, devido principalmente ao parâmetro arbitrário introduzido para levar em conta a anisotropia da sub-rede do ferro e a grande incerteza na estimativa de H_{mag} .

TABELA V.3 - Parâmetros de campo cristalino B_{20} e campos de troca H_{mag} determinados conforme descrição no texto.

	Er		Gd	
	3a	6c	3a	6c
B_{20} (K)	-1,8	0,35	-	-
H_{mag} (kG)	400	600	1067	1600

Segundo Déportes e colaboradores (DÉPORTES et alii, 1976), que analisam a anisotropia magnetocristalina devida ao Co no YCo_5 , a anisotropia da sub-rede do metal de transição vem

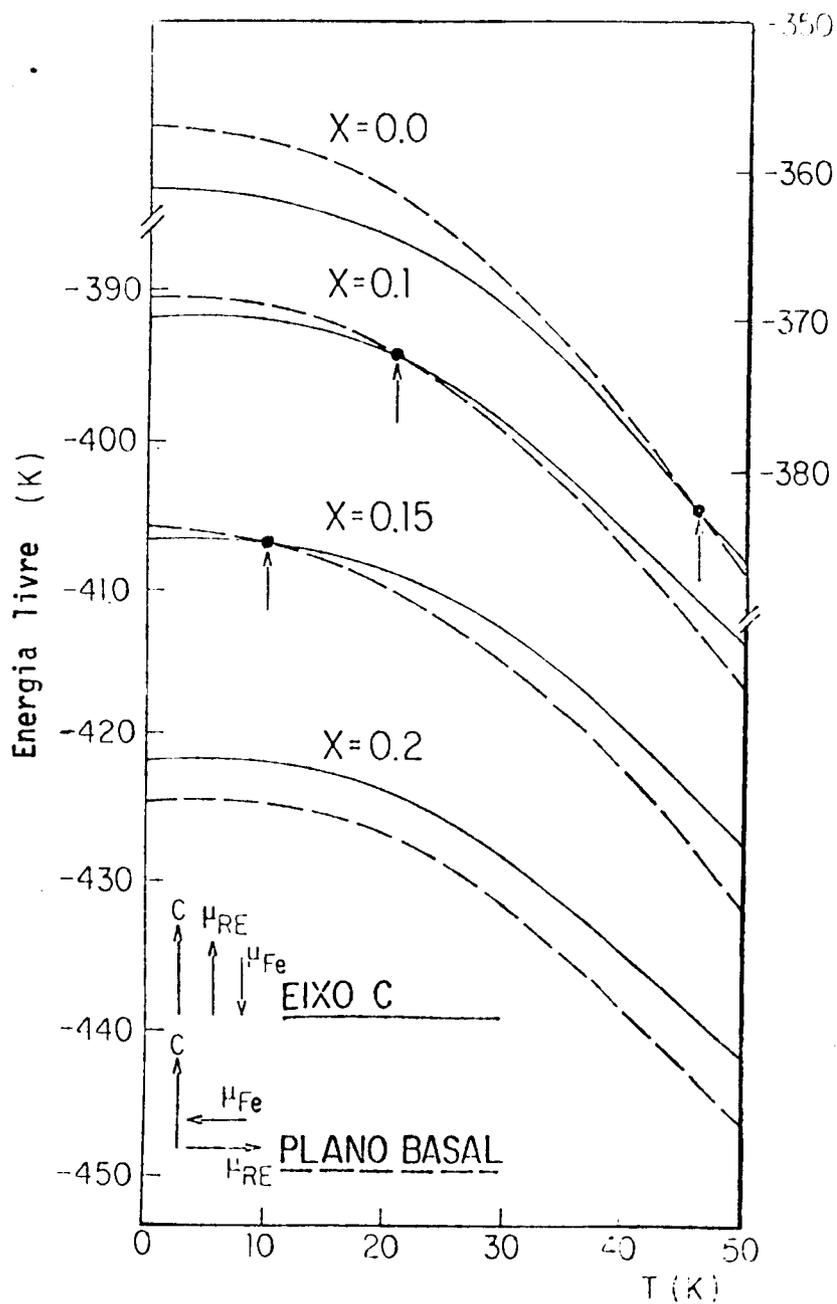


Figura V.9 - Energia livre para o $(Er_{1-x}Gd_x)Fe_3$ em função da temperatura para várias concentrações de Gd. A seta indica o ponto onde ocorre a reorientação de spin.

através do acoplamento spin-órbita devido ao grande momento orbital do Co, que tem valores diferentes para direções paralela e perpendicular ao eixo C. Estas diferenças são devidas à redução anisotrópica do momento orbital por efeitos do campo cristalino. Se os orbitais 3d são anisotrópicos, então o spin tende a se alinhar ao longo da direção do maior momento orbital para encontrar o estado de mais baixa energia, já que o parâmetro λ do acoplamento spin-órbita é negativo para íons 3d com mais de meia camada 3d preenchida. Contribuições diferentes do momento orbital em cada sítio irão produzir, evidentemente, diferentes anisotropias.

Uma análise mais detalhada desta anisotropia é feita por Streever (STREEVER, 1979), que apresenta cálculos da energia de estabilização devido ao acoplamento spin-órbita, obtidos por NMR no ^{57}Co . A anisotropia do Co também é estimada para as estruturas derivadas da RT_5 em termos das contribuições dos sítios 2c e 3g. No caso do YCo_3 a contribuição dos sítios 3b e 6c, positiva (eixo C), supera a do sítio 18h, negativa (plano basal), e a magnetização é ao longo do eixo C. No YFe_3 , a magnetização no plano basal indica uma maior contribuição do sítio 18h.

Quando o Fe é substituído por Co nos compostos ErFe_3 e $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ (GUBBENS et alii, 1979, 1977), que apresenta uma reorientação como no ErFe_3 , o aumento da temperatura de reorientação é explicado pela variação da anisotropia na sub-rede do metal de transição.

Givord e colaboradores (GIVORD et alii, 1983), em trabalho recente, fazem uma análise do magnetismo e da anisotropia

dos compostos RCo_5 . Para os íons R^{3+} com $\theta_2 < 0$, a anisotropia de campo cristalino favorece a direção de fácil magnetização no plano basal, enquanto que a anisotropia da sub-rede do Co favorece o eixo C. Compostos como NdCo_5 , DyCo_5 e TbCo_5 apresentam reorientação de spin em função da temperatura, como no caso do ErFe_3 e $\text{Tm}_{27}\text{Fe}_{17}$ ($\theta_2 > 0$), que têm anisotropias opostas. Para o SmCo_5 , as anisotropias do terra-rara e do metal de transição são ao longo do eixo C (para o Sm^{3+} , $\theta_2 > 0$), o que explica as excelentes propriedades deste composto como imã permanente.

O campo magnético hiperfino no metal de transição (desprezando pequenas contribuições devido à demagnetização e campo de Lorentz) tem uma parte isotrópica devido à polarização de caroço e à polarização dos elétrons de condução. Esta última contribuição vem da polarização dos elétrons de condução causada pelo momento do próprio íon em cujo núcleo o campo é medido, e da polarização devido aos momentos dos íons R e T vizinhos. Uma componente anisotrópica do campo hiperfino aparece como proveniente das contribuições dipolar e orbital, sendo que esta última pode ser grande para os compostos intermetálicos.

Nos compostos RFe_3 , a contribuição dipolar foi analisada por Arif e colaboradores (ARIF et alii, 1975), que apresentam cálculos desta contribuição em função da direção da magnetização para todos os sítios do ferro. No caso do ErFe_3 , a variação do campo hiperfino observada no sítio 3b do ferro durante a reorientação, pode ser explicada pelo campo dipolar, porém para o sítio 6c, não. Givord e colaboradores (GIVORD et alii, 1983) sugerem que esta variação (sítio 6c) é devida à anisotropia da parte orbital da magnetização do Fe, que tem sinal oposto à con

tribuição dos efeitos de polarização. Quando a magnetização é no plano basal, o campo efetivo neste sítio é menor, resultando de uma maior contribuição orbital. Quando a magnetização orienta-se ao longo do eixo C, o campo efetivo aumenta devido ao decréscimo da contribuição orbital. Descontinuidades deste tipo são observadas nas medidas de magnetização nos compostos RCO_5 (GIVORD et alii, 1983). Reorientação semelhante a do ErFe_3 é observada no $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ (GUBBENS & BUSCHOW, 1973), onde a variação do campo hiperfino em um dos sítios do ferro tem a mesma explicação descrita acima (GIVORD et alii, 1983).

O desdobramento magnético observado no sítio 6c do Fe para o pseudobinário $(\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Fe}_3$ significa que parte destes átomos não apresentaram variação na contribuição orbital, ou seja, mantiveram o seu momento magnético no plano basal. Supõe-se que estes átomos estejam sentindo um ambiente semelhante ao do GdFe_3 , com a anisotropia devido ao terra-rara quase nula, em regiões de maior concentração de Gd. Neste caso a anisotropia da sub-rede do ferro domina. Uma outra possibilidade seria que aqueles átomos de ferro no sítio 6c, que tendo como vizinhos mais próximos um ou mais átomos de Gd no sítio 3a, sentem uma anisotropia no eixo C menor. Esta última alternativa nos parece mais razoável, já que os R do sítio 3a e os Fe do sítio 6c estão no mesmo plano.

A ligação entre as grandezas microscópicas do modelo de partícula única com as grandezas macroscópicas ("bulk") pode ser feita igualando a energia livre por fórmula unitária (equação V.10) com a energia livre por unidade de volume. Experimentalmente, esta última pode ser obtida em medidas macroscópicas

em monocristais. Podemos escrever:

$$F_{R(\text{TOTAL})}(\vec{n}, T, x) = K_0 + K_1 \text{sen}^2 \theta + K_2 \text{sen}^4 \theta + K_3 \text{sen}^6 \theta + K_4 \text{sen}^6 \theta \cos^6 \phi + \dots \quad (\text{V.11})$$

onde o segundo termo representa a energia livre por unidade de volume para um sistema hexagonal. θ e ϕ são os ângulos polares da direção da magnetização (\vec{n}) em relação ao eixo C. Com o cálculo da energia livre para várias direções de \vec{n} , os valores das constantes de anisotropia K_i podem ser obtidas através de um ajuste dos dois lados da equação (V.11).

Uma grandeza útil na análise da anisotropia dos compostos intermetálicos, definida por Greedan e Rao (GREEDAN & RAO, 1973) e também por Streever (STREEVER, 1979), é a diferença entre a energia livre para direções perpendicular e paralela ao eixo C, chamada energia de estabilização, que determina a direção da magnetização:

$$F_R(90^\circ) - F_R(0^\circ) = K_1 + K_2 \quad (\text{V.12})$$

aqui foi considerado somente até o termo de segunda ordem para os K_i .

Até o momento não são conhecidas medidas experimentais das constantes de anisotropia para o ErFe_3 , portanto estes cálculos foram deixados para uma fase posterior deste trabalho.

O cálculo do desdobramento dos níveis eletrônicos do íon terra-rara nos permite determinar a contribuição eletrônica para o calor específico. A aproximação de campo molecular prevê, para esta contribuição ao calor específico, um máximo em sua va

riação com a temperatura, conhecido como anomalia de Schottky. Esta anomalia ocorre devido à população térmica dos níveis do campo cristalino (veja por exemplo FULDE, 1979).

Prevê-se também que deva ocorrer uma descontinuidade no calor específico eletrônico no ponto onde ocorre a reorientação de spin.

VI - CONCLUSÕES

Os resultados de espectroscopia Mössbauer nos hidretos ErFe_3H_x ($x = 1,5$ e $2,7$) e nos pseudobinários $(\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Fe}_3$ mostram que a presença do H e a substituição de Er por Gd provocam mudanças na anisotropia magnetocristalina do ErFe_3 . A reorientação de spin em função da temperatura observada no ErFe_3 está presente também nas duas fases do hidreto e no pseudobinário com concentrações de Gd menores que 20% atômico. A introdução de hidrogênio na rede cristalina e a substituição de Er por Gd tem efeitos contrários na temperatura de reorientação. No hidreto a temperatura de reorientação aumenta independente da concentração de hidrogênio e no pseudobinário decresce com o aumento da concentração de Gd. Para concentrações de Gd igual ou superior a 20% atômico não foi observada a reorientação de spin até 4,2 K.

No caso do hidreto podemos concluir que o aumento da temperatura de reorientação é devido a mudanças na anisotropia magnetocristalina nos sítios do Er, devido a forte interação Er-H e também ao enfraquecimento da interação de troca Er-Fe e Fe-Fe, que leva a uma redução da anisotropia da sub-rede do ferro e do campo de troca agindo no Er.

A independência da temperatura de reorientação com a concentração de hidrogênio nos permite concluir que existe uma ocupação preferencial dos sítios intersticiais pelo hidrogênio. Na formação da primeira fase ($x = 1,5$), são preenchidos os sítios intersticiais vizinhos aos átomos diretamente envolvidos

na reorientação. Já na segunda fase ($x = 2,7$), o hidrogênio adicional irá ocupar sítios intersticiais que provocam um maior desdobramento da degenerescência do sítio 18h do ferro, porém com pouca modificação na anisotropia magnética.

Para o intermetálico pseudobinário $(Er_{1-x}Gd_x)Fe_3$ podemos concluir que substituições de Er por Gd provocam um enfraquecimento na anisotropia magnetocristalina nos sítios do terra-rara, mantendo praticamente inalterada a anisotropia da sub-rede do ferro.

Foi mostrado que o decréscimo da temperatura de reorientação com o aumento da concentração de Gd no $(Er_{1-x}Gd_x)Fe_3$ pode ser descrito por um modelo simples de partícula única. Neste modelo, a energia livre é calculada, para os dois sítios do terra-rara, com as energias dos níveis eletrônicos 4f, obtidos pela diagonalização do Hamiltoniano da interação do campo cristalino e da interação magnética de troca. A reorientação só é explicada quando é introduzido no modelo o termo correspondente à anisotropia da sub-rede do ferro e quando são supostos campos de troca diferentes para os dois sítios do terra-rara.

A variação do campo magnético hiperfino para o sítio 6c do ferro, durante a reorientação, é explicada pela contribuição anisotrópica da parte orbital do momento magnético do ferro neste sítio. O desdobramento magnético deste sítio no $(Er_{1-x}Gd_x)Fe_3$ observado por espectroscopia Mössbauer, é função da concentração de Gd e é o resultado do não alinhamento com o eixo C de parte dos momentos magnéticos do ferro neste sítio. Este não alinhamento com o eixo C pode ser devido aos átomos de Gd no sítio 3a, vizinhos aos átomos de ferro no sítio 6c, que provocam um

enfraquecimento local da anisotropia na direção do eixo C.

A direção da magnetização no ErFe_3 é o resultado da competição entre a anisotropia devido à interação de campo cristalino nos sítios do Er, a interação magnética de troca e a anisotropia da sub-rede do ferro que aparece através do acoplamento spin-órbita com o momentum orbital anisotrópico do ferro. No modelo de partícula única, a direção da magnetização é determinada pela direção do campo magnético de troca nos sítios do Er que minimiza a energia livre. Esta energia livre está relacionada com a energia por unidade de volume obtida de medidas macroscópicas e nos permite determinar as constantes de anisotropia K_j . Com este modelo também é possível um cálculo da contribuição eletrônica para o calor específico a volume constante em termos da energia livre eletrônica determinada pelo Hamiltoniano de interação.

Em prosseguimento da parte experimental deste trabalho, serão realizadas medidas de magnetização nos compostos pseudobinários $(\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Fe}_3$ para determinação da temperatura de compensação em função da concentração de Gd. Deste estudo, espera-se obter maior informação sobre a interação magnética de troca entre o terra-rara e o ferro na aproximação de campo molecular.

A P Ê N D I C E

SÍTIOS INTERSTICIAIS NA ESTRUTURA RT_3 (TIPO $PuNi_3$, GRUPO ESPACIAL $R\bar{3}m$)

Os sítios intersticiais tetraedrais e octaedrais na estrutura tipo $PuNi_3$, grupo espacial $R\bar{3}m$, são identificados e as coordenadas são calculadas procurando o centro do tetraedro ou octaedro. Na tabela A.1 são apresentadas as características cristalográficas destes sítios intersticiais. Também são apresentados os vizinhos nos vértices dos tetraedros (ou octaedro) e a distância entre eles, calculadas com os parâmetros de rede do hidreto $ErFe_3H_{2,7}$ (NIARCHOS et alii, 1979).

Cada átomo R no sítio 6c é envolvido por 16 átomos: 4 átomos R nos vértices de um tetraedro e 12 átomos T nos vértices de um poliedro de Friauf (fig. A.1) com quatro faces triangulares e quatro hexagonais.

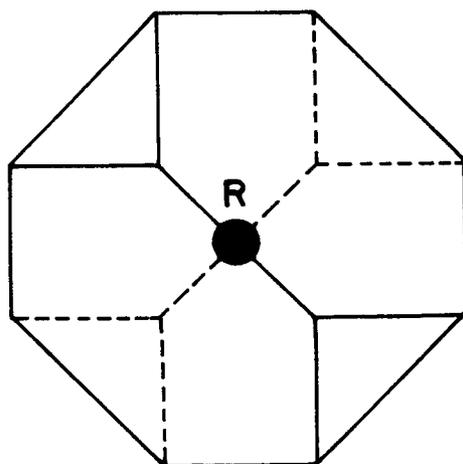


Figura A.1 - Configuração dos átomos R no sítio 6c (poliedro de Friauf).

Contando com os quatro átomos R fora das faces hexagonais, temos um poliedro de 16 vértices e 28 faces, formando 28 tetraedros tendo o átomo R em um vértice, como descrito a seguir (para uma descrição mais detalhada deste poliedro veja SHOEMAKER & SHOEMAKER, 1979). Destes, quatro são tetraedros do tipo RT_3 , ou seja, um átomo R num vértice e três átomos T nos outros vértices, formado pelas faces triangulares e o átomo R central. Destes RT_3 , três são formados por um átomo R(1), 2 T(3) e um T(1) e o quarto por 1 R(1) e 3 T(3) (o número entre parênteses indica o sítio a que pertence o átomo, conforme convencionado na tabela A.1).

Perpendicular a cada face hexagonal, temos dois átomos R: o central e um do tetraedro externo ao poliedro de Friauf. Estes dois átomos R formam tetraedros tipo R_2T_2 com cada lado do respectivo hexágono da face. Temos, portanto, 24 tetraedros (4 faces hexagonais) R_2T_2 ; 12 destes são formados por 2 átomos R(1), 1 T(1) e 1 T(3); 6 por 2 R(1) e 2 T(3) e 6 por um R(1), 1 R(2) e 2 T(3).

Os 18 tetraedros R_2T_2 com dois R(1) têm uma face comum com outros 18 R_2T_2 pertencentes a outro poliedro, portanto temos 9 R_2T_2 com R(1) para cada átomo R(1). Os outros 6 tetraedros R_2T_2 tem um átomo R em comum para cada R(1), isto nos dá 6 R_2T_2 para cada R(1). Como os átomos R(1) são $2/3$ dos átomos R, temos $2/3 \times (9+6) = 10$ tetraedros R_2T_2 por R, o que significa 10 R_2T_2 por fórmula unitária RT_3 .

Os 4 tetraedros RT_3 por átomo R(1) nos dão $2/3 \times 4 = 2\frac{2}{3}$ por átomo R (por fórmula unitária RT_3).

Cada face triangular do poliedro de Friauf forma um

tetraedro do tipo T_4 com outro átomo T fora do poliedro; 3 deles são comuns a outro poliedro, isto é, cada T_4 é "dividido" com outros 3 poliedros (tem uma face comum a outro RT_3).

Portanto, temos um tetraedro do tipo T_4 por R(1). O quarto tetraedro T_4 faz parte de um grupo de 12 tetraedros T_4 em torno de R(2). Além disso, estes tetraedros são comuns a outros 2 R(2), o que resulta em quatro tetraedros tipo T_4 por R(2). Como $2/3$ dos átomos R são do tipo 1 e $1/3$ do tipo 2, temos $1 \times 2/3 + 4 \times 1/3 = 2$ tetraedros T_4 por fórmula unitária RT_3 .

Falta-nos analisar o restante da vizinhança dos átomos R(2). Estes átomos estão no centro de um hexágono de átomos T(2), cujo plano é perpendicular ao eixo C. Abaixo e acima de R(2) temos dois hexágonos de átomos T(3), um pouco menores, já que não tem no seu interior um átomo R, pois os R(1) estão um pouco afastados do centro deste hexágono, abaixo e acima de R(2).

Em torno de R(2) existem 20 átomos: 2 R(1) e 18 T (6 T(2) e 12 T(3)). A figura que formam é composta por 24 faces triangulares (provenientes de 12 tetraedros R_2T_2 e 12 RT_3) e seis faces formadas por 4 átomos, 2 T(3) e 2 T(2), formando um losango num plano paralelo ao eixo C e cuja diagonal menor é o lado do hexágono de átomos T(2). A diagonal maior é a distância que separa os planos dos hexágonos de átomos T(3).

Os tetraedros do tipo R_2T_2 , com 1 R(1) e outro R(2), já foram computados no poliedro de Friauf em torno de R(1). Para conferir: 12 R_2T_2 por átomo R(2), o que nos dá $12 \times 1/3 = 4$ R_2T_2 por átomo R. Somando os outros 9 por R(1) ($9 \times 2/3 = 6$) nos dá 10 R_2T_2 por fórmula unitária RT_3 .

Resta examinar os tetraedros RT_3 com R(2). As faces

triangulares T_3 que formam tetraedros T_4 já foram discutidas. Temos 12 RT_3 por $R(2)$, isto nos dá $12 \times 1/3 = 4 RT_3$ (com $R(2)$) por fórmula unitária.

Resumindo: 10 R_2T_2 ; $(2 \frac{2}{3} + 4) RT_3$ e 2 T_4 , o que resulta 18 $\frac{2}{3}$ sítios tetraedrais por fórmula unitária RT_3 .

Um outro sítio disponível para o hidrogênio, é o octaedro distorcido formado por dois átomos $R(2)$ e o losango formado pelos átomos 2 $T(3)$ e 2 $T(2)$, descrito anteriormente. Temos, portanto, 3 destes sítios por átomo $R(2)$, o que nos dá $3 \times 1/3 = 1$ sítio octaedral por fórmula unitária.

TABELA A.1 - Características cristalográficas dos sítios intersticiais (tetraedrais e octaedrais) nos compostos RT_3 com estrutura tipo $PuNi_3$, grupo espacial $R\bar{3}m$ com R(1) em 6c (3m); R(2) em 3a ($\bar{3}m$); T(1) em 3b ($\bar{3}m$); T(2) em 6c (3m) e T(3) em 18h (m). Distâncias calculadas para o $ErFe_3H_{2,7}$ ($a = 5,26 \text{ \AA}$ e $c = 25,68 \text{ \AA}$).

SÍTIO	SIMETRIA	COORDENADAS	VIZINHOS	DISTÂNCIA (Å)	NÚMERO P/RT ₃
6c ₁	3m	0,0,z z=0,3954	1 T(2) 3 T(3)	1,5943 1,5943	2/3
6c ₂	3m	0,0,z z=0,2713	1 T(2) 3 T(3)	1,5943 1,5943	2/3
6c ₃	3m	0,0,z z=0,5632	1 T(1) 3 T(3)	1,6240 1,6240	2/3
6c ₄	3m	0,0,z z=0,2200	1 R(1) 3 T(3)	2,0287 1,7306	2/3
18h ₁	m	x, \bar{x} ,z x=1/8 z=0,0705	1 R(1) 1 R(2) 2 T(3)	2,1388 2,1388 1,7604	2
18h ₂	m	x, \bar{x} ,z x=7/8 z=0,0705	1 R(1) 1 R(2) 2 T(3)	2,1388 2,1388 1,7604	2
18h ₃	m	x, \bar{x} ,z x=0,7815 z=0,1243	2 R(1) 2 T(3)	2,0363 1,7459	2
18h ₄	m	x, \bar{x} ,z x=0,8130 z=0,0431	1 R(2) 1 T(2) 2 T(3)	2,0321 1,7333 1,7333	2
18h ₅	m	x, \bar{x} ,z x=0,1870 z=0,0431	1 R(2) 1 T(2) 2 T(3)	2,0321 1,7333 1,7333	2
18h ₆	m	x, \bar{x} ,z x=0,2185 z=0,1175	1 R(1) 1 T(1) 2 T(3)	2,0802 1,6400 1,6400	2
36i	1	x,y,z x=y=0,3885 z=0,1441	2 R(1) 1 T(1) 1 T(2)	2,0451 1,7276 1,7240	4
9e (octaedral)	2/m	1/2,0,0 0,1/2,0 1/2,1/2,0	2 R(2) 2 T(2) 2 T(3)	2,6300 1,5180 2,0800	1

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALEFELD, G. & VÖLKL, J. ed. Topics in applied physics; Hydrogen in metals, Berlin, Springer, 1978. v. 1 e 3.
2. ANGUS, H.C. Phys.Technol., 12:245-57, 1981.
3. ARIF, S.K.; BUNBURY, D. St. P.; BOWDEN, G.J.; DAY, R.K. J. Phys.F:Metals Phys., 5:1048-63, 1975.
4. ATZMONY, U. & DARIEL, M.P. Phys.Rev.B13:4006-14, 1976.
5. BECHMAN, C.A.; GOUDY, A.; TAKESHITA, T.; WALLACE, W.E.; CRAIG, R.S. Inorg. Chem. 15:2184-7, 1976.
6. BOWDEN, G.J. & DAY, R.K. J.Phys.F:Metals Phys. 7:181-90, 1977a.
7. _____. J.Phys.F:Metals Phys. 7:191-7, 1977b.
8. BURZO, E.; LAZAR, D.P.; CIORASCU, M. Phys.Stat.Sol. (b) 65:K145-6, 1974.
9. BUSCHOW, K.H.J. Phys.Stat.Sol. (a) 7:199-210, 1971.
10. _____. Rep.Prog.Phys. 40:1179-256, 1977.
11. _____. Rare Earths Compounds. In:WOHLFARTH, E.P. ed. Ferromagnetic materials, Amsterdam, North Holland, 1980. v. 1, cap. 4.
12. BUSCHOW, K.H.J. & VAN STAPELE, R.P. J.Appl.Phys. 41:4066-9, 1970.
13. BUSCHOW, K.H.J.; BROUHA, M.; BIESTERBOS, J.W.M.; DIRKS, A.G. Physica, 91B:261-70, 1977.
14. BUSCHOW, K.H.J. & MIEDEMA, A.R. In: ANDRESEN, A.F. & MAELAND, A.J. eds. Hydrides for energy storage, Oxford, Pergamon, 1978. p.235-49.

15. BUSCHOW, K.H.J. & SHERWOOD, R.C. J.Appl.Phys. 49:1480-5, 1978.
16. BUSCHOW, K.H.J.; BOUTEN, P.C.P.; MIEDEMA, A.R. Rep.Prog. Phys. 45:937-1039, 1982.
17. CAMPBELL, I.A. J.Phys.F:Metals Phys. 2:L47-9, 1972.
18. DA CUNHA, J.B.M. Estudo de interações hiperfinas nos compostos $(Co_{1-x}Fe_x)CO_3$ por espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe . Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, 1976. Diss.mestr.Física.
19. DA CUNHA, J.B.M. & VASQUEZ, A. Hyp.Int. 9:547-52, 1981.
20. DA CUNHA, J.B.M.; VICCARO, P.J.; VASQUEZ, A. Hyp.Int. 12: 119-26, 1982.
21. _____. Aceito para publicação em Hyperfine Interactions.
22. _____. A ser publicado.
23. DAVIS, R.L.; DAY, R.K.; DUNLOP, J.B. J.Phys.F:Metals Phys. 7:1885-90, 1977.
24. D'ÉPORTES, J.; GIVORD, D.; SCHWEIZER, J.; TASSET, F. IEEE Trans.Magn. 12:1000-2, 1976.
25. DUNLAP, B.D.; VICCARO, P.J.; SHENOY, G.K. J.Less-Common Met. 74:75-9, 1980.
26. FREEMAN, A.J. Energy band structure, indirect exchange interactions and magnetic ordering. In: ELLIOT, R.J. ed. Magnetic properties of rare-earth metals, London, Plenum, 1972. cap. 6.
27. FREEMAN, A.J. & WATSON, R.E. Hyperfine fields in metals. In: RADO, G.T. & SUHL, H. eds. Magnetism. New York, Academic Press, 1965. v. 2A, p.167-305.

28. FRIEDEL, J.; LEMAN, G.; OLSZEWSKI, S. J.Appl.Phys. 32:3255-305, 1961.
29. FULDE, P. Crystal fields. In: GSCHNEIDNER Jr., K.A. & EYRING, L. eds. Handbook on the physics and chemistry of rare earths, Amsterdam, North-Holland, 1979. cap. 17, p.303.
30. GIBB, T.R.P., Primary solid hydrides. In: COTTON, F.A. ed. Progress in inorganic chemistry, New York, Interscience, 1962. v. 3, p. 315-509.
31. GIVORD, D.; LAFOREST, J.; LEMAIRE, R.; LU, Q. J.Magn.Magn. Mat. 31-34:191-6, 1983.
32. GOODEL, P.D.; SANDROCK, G.D.; HUSTON, E.L. J.Less-Common Met. 73:135-42, 1980.
33. GREEDAN, J.E. & RAO, V.U.S. J.Sol.Stat.Chem. 6:387-85, 1973.
34. GUALTIERI, D.M.; NARASIMHAN, K.S.U.L.; TAKESHITA, T. J.Appl. Phys. 47:3432-5, 1976.
35. GUBBENS, P.C.M. & BUSCHOW, K.H.J. J.Appl.Phys. 44:3739-41, 1973.
36. GUBBENS, P.C.M.; van der KRAAN, A.M.; BUSCHOW, K.H.J. Physica 86-88B:199-200, 1977.
37. _____. J.Phys.Colloq. 40:C5-200-1, 1979.
38. HERBST, J.F. & CROAT, J.J. J.Appl.Phys. 53:4304-8, 1982.
39. HUTCHINGS, M.T. Sol.Stat.Phys. 16:227-73, 1964.
40. JACCARINO, V. & WALKER, L.R. Phys.Rev.Lett. 15:259-62, 1965.
41. JAMES, W.J.; HARDMAN, K.; YELON, W.; KEEM, J.; CROAT, J. J. Appl.Phys. 50:2006-7, 1979.
42. JAPA, S.; KROP, K.; RADWAŃSKI, R.; WOLIŃSK, J. J.Phys.Colloq. 40:C2-193-5, 1979.

43. KEBE, B.; JAMES, W.J.; DÉPORTES, J.; LEMAIRE, R.; YELON, W.; DAY, R.K. J.Appl.Phys. 52:2052-4, 1981.
44. KIERSTEAD, H.A. J.Less-Common Met. 84:253-61, 1982.
45. KIRCHMAYR, H.R. & POLDY, C.A. Magnetic properties of intermetallics compounds of rare earth metals. In: GSCHNEIDNER Jr., K.A. & EYRING, L. eds. Handbook on the physics and chemistry of rare earths, Amsterdam, North-Holland, 1978. v. 2, cap. 14.
46. LEE, R.W. J.Appl.Phys. 52:2058-60, 1981.
47. LEGVOLD, S. Rare Earth Metals and Alloys. In: WOHLFARTH, E.P. ed. Ferromagnetic materials, Amsterdam, North-Holland, 1980, v. 1, cap. 3.
48. LUNDIN, C.E. & LYNCH, E.F. In: ANDRESEN, A.F. & MAELAND, A. J. eds. Hydrides for energy storage, Oxford, Pergamon, 1978, p. 395-405.
49. LYNCH, E.F. & SNAPE, E. In: VEZIROGLU, T.N. & SEIFRITZ, W. eds. Hydrogen energy system, Oxford, Pergamon, 1979. v. 3, p. 1475-524.
50. MALIK, S.K.; TAKESHITA, T.; WALLACE, W.E. Magnet.Lett. 1: 33-9, 1976.
51. MARGULIES, S.; DEBRUNNER, P.; FRAUNFELDER, H. Nucl.Instr. and Meth. 21:217-31, 1963.
52. MUELLER, W.M.; BLACKLEDGE, J.P.; LIBOWITZ, G.G. eds. Metals hydrides, New York, Academic Press, 1968.
53. NIARCHOS, D.; VICCARO, P.J.; DUNLAP, B.D.; SHENOY, G.K. J.Appl.Phys. 50:7690-2, 1979.
54. NIARCHOS, D.; VICCARO, P.J.; DUNLAP, B.D.; SHENOY, G.K.; ALFRED, A.T. J.Less-Common Met. 73:283-90, 1980.

55. NIARCHOS, D.; VICCARO, P.J.; SHENOY, G.K.; DUNLAP, B.D.;
YAKINTHOS, J.K. J.Phys.Chem.Solids 44:307-9, 1983.
56. OHTA, T. ed. Solar hydrogen energy systems, New York,
Pergamon, 1979.
57. OK, H.N. & MULLEN, J.G. Phys.Rev. 168:563-74, 1968.
58. OPPELT, A. & BUSCHOW, K.H.J. Phys.Rev. B13:4698-704, 1976.
59. PACKARD, D.; SCHWEIZER, J.; YAKINTHOS, J. J.Phys.Colloq. 32:
C1-663-4, 1971.
60. PRATHER, J.L. Atomic energy levels in crystals, Washington,
National Bureau of Standards, 1961 (Monograph 19).
61. REILLY, J.J. In: ANDRESEN, A.F. & MAELAND, A.J. eds.
Hydrides for energy storage, Oxford, Pergamon, 1978, p. 301.
62. REILLY, J.J. In: WICKE, E. & ZÜCHNER, H. eds. Hydrogen in
metals proceedings of the international meeting, Akademische
Verlagsgesellschaft Wiesbaden, Wiesbaden, 1979, p. 655-84.
63. REILLY, J.J.; HOLTZ, A.; WISWALL, R.H. Rev.Sci.Instrum. 42:
1485-6, 1971.
64. RHYNE, J.J.; FISH, G.E.; SANKAR, S.G.; WALLACE, W.E. J.Phys.
Colloq. 40:C5-209-10, 1979.
65. ROSSAT-MIGNOD, J. & YAKINTHOS, J. Phys.Stat.Sol. (b) 47:239-
-43, 1971.
66. SANDROCK, G.D. In: VEZIROGLU, T.N. & SEIFRITZ, W. eds.
Hydrogen energy system, Oxford, Pergamon, 1979, v. 3, p.
1625-56.
67. SHENOY, G.K.; DUNLAP, B.D.; VICCARO, P.J.; NIARCHOS, D.
Hydrogen storage materials. In: STEVENS, J.G. & SHENOY, G.
K. ed. Mössbauer spectroscopy and its chemicals applications.
Washington, American Chemical Society, 1981, p. 501-21. (Advances
in Chem. 194)

68. SHINAR, J.; JACOB, I.; DAVIDOV, D.; SHALTIEL, D. In: ANDRESEN, A.F. & MAELAND, A.J. eds. Hydrides for energy storage, Oxford, Pergamon, 1978, p. 337-52.
69. SHOEMAKER, D.P. & SHOEMAKER, C.B. J. Less-Common Met. 68:43-58, 1979.
70. SIEGMANN, H.C.; SCHLAPBACH, L.; BRUNDLE, C.R. Phys. Rev. Lett. 40:972-5, 1978.
71. STEARNS, M.B. Phys. Rev. B8:4383-97, 1973.
72. STEVENS, K.H.W. Proc. Phys. Soc. A65:209-15, 1952.
73. STREEVER, R.L. Phys. Rev. B19:2704-11, 1979.
74. SWITENDICK, A.C. In: WICKE, E. & ZÜCHNER, H. eds. Hydrogen in metals, Proceedings of international meeting, Akademische Verlagsgesellschaft Wiesbaden, Wiesbaden, 1979, p. 447-70.
75. SZPUNAR, B. & KOZARZEWSKI, B. Phys. Stat. Sol. (b) 82:205-11, 1977.
76. TOMALA, K.; CZYZEK, G.; FINK, J.; SCHMIDT, H. Sol. Stat. Commun. 24:857-61, 1977.
77. VAN MAL, H.H.; BUSCHOW, K.H.J.; MIEDEMA, A.R. J. Less-Common Met. 35:65-76, 1974.
78. van der KRAAN, A.M.; GUBBENS, P.C.M.; BUSCHOW, K.H.J. Phys. Stat. Sol. (a) 31:495-501, 1975.
79. van der KRAAN, A.M.; van der VELDEN, J.N.J.; van APELDOORN, J.H.F.; GUBBENS, P.C.M.; BUSCHOW, K.H.J. Phys. Stat. Sol. (a) 35:137-51, 1976.
80. VICCARO, P.J.; SHENOY, G.K.; DUNLAP, B.D.; WESTLAKE, D.G.; MILLER, J.F. J. Phys. Colloq. 40:C2-198-201, 1979.
81. WALLACE, W.E. Prog. Rare Earth Sci. and Tech. 3:1-37, 1968.

82. WALLACE, W.E. Rare Earth Intermetallics, New York, Academic Press, 1973. cap. 10.
83. _____. In: ANDRESEN, A.F. & MAELAND, A.J. ed. Hydrides for energy storage, Oxford, Pergamon, 1978, p. 501-14.
84. WALLACE, W.E.; KARLICEK Jr., R.F.; IMAMURA, H. J.Phys.Chem. 83:1708-12, 1979.
85. WENZL, H. & KLATT, K.H. In: ANDRESEN, A.F. & MAELAND, A.J. eds. Hydrides for energy storage, Oxford, Pergamon, 1978. p. 323-9.
86. WICKE, E. & ZÜCHNER, H. ed. Hydrogen in metal, Proceedings of the international meeting, Akademische Verlagsgesellschaft Wiesbaden, Wiesbaden, 1979.
87. WOHLFARTH, E.P. J.Appl.Phys. 39:1061-6, 1968.
88. YAKINTHOS, J.; ROSSAT-MIGNOD, J.; BELAKHOVSKY, M. Phys.Stat.Sol. (b) 47:247-50, 1971.
89. YAKINTHOS, J. & ROSSAT-MIGNOD, J. Phys.Stat.Sol. (b) 50:747-54, 1972.
90. YAKINTHOS, J. & CHAPPERT, J. Sol.Stat.Comm. 17:979-81, 1975.
91. YAKINTHOS, J. & MENTZAFOS, D.E. Phys.Rev. B12:1928-32, 1975.