

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

**"PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E
HIPERFINAS DAS LIGAS $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ E
SEUS HIDRETOS"**

José Antonio Huamaní Coaquira

Tese de Doutorado apresentada
ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo, para
obtenção do Título de Doutor em
Ciências.

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Hercílio Rodolfo Rechenberg (Orientador)

Profa. Dra. Elisa Baggio Saitovitch (CBPF)

Prof. Dr. Affonso Augusto Guidão Gomes (CBPF)

Prof. Dr. Wilson Aires Ortiz (UFSCAR)

Prof. Dr. Valdir Bindilatti (IFUSP)

Silvio Cavuto

São Paulo

1998

SBI-IFUSP



305M810T2841



C 650p
D
ex.1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Coaquira, José Antonio Huamani

Propriedades Magnéticas e Hiperfinas das Ligas
 $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ e seus Hidretos. São Paulo 1998.

Tese (Doutoramento) Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Departamento de Física dos Materiais
e Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Hercílio Rodolfo Rechenberg
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Fases de Laves; 2. Intermetálicos;
3. Propriedades Hiperfinas; 4. Hidretos; 5. Vidros de Spin.

USP/IF/SBI-044/98

Este trabalho é dedicado a toda minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao final do trabalho, eu queria agradecer especialmente:

Ao Prof. Hercílio, pela orientação e ajuda na realização de cada etapa deste trabalho.

Ao Dr. José Mestnik, pelo apoio na preparação das amostras hidretadas e pelas úteis discussões dos resultados obtidos.

Ao Prof. Dr. Carlos H. Westphal, pela ajuda e apoio nas medidas de suscetibilidade AC.

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da POLI-USP, pelas medidas de raios-x.

Aos Profs. Frank Missell, Valquíria, Toninho e Ivette pela amizade.

À Biblioteca do Instituto de Física da USP, pelo material bibliográfico.

À Profa. Dra. Carmen Partiti, pela sua ajuda e amizade.

Ao Renato Cohen, pela ajuda no funcionamento dos aparelhos do laboratório e pela sua amizade.

Aos colegas Shintaro, Luciana, Gerardo, Eneida, Willi e Daniel, pela amizade e apoio durante os momentos difíceis.

Ao Iran, pela ajuda para resolver problemas burocráticos.

Ao Sérgio e Marcelo, pela assistência técnica e amizade brindada.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Magnéticos, em geral, pela amizade e compreensão.

Aos amigos da oficina mecânica e criogenia.

À Salete pela ajuda na correção do português.

À CNPq e à FAPESP pelo financiamento deste trabalho.

RESUMO

Investigamos as propriedades magnéticas e as interações hiperfinas das ligas $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ ($0.3 < x < 0.7$) e seus hidretos, através de medidas de magnetização em campos até 9 T, suscetibilidade AC e espectroscopia Mössbauer. A difração de raios X confirmou a estrutura de fase de Laves hexagonal C14 para todas as amostras.

Os espectros Mössbauer das ligas à temperatura ambiente apresentaram dois dubletos quadrupolares, que podiam ser atribuídos de duas maneiras aos sítios cristalográficos 2a e 6h do Fe. Esta ambigüidade foi resolvida por um cálculo de cargas pontuais, com as posições atômicas determinadas por refinamento Rietveld.

Medidas magnéticas e de Mössbauer a baixas temperaturas indicaram que todas as ligas da faixa de concentrações estudada apresentaram comportamento de vidros de spin, sem ordem magnética de longo alcance. As temperaturas de congelamento de spins observadas puderam ser descritas em seu conjunto pela equação de Vogel-Fulcher. A concentração crítica de Fe para a formação de momentos magnéticos foi determinada.

O efeito da absorção de hidrogênio foi investigado: a) com o teor máximo de H em todas as ligas, b) com teores intermediários na liga $Zr(Fe_{0.5}Cr_{0.5})_2$. Nesta última, os espectros Mössbauer mostraram a coexistência de uma fase pobre e uma fase rica em H. O desdobramento quadrupolar do Fe no sítio 6h apresentou variação com a temperatura, atribuída a efeitos de difusão de hidrogênio. O principal efeito do hidrogênio sobre o magnetismo das ligas foi um incremento notável dos momentos magnéticos, porém sem aparecimento de ordem ferromagnética; ao contrário, observou-se um pequeno abaixamento das temperaturas de congelamento de spins.

ABSTRACT

We have investigated the magnetic properties and hyperfine interactions in the $\text{Zr}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2$ ($0.3 < x < 0.7$) alloys and their hydrides, by means of magnetization measurements in fields up to 9 T, AC susceptibility and Mössbauer spectroscopy. X-ray diffraction confirmed the Laves phase C14 hexagonal structure for all samples.

The room temperature Mössbauer spectra of all samples showed two quadrupolar doublets, which could be assigned in two ways to the Fe crystallographic sites 2a and 6h. This ambiguity was solved by a point-charge calculation using atomic positions determined by Rietveld refinement.

Magnetic and Mössbauer measurements at low temperatures indicated that all investigated samples showed spin-glass behavior, without long-range magnetic order. The set of observed spin freezing temperatures could be described with the Vogel-Fulcher equation. The critical Fe concentration for magnetic moment formation has been determined.

The effect of hydrogen absorption was investigated: a) with the maximum H content for all alloys, b) with intermediate H contents for the $\text{Zr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_2$ alloy. Mössbauer spectra for the latter samples showed the coexistence of a H-poor and a H-rich phase. The Fe quadrupole splitting at the 6h site exhibited a temperature dependence which was attributed to hydrogen diffusion effects. The main effect of hydrogen on the magnetism was a significant increase in magnetic moments, yet without ferromagnetic ordering; a slight lowering of spin freezing temperatures was actually observed.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
1.1 Aspectos Cristalográficos das Fases de Laves	5
1.2 Hidretos das Fases de Laves	11
1.3 O Efeito Mössbauer e Interações Hiperfinas	16
1.4 Comportamento Magnético das Fases de Laves	20
1.5 Vidros de Spin	22
2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	
2.1 Preparação das Amostras	27
2.2 Descrição Experimental	29
2.2.1 Difração de Raios-X	29
2.2.2 Magnetômetro de Amostra Vibrante	31
2.2.3 Suscetômetro de Corrente Alternada	34
2.2.4 Espectrômetro Mössbauer	36
3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR RAIS-X	
3.1 O Método de Rietveld	40
3.2 Ligas de $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$	42
3.3 Hidretos de $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$	51
4 PROPRIEDADES HIPERFINAS NA REGIÃO PARAMAGNÉTICA	
4.1 Medidas Mössbauer à Temperatura Ambiente	63
4.1.1 Ligas	63

4.1.2 Hidretos	77
4.2 Medidas Mössbauer na Faixa de Temperaturas 78-340 K	86
4.2.1 Liga ZrFeCr	86
4.2.2 Hidreto ZrFeCrH _{3,3}	89
4.3 Medidas Mössbauer à Temperatura Ambiente dos Hidretos ZrFeCrH _n	99
5 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS LIGAS	
Zr(Fe_xCr_{1-x})₂	
5.1 Medidas de Magnetização	104
5.2 Medidas de Suscetibilidade AC	120
5.3 Medidas de Espectroscopia Mössbauer	138
6 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS HIDRETOS	
Zr(Fe_xCr_{1-x})₂H_n	
6.1 Medidas de Magnetização	152
6.2 Medidas de Suscetibilidade AC	161
6.3 Medidas de Espectroscopia Mössbauer	168
CONCLUSÕES	176
TRABALHOS FUTUROS	181
APÊNDICE A	182
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	185

INTRODUÇÃO

O sistema pseudobinário $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ tem a estrutura pertencente ao grupo de fases de Laves. Na faixa de concentrações $0.25 < x < 0.8$, o intermetálico tem a estrutura C14 (grupo espacial $P6_3/mmc$). Quando $x > 0.8$, a estrutura é C15 (grupo espacial $Fd3m$) [10]. Na região com $x < 0.25$ (em especial $x=0$), a estrutura pode ser C14 [6,11] ou C15 [10].

A entrada de átomos de Cr substituindo os de Fe modifica notoriamente as propriedades magnéticas do $ZrFe_2$. Isto é, o momento magnético do átomo de Fe e a temperatura de Curie (T_c) do sistema são diminuídos [10,30]. Por outro lado, foram relatadas evidências de comportamento vidro de spin ("spin glass"), em baixas temperaturas, no sistema com $x=0.5$ ($ZrFeCr$) [42].

Tecnologicamente, o sistema $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ é também interessante, uma vez que é um excelente absorvedor de hidrogênio, comparável ao sistema $LaNi_5$ [22]. A capacidade de absorção de hidrogênio neste sistema depende da concentração de Fe (x). Na concentração $x=0$ ($ZrCr_2$), o sistema absorve ≈ 4.0 hidrogênios por fórmula unitária (f.u.). Já na concentração $x=1$ ($ZrFe_2$), o sistema absorve ≈ 0.15 H/f.u., [20]. No processo de absorção de hidrogênio, a estrutura cristalina do composto inicial não é modificada, embora as dimensões da rede sejam alteradas como conseqüência do alojamento dos átomos de hidrogênio nos sítios intersticiais da estrutura. Esta absorção de hidrogênio tem conseqüências profundas nas propriedades magnéticas. O momento magnético do átomo de Fe e a temperatura de Curie são aumentadas [10]. Segundo Wallace e colaboradores [42] o sistema $ZrFeCr$ passa a ter um comportamento ferromagnético após absorver hidrogênio.

Os estudos realizados nos sistemas $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ e seus hidretos são muito escassos na região de concentrações com estrutura C14 e os estudos das propriedades magnéticas nesta região, embora descrevam em linhas gerais o comportamento magnético, não são conclusivos. Por exemplo, não existem na literatura medidas de magnetização em campos acima de 17 kOe. Medidas experimentais com outras técnicas como espectroscopia Mössbauer não têm sido relatadas. Também não existem estudos das propriedades hiperfinas destes sistemas em altas temperaturas.

Neste trabalho são investigadas as propriedades hiperfinas a temperaturas acima do ordenamento magnético e as propriedades magnéticas e hiperfinas em baixas temperaturas para amostras com estrutura C14. Os resultados e sua análise são apresentados na seguinte seqüência.

No capítulo 1 apresenta-se uma revisão bibliográfica das propriedades das fase de Laves, relacionadas com o sistema $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ e seu hidreto.

No capítulo 2 descreve-se a preparação das amostras e as técnicas experimentais utilizadas para caracterizá-las.

No capítulo 3 apresenta-se um estudo sistemático das ligas e seus hidretos realizado por raios-x, com o objetivo de garantir a qualidade das amostras e obter informação cristalográfica como: parâmetros de rede, distâncias interatômicas, expansão das dimensões da rede, etc. O refinamento dos difratogramas foi realizado pelo método de Rietveld, que será descrito brevemente neste capítulo.

No capítulo 4 são apresentadas as medidas de espectroscopia Mössbauer na região paramagnética em três partes. Na primeira parte é apresentado o estudo realizado à temperatura ambiente dos parâmetros hiperfinos das ligas e dos hidretos (deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar). Nas ligas, este estudo consiste em analisar o

comportamento dos parâmetros hiperfinos e das larguras de linha, em função da concentração de Fe, nos dois sítios cristalográficos que pode ocupar o Fe na estrutura C14 (sítios 2a e 6h). A influência volumétrica no IS é analisada e a aplicação do modelo de cargas pontuais dos primeiros vizinhos Fe/Cr rodeando o sítio de Fe é também apresentada. O comportamento destes parâmetros hiperfinos nos hidretos é analisado e comparado com os das ligas. Na segunda parte é apresentado o estudo sistemático na liga com $x=0.5$ e seu hidreto variando a temperatura na faixa de 78 a 340 K. As temperaturas de Debye são obtidas a partir do deslocamento Doppler de segunda ordem. O efeito da difusão de hidrogênio pelos sítios intersticiais da estrutura cristalina é relacionado com o comportamento dos desdobramentos quadrupolares e das larguras de linha para estimar a energia de ativação do processo de difusão do hidrogênio pela rede. Na terceira parte é apresentado um estudo à temperatura ambiente da liga com $x=0.5$, variando o teor de hidrogênio. As áreas espectrais e os parâmetros hiperfinos das fases existentes são analisadas.

No capítulo 5 são apresentadas as propriedades magnéticas das ligas obtidas pelas três técnicas: medidas de magnetização DC, medidas de suscetibilidade AC e espectroscopia Mössbauer. Os momentos magnéticos obtidos da saturação e os momentos efetivos obtidos das curvas de suscetibilidade DC são apresentados. O estudo do comportamento do pico vidro de spin da suscetibilidade AC ao variar a frequência do campo alternado e aplicando um campo DC é também apresentado. Este comportamento de vidro de spin é analisado com os modelos existentes. Um diagrama de fases da temperatura em função da concentração de Fe, onde se discute as possíveis fases magnéticas que podem existir no sistema $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$, é também apresentado.

No capítulo 6 é apresentado o comportamento magnético para os hidretos pelas três técnicas mencionadas no parágrafo anterior. Estas propriedades são comparadas com as propriedades das ligas.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

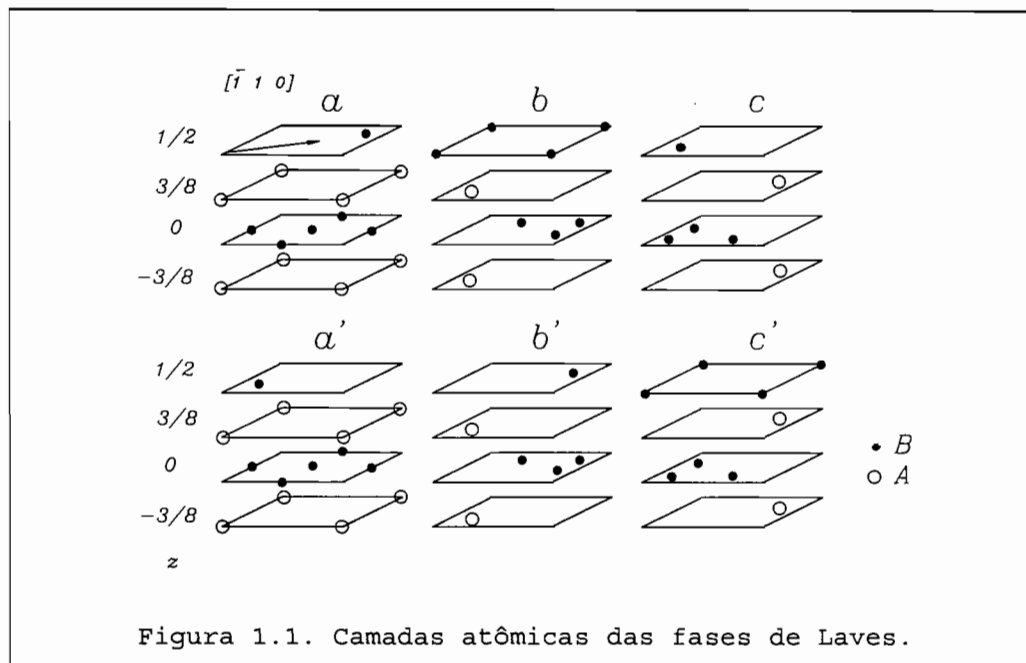
Neste capítulo, serão introduzidos alguns conceitos e propriedades magnéticas das fases de Laves, os quais serão muito úteis no tratamento e análise dos resultados experimentais.

1.1. ASPECTOS CRISTALOGRAFICOS DAS FASES DE LAVES

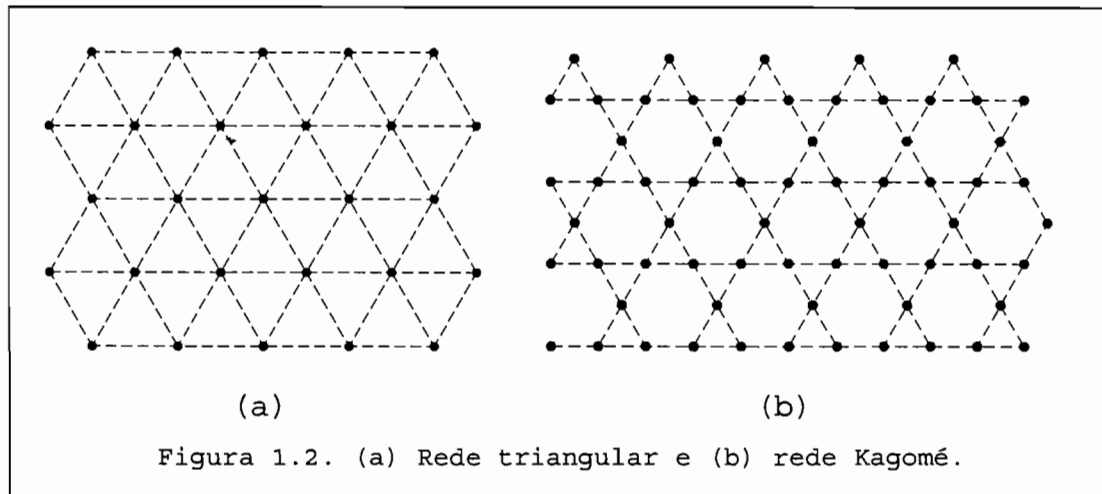
Muitos compostos, cuja fórmula unitária é AB_2 , possuem um dos três tipos de estrutura: (i) estrutura cúbica isomorfa ao composto $MgCu_2$, (C15 na notação "Strukturbericht"), com grupo espacial $Fd3m$; (ii) estrutura hexagonal isomorfa a $MgZn_2$ (C14) ou (iii) estrutura hexagonal isomorfa a $MgNi_2$ (C36)¹ com grupo espacial $P6_3/mmc$. Trabalhos iniciais nestas estruturas foram realizados por Laves e colaboradores (1936) [1]. Em reconhecimento a estes pioneiros é que este grupo de estruturas é chamado de *Fases de Laves*.

Estas fases de Laves podem ser classificadas segundo uma seqüência de empilhamento de camadas atômicas denominadas **a**, **a'**, **b**, **b'**, **c**, e **c'**, representadas na figura 1.1. Cada camada está composta por quatro redes planares com relação a um eixo vertical: uma rede de kagomé de átomos B em $z=0$, duas redes triangulares de átomos A em $z=\pm 3/8$ e uma rede triangular de átomos B em $z=1/2$. Estas camadas atômicas estão estritamente relacionadas. Isto é, se **a** e **a'** são deslocadas de $1/3$ ou $2/3$ da direção $[\bar{1}10]$, indicada na figura, serão obtidas **b** e **b'** ou **c** e **c'**, respectivamente.

¹ Esta estrutura será pouco comentada.



As redes triangular e de kagomé são representadas na figura 1.2.



Para obter a estrutura C15, a seqüência de camadas seria **abc** e para obter a estrutura C14 seria **ab'**. Defeitos no empilhamento de camadas atômicas produzirão seqüências de camadas atômicas diferentes [2,3,4]. Possíveis formas de empilhamento de camadas atômicas para formar as estruturas de Laves são indicadas por setas na figura 1.3.

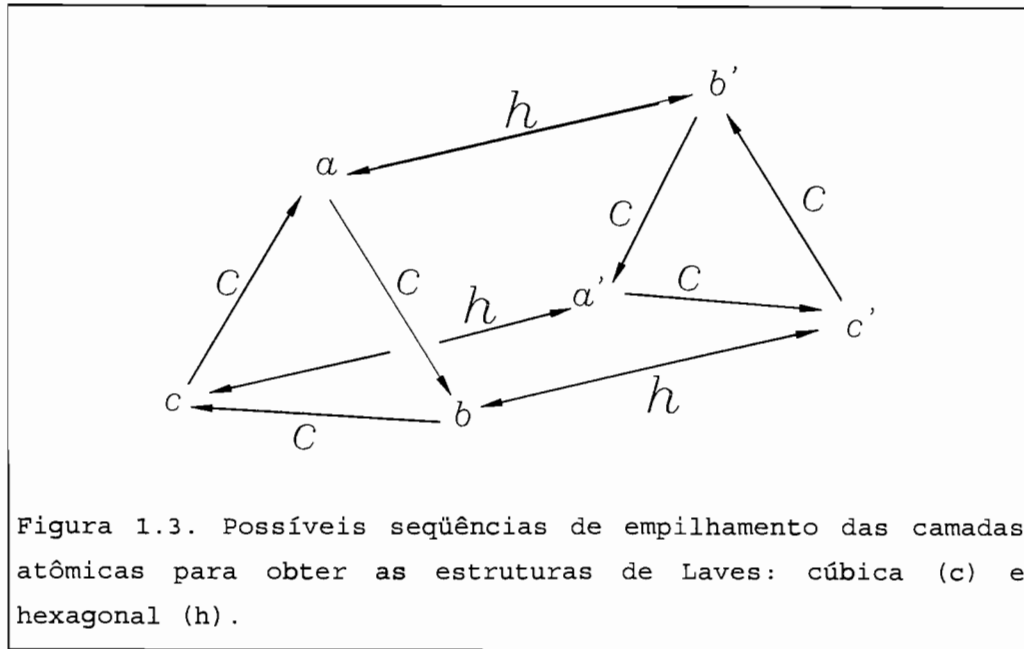


Figura 1.3. Possíveis seqüências de empilhamento das camadas atômicas para obter as estruturas de Laves: cúbica (c) e hexagonal (h).

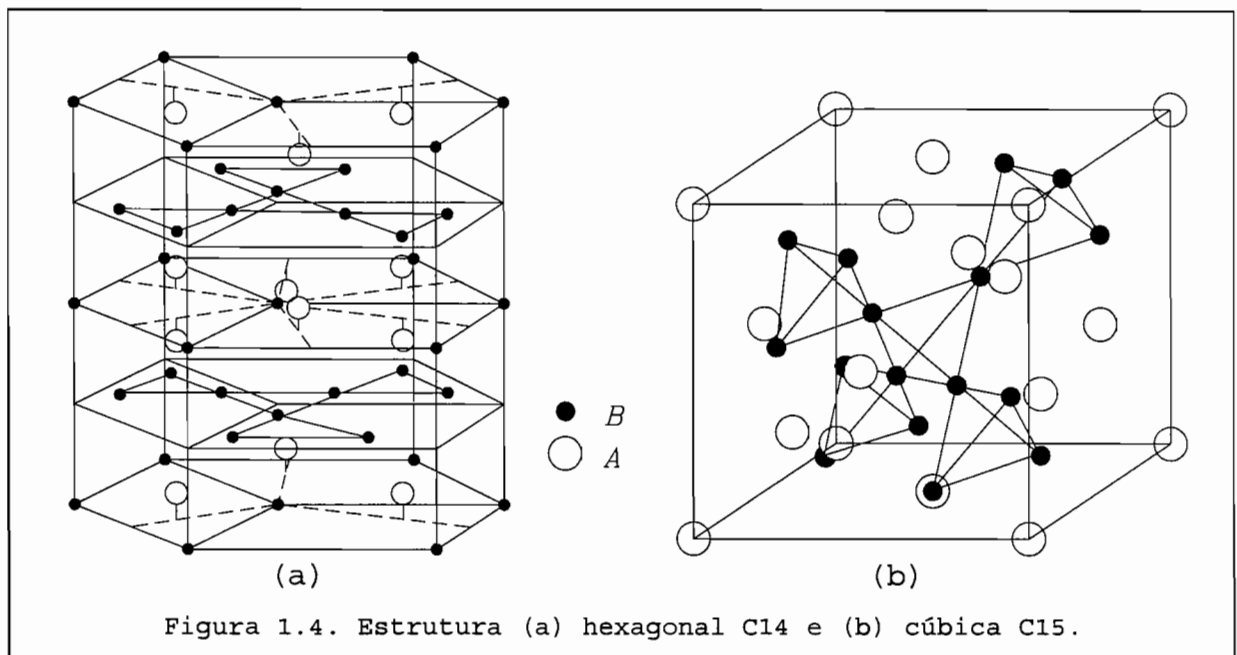


Figura 1.4. Estrutura (a) hexagonal C14 e (b) cúbica C15.

A estrutura cúbica C15 contém 24 átomos por célula unitária convencional, ou seja, 8 fórmulas unitárias. Já a estrutura hexagonal C14 contém 12 átomos por célula correspondente às 4 fórmulas unitárias, como mostrado na figura 1.4.

Posicionando-se imaginariamente no átomo A da estrutura C14, tem-se que os primeiros vizinhos são: 4 átomos A e 12 átomos B. Da mesma forma, o átomo B terá como primeiros vizinhos 6 átomos A e 6 átomos B. Esta mesma vizinhança é encontrada nas outras estruturas de Laves, diferenciando-se unicamente na disposição geométrica (simetria local) dos primeiros vizinhos com relação ao átomo em consideração. Os dados cristalográficos destas estruturas são apresentados na tabela 1.1.

Tabela 1.1. Dados cristalográficos das fases de Laves.

Tipo de Estrutura	Sistema Cristalino Grupo Espacial	Nomeação	Simetria do Sítio	Posição Atômica
MgCu ₂ - C15	fcc Fd3m	Mg: 8a	$\bar{4}3m$	$000; \frac{111}{444}$
		Cu: 16d	$\bar{3}m$	$\frac{555}{888}; \frac{577}{888}$ $\frac{757}{888}; \frac{775}{888}$
MgZn ₂ - C14	hexagonal P63/mmc	Mg: 4f	$3m$	$\frac{12}{33}z; \frac{21}{33}z$ $\frac{211}{332} + z; \frac{121}{332} - z$ $z = \frac{1}{16}$
		Zn(1): 2a	$\bar{3}m$	$000, 00\frac{1}{2}$
		Zn(2): 6h	mm	$x2x\frac{1}{4}; \bar{2}x\bar{x}\frac{1}{4}; x\bar{x}\frac{1}{4}$ $\bar{x}2\bar{x}\frac{3}{4}; 2xx\frac{3}{4}; x\bar{x}\frac{3}{4}$ $x = \frac{5}{6}$

Uma outra forma de enxergar estas estruturas de Laves é vendo as sub-redes A e B separadamente: na fase cúbica C15 os

átomos A se unem entre si formando uma estrutura do tipo do diamante e os átomos B estão arranjados formando tetraedros unidos pelos vértices. Na estrutura hexagonal C14. (diferente à C15 no empilhamento dos átomos), os átomos A se unem ao longo do eixo vertical e os átomos B formam tetraedros unidos tanto pelos vértices como pelas bases [5,6].

Na fase de Laves C15 as distâncias interatômicas dos primeiros vizinhos são três: d_{BB} , d_{AA} e d_{AB} . Para a fase C14 estas distâncias também são três, desde que os parâmetros de rede e posição atômica tenham valores ideais² [5,6].

Tabela 1.2. Distâncias interatômicas dos primeiros vizinhos na estrutura hexagonal C14.

Distância interatômica	Fórmula
d^2_{AA}	$\frac{1}{3}a^2 + 4z^2c^2$
d^2_{AA}	$\frac{1}{4}(1-4z)^2c^2$
$d^2_{BB} (2a-6h)$	$3(1-x)^2a^2 + \frac{1}{16}c^2$
$d^2_{BB} (6h-6h)$	$9(1-x)^2a^2$
$d^2_{BB} (6h-6h)$	$(2-3x)^2a^2$
$d^2_{AB} (2a-A)$	$\frac{1}{3}a^2 + z^2c^2$
$d^2_{AB} (6h-A)$	$(\frac{4}{3} - 4x + 3x^2)a^2 + (\frac{1}{4} + z)^2c^2$
$d^2_{AB} (6h-A)$	$(\frac{7}{3} - 5x + 3x^2)a^2 + (\frac{-1}{4} + z)^2c^2$

Na realidade, na estrutura C14, os parâmetros x , z e c/a têm valores diferentes dos valores ideais. Levando isto em

² $x=5/6$, $z=1/16$ e $c/a=(8/3)^{1/2}$.

consideração, teremos oito distâncias interatômicas na primeira vizinhança: duas distâncias d_{AA} , três distâncias d_{BB} (diferente da referência de Kanematsu [3], que menciona só duas), e três distâncias d_{AB} . Estas oito distâncias interatômicas se reduzem às três distâncias mencionadas anteriormente. Na tabela 1.2 são dadas as fórmulas destas distâncias interatômicas.

As fases de Laves podem ser formadas por átomos A do tipo metal de transição ou terra rara e o átomo B outro metal de transição (de tamanho menor). Nestes casos, os compostos recebem o nome de intermetálicos³. Se nos considerarmos os átomos como esferas rígidas que se tocam a razão entre o raio atômico de A (R_A) e o raio atômico de B (R_B) é, aproximadamente, 1.225. Na prática, esta razão varia desde 1.05 até 1.68 [1,6].

Substituindo o átomo A ou B por A' ou B' pode-se obter os chamados pseudobinários $(A_xA'_{1-x})B_2$ ou $A(B_xB'_{1-x})_2$. Variando a concentração x podemos ter uma transição cristalográfica de C14 a C15 ou vice-versa. Existe a possibilidade da coexistência das duas fases, devido às energias de formação destas estruturas serem muito próximas, sobretudo na região de transição [7-9].

O pseudobinário $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ pode ser obtido do composto $ZrFe_2$ ao substituir Fe por Cr. Nas concentrações com $x > 0.8$, estes compostos têm estrutura cúbica C15. Para concentrações $0.25 < x < 0.8$, a estrutura é do tipo hexagonal C14 [10]. Na região com $x < 0.25$ espera-se ter a estrutura C15. A estrutura do composto $ZrCr_2$ não é bem definida. Kanematsu e Fujita [10], indicam que a estrutura é C15. Northwood e Ivey [6], obtêm estrutura C14. Já Hirosawa e colaboradores [11], obtêm as duas fases: a fase C14 fazendo um tratamento térmico de,

³ Existem muitos outros intermetálicos que não são necessariamente fase de Laves.

aproximadamente, 900°C e a fase C15 com tratamento térmico acima de 1100°C.

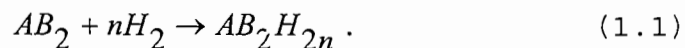
1.2. HIDRETOS DAS FASES DE LAVES

Compostos intermetálicos capazes de absorver grandes quantidades de hidrogênio foram motivo de estudos nas últimas décadas (60-80), principalmente pela possibilidade do uso como armazenadores de energia [12-22].

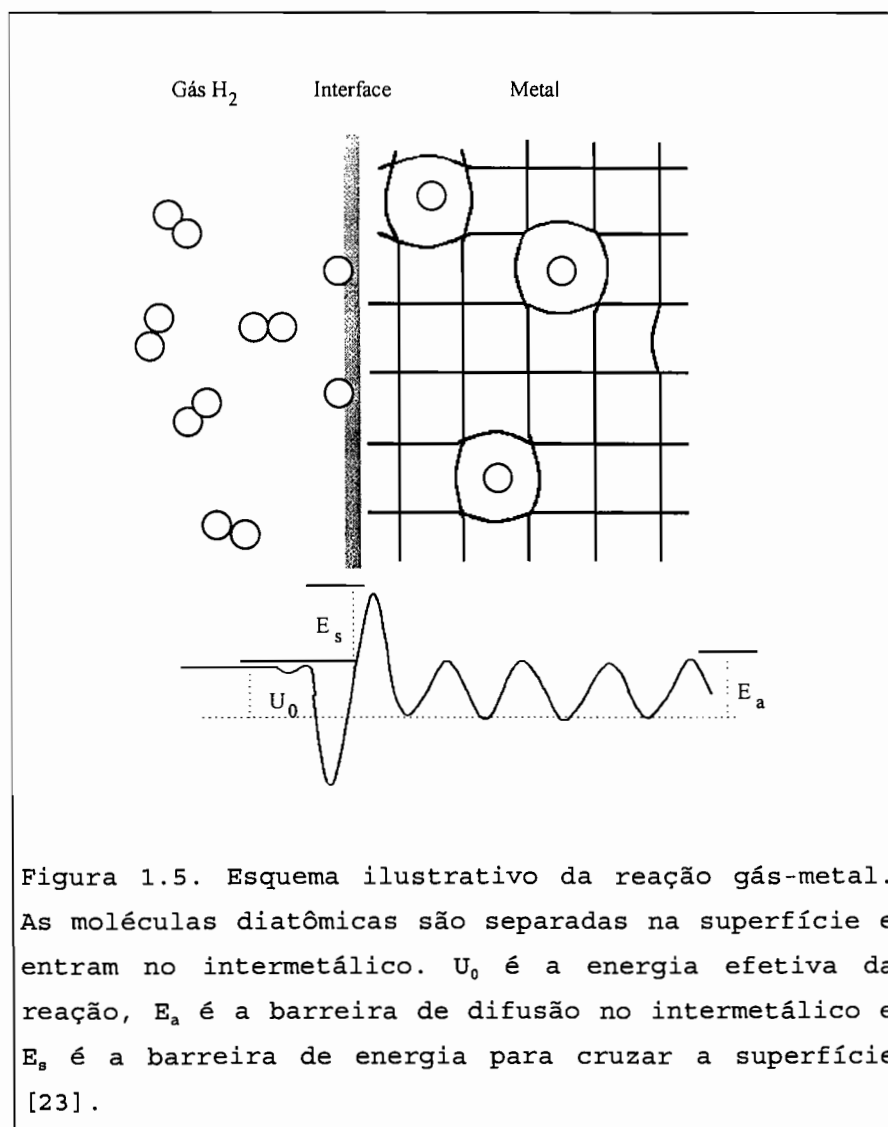
Com o interesse de procurar alternativas para os compostos tipo AB_5 , surgiram os compostos de fases de Laves AB_2 . Estes intermetálicos, sob certas condições, também podem absorver grandes quantidades de hidrogênio. O comportamento estrutural destes intermetálicos é variado. Existem compostos que, após absorver hidrogênio, mudam de estrutura e a estrutura é recuperada após liberar o hidrogênio. Estes compostos são chamados de metaestáveis. Outros compostos podem converter-se em amorfos depois absorver hidrogênio e alguns formam a estrutura de fase de Laves só após absorver hidrogênio perdendo a estrutura quando o hidrogênio é removido. Neste caso, o hidrogênio estabiliza a estrutura de fase de Laves contrário ao que acontece nos compostos metaestáveis. Compostos denominados estáveis mantêm a estrutura após absorver e liberar hidrogênio [14].

Cálculos de calores de formação usando a teoria de Miedema (Miedema e colaboradores [12]), têm sido utilizados juntamente com a regra de estabilidade invertida proposta por Van-Mal [13], para discutir a estabilidade dos hidretos. Esta estabilidade de hidretos de metais de transição também tem sido discutida, em termos da teoria de bandas eletrônicas por Switendick [17,25], que propõe a formação de uma banda de baixa energia metal-hidrogênio.

Fenomenologicamente, o processo de absorção pode ser representado pela reação gás-sólido:



Na reação, as moléculas diatômicas H_2 são dissociadas na superfície, entram no intermetálico vencendo a barreira de potencial E_s e difundem-se em um potencial periódico E_a , até posicionarem-se em um dos interstícios desocupados. Na figura 1.5, é mostrado esquematicamente o modelo gás-metal [23].



Este modelo é bastante simples, uma vez que as interações entre os átomos intersticiais não são consideradas. O equilíbrio do sistema é descrito por um diagrama de fase análogo ao diagrama de van der Waals. Na figura 1.6a, tem-se o diagrama de fases da pressão vs concentração de hidrogênio (n), onde a fase α é o metal com poucos hidrogênios (diluídos) e a fase β é o metal rico em hidrogênios intersticiais.

Existem três regiões bem definidas em uma determinada curva (isoterma). Na região inicial, de baixas pressões, é possível alojar hidrogênios aleatoriamente distribuídos em todo o volume do metal, formando-se unicamente a fase α . Após uma dada concentração de hidrogênio, geralmente muito baixa, os hidrogênios que ocuparam alguns interstícios produzem distorções na rede, de tal forma que origina-se um campo de deformações elásticas ("strain field"), considerado de longo alcance e atrativo [26]. Este campo manifesta-se como se a presença de um hidrogênio em um interstício atraísse outros hidrogênios para perto dele produzindo aglomerações da fase β , rica em hidrogênio. Na região intermediária, abaixo do patamar (plateau), existe uma coexistência das duas fases ($\alpha+\beta$). Em concentrações suficientemente grandes (após o patamar), os aglomerados tendem a unificar-se para produzir a fase única β .

A pressão do patamar está relacionada com a temperatura pela relação empírica:

$$\ln P_{eq} = -\Delta S + \frac{\Delta H}{T} \quad (1.2)$$

conhecida como relação de Van't Hoff [13,24]. ΔS e ΔH são as variações da entropia e do calor de formação do processo.

No diagrama de fase temperatura vs concentração à pressão constante (figura 1.6b), pode observar-se uma temperatura crítica (ponto máximo da curva), abaixo da qual as fases α e β coexistem em uma ampla região de concentrações. Acima dessa temperatura, há uma evolução contínua de absorção de hidrogênio.

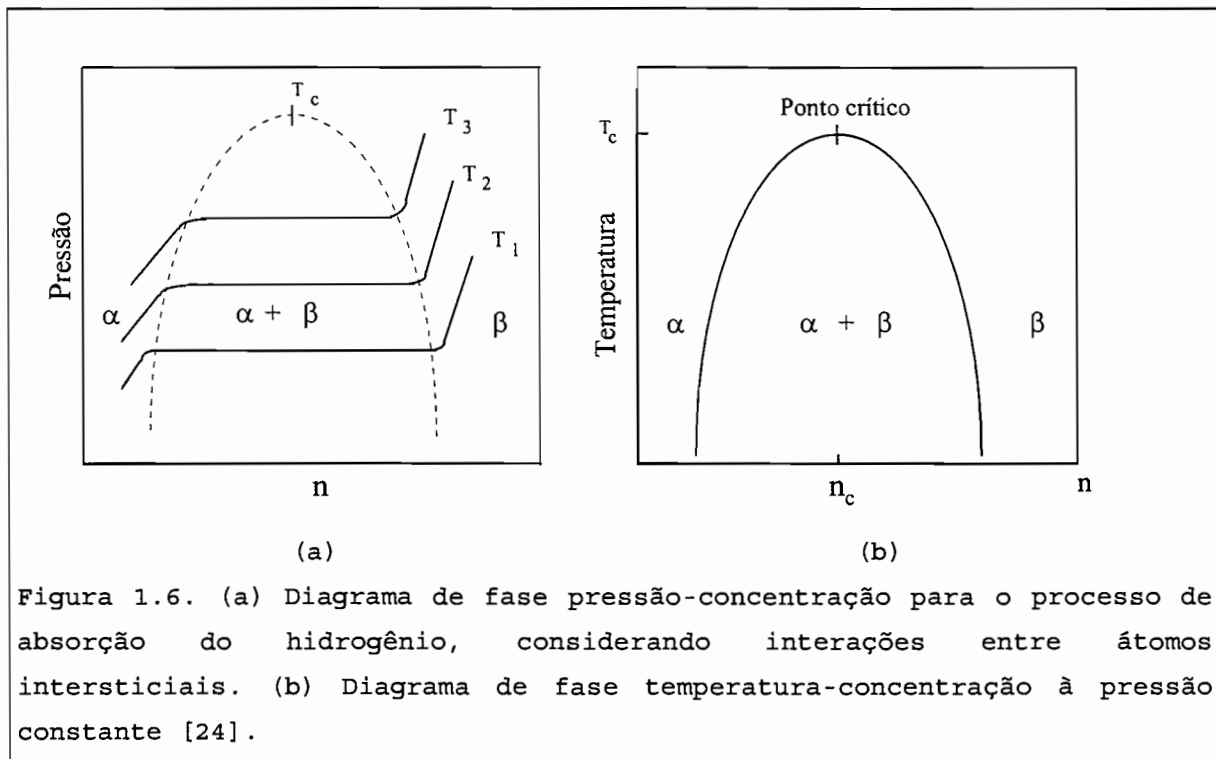


Figura 1.6. (a) Diagrama de fase pressão-concentração para o processo de absorção do hidrogênio, considerando interações entre átomos intersticiais. (b) Diagrama de fase temperatura-concentração à pressão constante [24].

Na prática, o patamar das isoterms não é bem definido. Isto é, as isoterms apresentam uma inclinação e a absorção de hidrogênio não é reversível, observando-se uma histerese [23].

Na estrutura C14, os átomos A estão rodeados por 4 átomos A e 12 B. Essa vizinhança pode ser representada pelo poliedro de Friauf [15,25]. Este poliedro está formado por 4 triângulos em cujos vértices encontram-se os átomos B e 4

hexágonos que estão posicionados no ponto médio da reta que une dois átomos A. A cada fórmula unitária correspondem 17 sítios intersticiais tetraédricos: 12 tipo A2B2, 4 tipo AB3 e 1 tipo B4. Na tabela 1.3, apresentam-se as características destes interstícios tetraédricos.

Tabela 1.3. Características cristalográficas dos 17 interstícios por fórmula unitária (f.u.) da fase de Laves C14.

Sítio	Coordenadas	Vizinhos	Faces compartilhadas do tetraédro	Número por f.u.
4e	0, 0, z	1B (2a)	3 (12k ₁)	1
	z=3/16	3B (6h)	1 (4e)	
4f	1/3, 2/3, z	A	3 (12k ₂)	1
	z=43/64	3B (6h)	1 (4f)	
12k ₁	x, 2x, z	A	1 (4e)	3
	x=1/8	1B (2a)	1 (6h ₁)	
	z=23/64	2B (6h)	2 (24l)	
6h ₁	x, 2x, 1/4	2A	2 (12k ₁)	1.5
	x=5/24	2B (6h)	2 (6h ₂)	
6h ₂	x=11/24	2A	2 (12k ₂)	1.5
		2B (6h)	2 (6h ₁)	
12k ₂	x=13/24	2A	1 (4f), 1 (6h ₂)	3
	z=1/8	2B (6h)	2 (24l)	
24l	x, 2x, z	1A	1 (12k ₂)	6
	x=1/24, 1/3, 9/16	1A	1 (12k ₁)	
	y=1/3	1B (2a)	1 (24l)	
	z=9/16	1B (6h)	1 (24l)	

Idealmente, a máxima quantidade de hidrogênio que entraria na estrutura é 17 H para ocupar os 17 interstícios

por fórmula unitária (f.u.). Na prática, tem-se conseguido colocar em torno de 4H/f. u. Para interpretar esta limitação, Shoemaker e colaboradores, baseados em propriedades eletrostáticas, propuseram a seguinte regra de exclusão: "Dois tetraedros com faces em comum não podem acomodar átomos de hidrogênio em seus centros" [15].

Nos compostos pseudobinários $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$, a capacidade de absorver hidrogênio depende da concentração do metal de transição 3d. O composto $ZrCr_2$ chega a absorver até 4H/f.u.. Ao substituir Cr por Fe esta capacidade decai até 0.15H/f.u. para o composto $ZrFe_2$ [13].

Cálculos de calores de formação nestes intermetálicos pseudobinários feitos por Shaltiel [14], mostram que os interstícios ocupados pelo hidrogênio são os do tipo AB3. Ivey e Northwood [10] sugerem qualitativamente que os interstícios predominantemente ocupados são os do tipo A2B2, seguidos pelos AB3. Esta mesma conclusão foi obtida por Canet e colaboradores [27] através de difração de neutrons em deuteretos.

A capacidade de absorver hidrogênio foi explicada por Jacob [20] propondo um modelo fenomenológico para estes pseudobinários. Neste modelo, considera-se que a transição cristalina C15 para C14 não altera visivelmente a absorção de hidrogênio.

1.3. O EFEITO MÖSSBAUER E INTERAÇÕES HIPERFINAS

O efeito Mössbauer é um fenômeno nuclear de fluorescência ressonante de energia. Isto é, um núcleo em estado excitado decai ao estado fundamental emitindo um fóton de energia $h\nu = E_0$. Outro núcleo idêntico, no estado fundamental, absorve esse fóton passando ao estado excitado.

Este processo de absorção e emissão de energia γ , pode ser considerado sem perda de energia pelo recuo dos núcleos, desde que estes encontrem-se imersos em uma matriz sólida.

As diferenças de energia entre o núcleo emissor e o absorvedor são compensadas modulando a energia dos fótons através do efeito Doppler [28,29]. Isto é, dando um movimento à fonte com velocidade (v) controlada. Essas diferenças de energia surgem dos deslocamentos e desdobramentos dos níveis nucleares produzidos pelas interações eletromagnéticas entre o núcleo e os elétrons que lhe são próximos. Estas interações são também chamadas de interações hiperfinas e serão descritas a seguir:

a) Deslocamento Isomérico (IS): A interação eletrostática da carga nuclear com a carga dos elétrons externos produz um deslocamento do nível de energia nuclear. Este deslocamento é diferente no núcleo emissor e no núcleo absorvedor. Esta diferença de energia do absorvedor com relação ao emissor é expressa por:

$$\delta E = \frac{Ze^2}{10\epsilon_0} (R_e^2 - R_g^2) \left[|\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_s^2 \right] \quad (1.3)$$

onde R_e e R_g são os raios nucleares dos estados excitado e fundamental e $|\psi(0)|_{a,s}^2$ são funções de onda eletrônicas do absorvedor e do emissor (fonte) na posição do núcleo. A

ressonância de energia ocorrerá para uma velocidade $\delta v = c \left(\frac{\delta E}{E_0} \right)$

que é o deslocamento isomérico da linha Mössbauer. Existe outro deslocamento que soma-se naturalmente ao primeiro, que

é o deslocamento Doppler de segunda ordem, dado por $\delta v = \frac{\overline{u^2}}{2c}$,

onde $\overline{u^2}$ é a velocidade quadrática média associada ao movimento vibracional do núcleo no cristal, geralmente considerado desprezível se o absorvedor e a fonte estiverem à mesma temperatura.

b) Desdobramento Quadrupolar (DQ): No caso do ^{57}Fe , a interação eletrostática do momento quadrupolar do núcleo (Q) com o gradiente do campo elétrico (eq) criado pelos elétrons, produz um desdobramento do nível nuclear com spin $I=3/2$ em dois subníveis, cujas energias são dadas por:

$$E_Q = \pm \frac{e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (1.4)$$

onde $eq = V_{zz}$ e $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ é o parâmetro de assimetria. O nível fundamental (spin $I=1/2$) não sofre desdobramento.

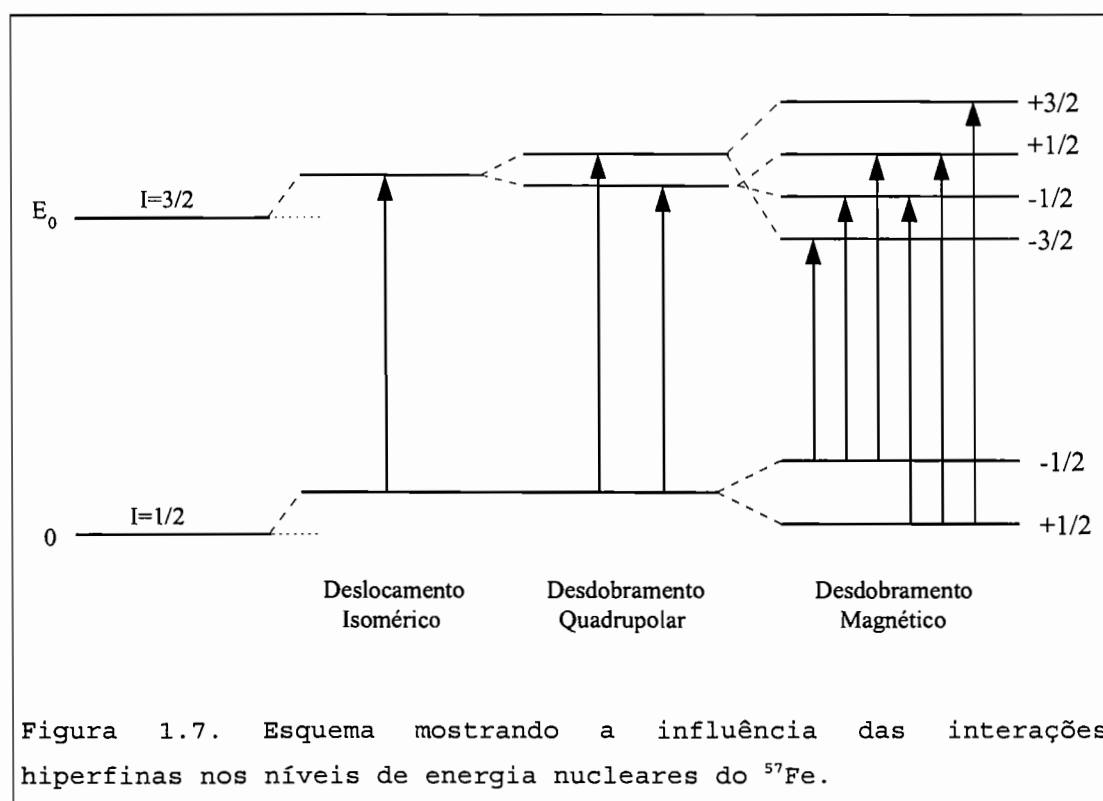
Com isto, tem-se a possibilidade de duas linhas de ressonância para as velocidades: $v_{1,2} = \frac{c}{E_0} (\delta \mp E_Q)$, onde δ , c e E_0 são o deslocamento isomérico, velocidade da luz e a energia do primeiro nível excitado do núcleo do ^{57}Fe , respectivamente.

Este desdobramento quadrupolar tem duas contribuições: uma devido ao gradiente de campo elétrico criado pelos próprios elétrons do átomo Mössbauer e uma devido ao gradiente de campo elétrico criado pelos átomos vizinhos a este átomo.

c) Desdobramento Magnético (DM): A interação do momento magnético do núcleo com um campo magnético (B), produz o desdobramento dos níveis nucleares (desdobramento Zeeman nuclear). No caso de ^{57}Fe , o nível excitado nuclear é

desdobrado em quatro níveis, enquanto que o estado fundamental em dois níveis. Desta forma, respeitando as regras de seleção, é possível ter seis linhas de ressonância.

O campo magnético que é gerado pelos elétrons próximos ao núcleo é chamado de campo magnético hiperfino (B_{hf}). Este campo tem três principais contribuições [28,29], das quais, a mais importante, é a contribuição chamada de contacto de Fermi. Este termo é formado pela polarização dos elétrons "s" (interação de troca), produzida pela camada incompleta com spin resultante (momento magnético atômico diferente de zero).



Em materiais magnéticos, existe a possibilidade de ocorrer simultaneamente um campo magnético e um gradiente de campo elétrico. No caso em que a interação quadrupolar puder ser tratada como perturbação da interação magnética, as posições das linhas de ressonância serão assimétricas.

Na figura 1.7, são esquematizados os desdobramentos dos níveis nucleares e as possíveis transições que dão origem às linhas de ressonância Mössbauer.

1.4. COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DAS FASES DE LAVES

O comportamento magnético nos intermetálicos de fases de Laves representados pela fórmula $A(\text{Fe},\text{M})_2$, onde $A=\text{Y}$, Zr e $\text{M}=\text{Fe}$, Co , Ni , Al , Mn , Cr e V [30-40] é bastante variado.

O paramagnetismo de Pauli, observado no sistema ZrCr_2 , é reforçado pela substituição de Cr por Ni ou Co , e sofre uma transição de fase para o ferromagnetismo se o Cr for substituído pelo Fe em altas concentrações [10,41].

O sistema $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Mn})_2$ passa de ferromagnético para paramagnético ao substituir Fe por Mn [30]. Este mesmo comportamento tem sido observado no sistema $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Al})_2$ e no sistema $\text{Y}(\text{Fe},\text{Ni})_2$ [33].

Em concentrações intermediárias o sistema $\text{Y}(\text{Fe},\text{Al})_2$ tem um comportamento antiferromagnético ou de vidro de spin em baixas temperaturas [33,37,38,43]. Este comportamento foi determinado por medidas de espectroscopia Mössbauer e suscetibilidade DC e AC.

No sistema $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Co})_2$, em concentrações intermediárias, tem-se observado aglomerados magnéticos finitos formados pela distribuição aleatória dos átomos Fe e Co na rede, dando um comportamento de vidro de spin [34-36,43]. Estes aglomerados coexistem com aglomerados magnéticos infinitos que seriam formados devido à presença de átomos 3d nos sítios do Zr (átomos antiestrutura, AS [34,36]). As propriedades magnéticas do sistema podem ser drasticamente modificadas por um tratamento térmico nas amostras [34,43], uma vez que este tratamento devolve os átomos AS aos sítios 3d.

O momento magnético do átomo de Fe no composto $ZrFe_2$ é $1,6\mu_B$ com uma temperatura de Curie $T_c=630K$ [34,35]. Este momento magnético é afetado pela configuração e pela simetria local dos primeiros vizinhos no pseudobinário $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$, sendo reduzido fortemente com o aumento de Cr substituindo o Fe. Baseado em uma distribuição binomial dos primeiros vizinhos de um átomo de Fe, Kanematsu e Fujita [10,30] tentaram interpretar essa diminuição do momento magnético nos compostos $Zr(Fe_xM_{1-x})_2$, $M=Cr, V, Co$ e Mn .

Os compostos $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$, à temperatura ambiente, são ferromagnéticos para $x>0,85$. Em concentrações maiores de Cr ($x < 0,85$), também à temperatura ambiente, passam a ser ferromagnéticos fracos ou paramagnéticos em temperaturas relativamente altas [10]. Esta transição magnética é acompanhada de uma mudança na estrutura cristalina de C15 para C14. Por outro lado, Wallace e colaboradores [42] indicam que o intermetálico $ZrFeCr$, em temperaturas baixas, tem um comportamento de vidro de spin ou metamagnetismo e um comportamento Curie-Weiss para altas temperaturas.

A absorção de hidrogênio destes compostos não modifica a estrutura cristalina, embora expanda as dimensões da célula unitária como consequência do alojamento dos hidrogênios nos sítios intersticiais da rede [14,19]. As propriedades magnéticas dos pseudobinários são modificadas notavelmente com a absorção de hidrogênio [41,43-49].

Nos sistemas $Zr(Fe,Mn)_2$ e $Y(Fe,Mn)_2$ a hidrogenação incrementa o momento magnético [6,19]. A temperatura de Curie no primeiro sistema é aumentada, enquanto que, no segundo, é diminuída em altas concentrações de Fe. Já no sistema $Zr(Fe,Al)_2$, a introdução do hidrogênio produz uma queda do ferromagnetismo. O paramagnetismo de Pauli do sistema $ZrCr_2$ e do $ZrCo_2$ é reforçado com a presença do hidrogênio na estrutura [41,47]. No sistema $Zr(Fe,V)_2$, no extremo rico em

Fe, o ferromagnetismo é intensificado com a absorção de hidrogênio, enquanto que, no extremo rico em V, a supercondutividade desaparece.

No sistema $Zr(Fe,Cr)_2$, segundo Jacob e colaboradores [41] os momentos magnéticos e as temperaturas de Curie crescem ao introduzir hidrogênio. Wallace e colaboradores [42] indicaram que o composto $ZrFeCr$ passa de vidro de spin para ferromagnético em baixas temperaturas, retendo um comportamento Curie-Weiss em altas temperaturas.

1.5. VIDROS DE SPIN

Dentro dos diferentes tipos de ordem magnética que os sistemas magnéticos apresentam, como: ferromagnetismo (F), antiferromagnetismo (AF), paramagnetismo (P), etc. [61], existe a ordem magnética de vidros de spin (spin-glass, SG) [62,63-66], geralmente observada em baixas temperaturas.

Inicialmente, a ordem de vidros de spin foi observada em ligas binárias formadas pela união de metal nobre com metal de transição (MN-MT), como $AuFe$, $AuMn$, $CuMn$, $AgMn$, etc. [50-60], que são usualmente referidos como vidros de spin canônicos.

Características de vidros de spin têm sido observadas em amorfos aluminossilicatos [67,68]. Os sistemas $Eu_xSr_{1-x}S$, com $x=0.4$ [69], Sc-terra rara [70], $CdCr_{2x0.85}In_{2x0.15}S_4$ [72,73], $(La,Gd)Al_2$ [74,75], Mn_7Sn_4 [71], etc., mostram também comportamento vidro de spin. Unem-se a eles os intermetálicos de fases de Laves: $Y(Fe,Al)_2$, [33,40], $Zr(Fe,Co)_2$ [35,38], $ZrFeCr$ [42]. As características magnéticas de sistemas de nanopartículas têm sido relacionadas com o comportamento de vidro de spin, desde que exista uma interação entre as partículas pequenas [76-82].

Todos os sistemas com comportamento vidro de spin podem ser identificados pelas seguintes características [62,63,65,83]:

i) a curva de suscetibilidade AC, em baixo campo e baixa frequência, apresenta um pico agudo em uma temperatura T_p . Este pico é arredondado ao aplicar um campo magnético pequeno;

ii) nenhuma anomalia (pico agudo em torno de T_p) é observada no calor específico;

iii) em temperaturas acima do pico, a curva de suscetibilidade começa a desviar-se da lei de Curie-Weiss válida para $T \gg T_p$;

iv) abaixo de T_p , a resposta magnética depende da história prévia. Isto é, a suscetibilidade de uma amostra esfriada com campo é maior que aquela esfriada a campo nulo;

v) abaixo de T_p , são observados efeitos de histerese e remanência magnética que decai lentamente com o tempo;

vi) abaixo de T_p , é observado desdobramento magnético hiperfino em medidas por espectroscopia Mössbauer;

vii) abaixo de T_p , é observada a ausência de ordem magnética de longo alcance por medidas de espalhamento de neutrons.

A interpretação das características de vidros de spin mencionadas anteriormente, tem sido abordada por dois modelos: o modelo de transição de fase no sentido termodinâmico e o modelo de bloqueio superparamagnético, os quais serão descritos a seguir.

O modelo de transição de fase admite que a passagem ao estado vidro de spin é considerado uma transição de fase termodinâmica. Este modelo foi inicialmente proposto por Edwards e Anderson (EA) [63,84]. Neste modelo, o parâmetro de

ordem que caracteriza o estado dinâmico, é dado pela expressão:

$$q_{EA}(t) = \overline{\langle \bar{S}_i(t) \bar{S}_i(0) \rangle} \quad (1.5)$$

onde $\langle \dots \rangle$ representa a média termodinâmica e a barra superior é a média da população de spins S . A expressão $q_{EA}(t)$ é uma medida da autocorrelação de cada spin [63,84].

Usando a teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau para transição de fase, no caso de vidros de spin Ising [63], tem-se encontrado os parâmetros de ordem M (magnetização) e q_{EA} para as fases paramagnética (P), vidro de spin (SG) e ferromagnética (F):

$$\begin{aligned} M = 0 & \quad q_{EA} = 0 & (P) \\ M = 0 & \text{ e } q_{EA} \neq 0 & (SG) \\ M \neq 0 & \quad q_{EA} \neq 0 & (F) \end{aligned}$$

Intuitivamente, a diferença dos três tipos de ordem orientacional P, SG e F pode ser visualizada do seguinte modo ("experimento gedanken" [63]): supondo que fosse possível tomar fotografias instantâneas da configuração de spins em cada tipo de ordem em sucessivos intervalos de tempo. Se avaliarmos as fotografias para só um instante de tempo, não poderia distinguir-se entre as fases P e SG, devido à orientação ao acaso dos spins nestas duas fases. Por outro lado, se uma seqüência de fotografias nos sucessivos intervalos de tempo for avaliada, poderia distinguir-se facilmente a fase SG da P. As sucessivas fotografias de SG seriam idênticas entre si (na realidade, existirão flutuações térmicas ainda em $T \rightarrow 0$), ou seja, cada spin retém a sua orientação por longos períodos de tempo. Por outro lado, na

fase P não só a orientação relativa entre os spins, mas também a orientação de um mesmo spin em sucessivos intervalos de tempo é ao acaso.

Este modelo de transição de fases nas suas diferentes variantes tem sido aplicado em medidas experimentais para avaliar os expoentes críticos que caracterizam o estado termodinâmico SG [69,70,85,86], e as linhas críticas de transição e coexistência de fases magnéticas [72,87,88].

O modelo de bloqueio superparamagnético foi proposto por Tholence e Tournier [63,65] e Wohlfarth [89,90], onde o estado vidro de spin é similar ao fenômeno de bloqueio ou congelamento de partículas de um único domínio magnético (superparamagnetismo de Néel). Em altas temperaturas, estas partículas comportam-se paramagneticamente, onde cada uma possui um grande número de átomos magnéticos correlacionados, ganhando o nome de super-paramagneto. Cada partícula tem seu próprio tempo de relaxação, dado pela lei de Arrhenius, porém, em um sistema real, existe uma distribuição destes tempos. O congelamento ocorre quando ao esfriar-se a amostra, é atingida uma temperatura de bloqueio (T_b), onde as partículas mono-domínio individual não podem vencer a barreira de energia (E_b), governada pela anisotropia e a interação com o campo aplicado. A anisotropia pode ter origem em um acoplamento dipolar [52], em efeitos de superfície [63,90], de forma [63], etc. A distribuição de tempos de relaxação conduz a uma lenta relaxação da magnetização [51,91-93] e a histerese [53].

As interações entre partículas que afetam o comportamento superparamagnético podem ser avaliadas, neste modelo, por uma temperatura efetiva, usando a lei de Vogel-Fulcher proposta por Shtrikman e Wohlfarth [94].

Experimentalmente, existe um critério para abordar o problema, baseado no tempo de medida. Para cada tipo de experiência, há um tempo característico de medida τ_m , tal que, se o tempo de relaxação τ do sistema a ser medido for menor que τ_m , o sistema aparentará estar em equilíbrio termodinâmico. Se, ao contrário, $\tau > \tau_m$, o sistema estará fora de equilíbrio ou congelado. Portanto, a temperatura T_p , seria aquela em que as partículas começariam a bloquear-se, ou seja, em que $\tau \approx \tau_m$. Por conseguinte, a temperatura do pico deveria depender da frequência de medida ($1/\tau_m$), sendo mais alta para frequências maiores.

Outros aspectos do modelo superparamagnético serão apresentados e discutidos junto aos resultados experimentais.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, serão descritas as técnicas utilizadas para preparar as amostras, caracterizá-las e medir as suas propriedades magnéticas e hiperfinas.

2.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os elementos metálicos iniciais usados para a preparação das amostras de $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$, tiveram as seguintes purezas:

<u>elemento</u>	<u>% de pureza</u>
Zr	99.95 (m3N5)
Fe	99.98 (m3N8)
Cr	99.997

As massas dos elementos iniciais, em forma de lingotes, foram pesadas cuidadosamente para obter 3g de amostra.

Para fundir a amostra no forno de arco, os lingotes foram colocados no interior do forno sobre um cadinho de cobre. A refrigeração do forno foi feita com um fluxo constante de água. Após selada a câmara de fusão do forno, foi feito vácuo com uma bomba mecânica e injetado gás argônio. Esta operação foi repetida por várias vezes para garantir um bom vácuo no interior da câmara. Em seguida, é colocado 0.1 MPa (1 atm) de pressão de argônio. A amostra foi fundida por várias vezes para garantir a homogeneidade.

A perda em massa, após a fusão, foi menor que 0.3% para todas as amostras produzidas.

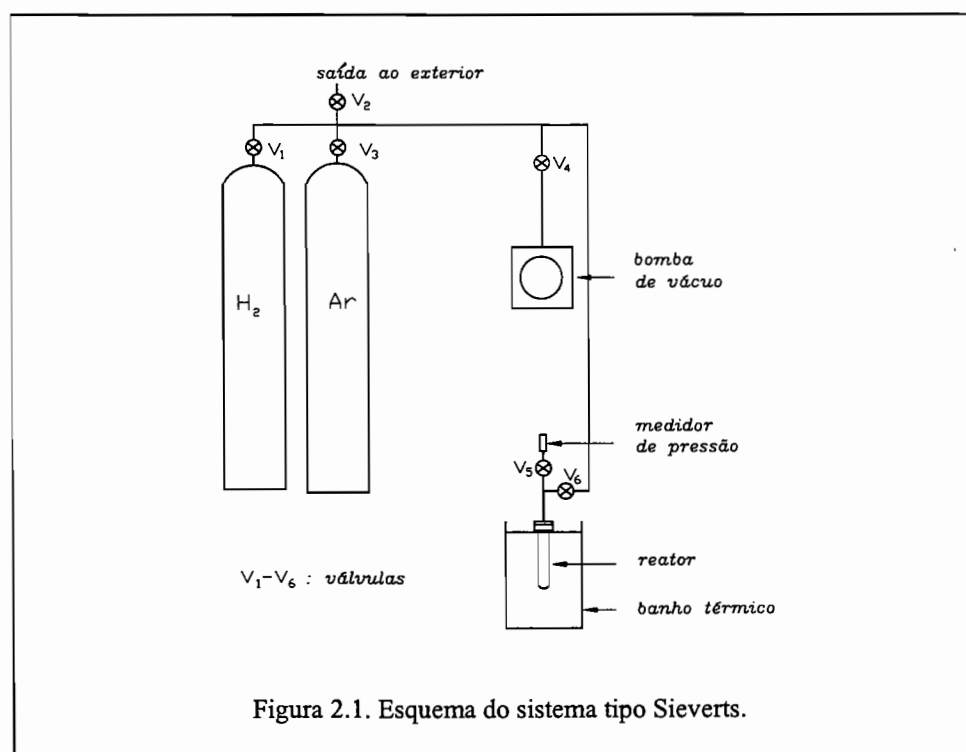
A composição nominal destas amostras (chamadas de ligas) são indicadas na tabela 2.1.

Não foi realizado nenhum tratamento térmico após a fusão.

Tabela 2.1. Composição nominal dos dois conjuntos de amostras.

x	Composição	
	Liga	Hidreto
0.3	$ZrFe_{0.6}Cr_{1.4}$	$ZrFe_{0.6}Cr_{1.4}H_{3.6}$
0.4	$ZrFe_{0.8}Cr_{1.2}$	$ZrFe_{0.8}Cr_{1.2}H_{3.7}$
0.5	$ZrFe_{1.0}Cr_{1.0}$	$ZrFe_{1.0}Cr_{1.0}H_{3.3}$
0.6	$ZrFe_{1.2}Cr_{0.8}$	$ZrFe_{1.2}Cr_{0.8}H_{3.0}$
0.7	$ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$	$ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}H_{2.5}$

Para a obtenção das amostras hidrogenadas (hidretos) contou-se com a orientação e ajuda do Dr. José Mestnik Filho do IPEN. O sistema de hidrogenação usado foi tipo Sieverts construído no IPEN (figura 2.1) [22,25].



Cada amostra pulverizada foi pesada e colocada em um tubo de quartzo. A amostra (tubo e amostra) foi, então, colocada no reator¹ do sistema (outro tubo de quartzo maior). Após selado e feito um pré-vácuo no reator com uma bomba mecânica, este foi colocado em um forno de resistência a 800 °C. O aquecimento da amostra foi feito para preparar a superfície dos grãos para a absorção de hidrogênio. Após feito vácuo de, aproximadamente, 10^{-4} Pa (10^{-6} mbar), com uma difusora, foi colocado hidrogênio a 0.1MPa de pressão. Uma hora depois, e sempre mantendo constante a pressão de hidrogênio, a amostra foi esfriada lentamente, primeiro à temperatura ambiente e depois à temperatura do nitrogênio líquido, onde permaneceu até absorver a máxima quantidade de hidrogênio. Nestas condições, foi feito vácuo para retirar o hidrogênio gasoso que permanece no reator. Colocou-se ar com 0.04 MPa de pressão por meia hora. Esta operação foi realizada para selar (oxidar) a superfície dos grãos e evitar que o hidrogênio alojado nos interstícios cristalinos saísse. Após esse tempo, a amostra foi aquecida até a temperatura ambiente e retirada do reator para ser pesada. Pela diferença das massas das ligas e dos hidretos foi obtida a quantidade de hidrogênio absorvida pela amostra. A composição dos hidretos é também apresentada na tabela 2.1.

2.2. DESCRIÇÃO DOS APARELHOS UTILIZADOS

2.2.1. Difratorômetro de Raios-X

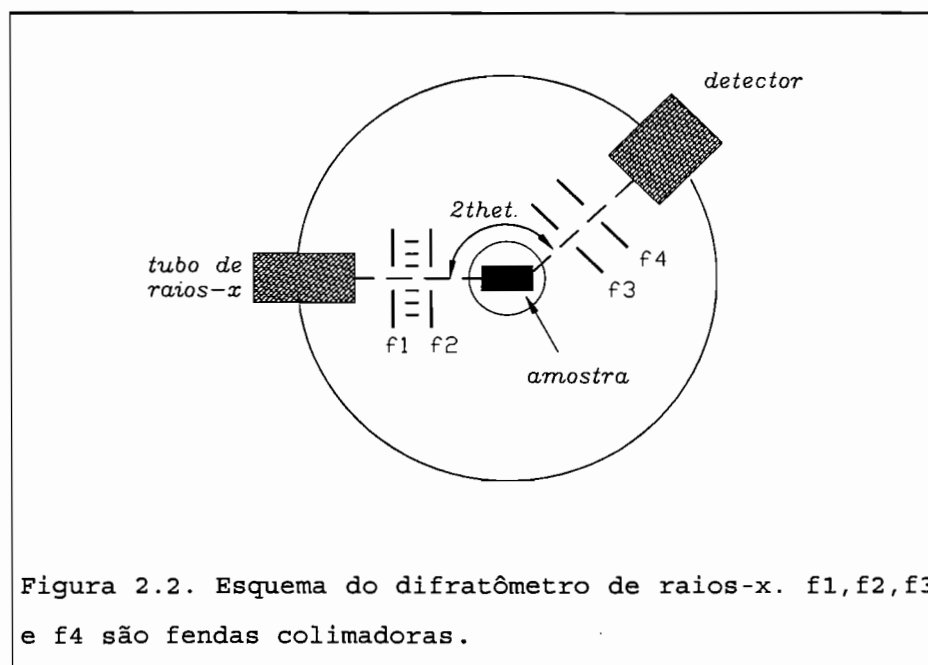
Após a preparação das amostras foi feita a caracterização por raios-x. Esta técnica de caracterização é usada amplamente nos diversos campos de pesquisa científica e tecnológica. Neste trabalho, a técnica foi usada para

¹ Dispositivo que sustenta a amostra para hidrogená-la.

identificar o tipo de estrutura cristalina, obter os parâmetros de rede e outras informações, como será descrito no capítulo de caracterização das amostras.

Quando um feixe de raios-x, de comprimento de onda (λ) comparável ao parâmetro de rede (aproximadamente 1 Å), incide na superfície de um cristal, ele é difratado em direções bem definidas.

O método de difração de raios-x usado foi o método do pó. Neste método, um feixe de raios-x bem fino e monocromático atinge a amostra, em forma de pó, onde os planos interatômicos dos pequenos cristais, distribuídos aleatoriamente, difratam estes raios-x satisfazendo a relação entre comprimento de onda, distância interplanar e ângulo de difração, chamada lei de Bragg [96]. Os feixes difratados são interceptados por um detector móvel que gira em torno da amostra. Este detector pode ser controlado externamente, varrendo uma faixa angular pré-definida com um determinado passo. O esquema da montagem experimental é apresentado na figura 2.2.



As medidas foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do IFUSP² e no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP³.

A amostra em pó, foi distribuída uniformemente na superfície do porta-amostra e mantida fixa por um adesivo adequado. Os difratômetros utilizados foram: Rigaku (IFUSP) e Philips, modelo PW1710, (LCT), ambos com filtro monocromador de níquel, o qual deixa passar radiações $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ do anodo de cobre, cujos comprimentos de onda foram 1.54060 e 1.54439 Å, respectivamente. A razão entre as intensidades destas linhas é de $\alpha_2/\alpha_1=0.5$. A varredura foi feita com ângulos de $2\theta_{\min}=20^\circ$ a $2\theta_{\max}=90^\circ$ e passo angular $\Delta 2\theta=0.05^\circ$.

Os difratogramas obtidos foram ajustados pelo método de Rietveld, programa DBWS, usando mínimos quadrados. Este ajuste consiste em um refinamento de parâmetros estruturais iniciais proporcionados ao programa para cada fase (grupo espacial, parâmetros de rede, posições atômicas, população de cada sítio cristalino, etc. [97]).

2.2.2. Magnetômetro de Amostra Vibrante

As medidas de magnetização em função do campo magnético foram realizadas no Laboratório de Materiais Magnéticos da USP.

Amostras em pó, com massas em torno de 100 mg, ocupando o volume interno de um porta-amostra cilíndrico, feito de lucite, de altura 0.4 cm e diâmetro 0.2 cm, aproximadamente, foram medidas com um magnetômetro de amostra vibrante VSM (Vibrating Sample Magnetometer) do EG&G Princeton Applied Research, modelo 4500.

² Medidas realizadas por Sandro Mendes Sini.

³ Medidas realizadas por Gabriela Campos Fronzalia.

No aparelho, a amostra fica presa à extremidade de uma barra de quartzo que vibra longitudinalmente por ação de um transdutor eletromecânico controlado pelo VSM, que fornece o movimento periódico em uma frequência típica de 83 Hz e amplitude de aproximadamente 1 mm.

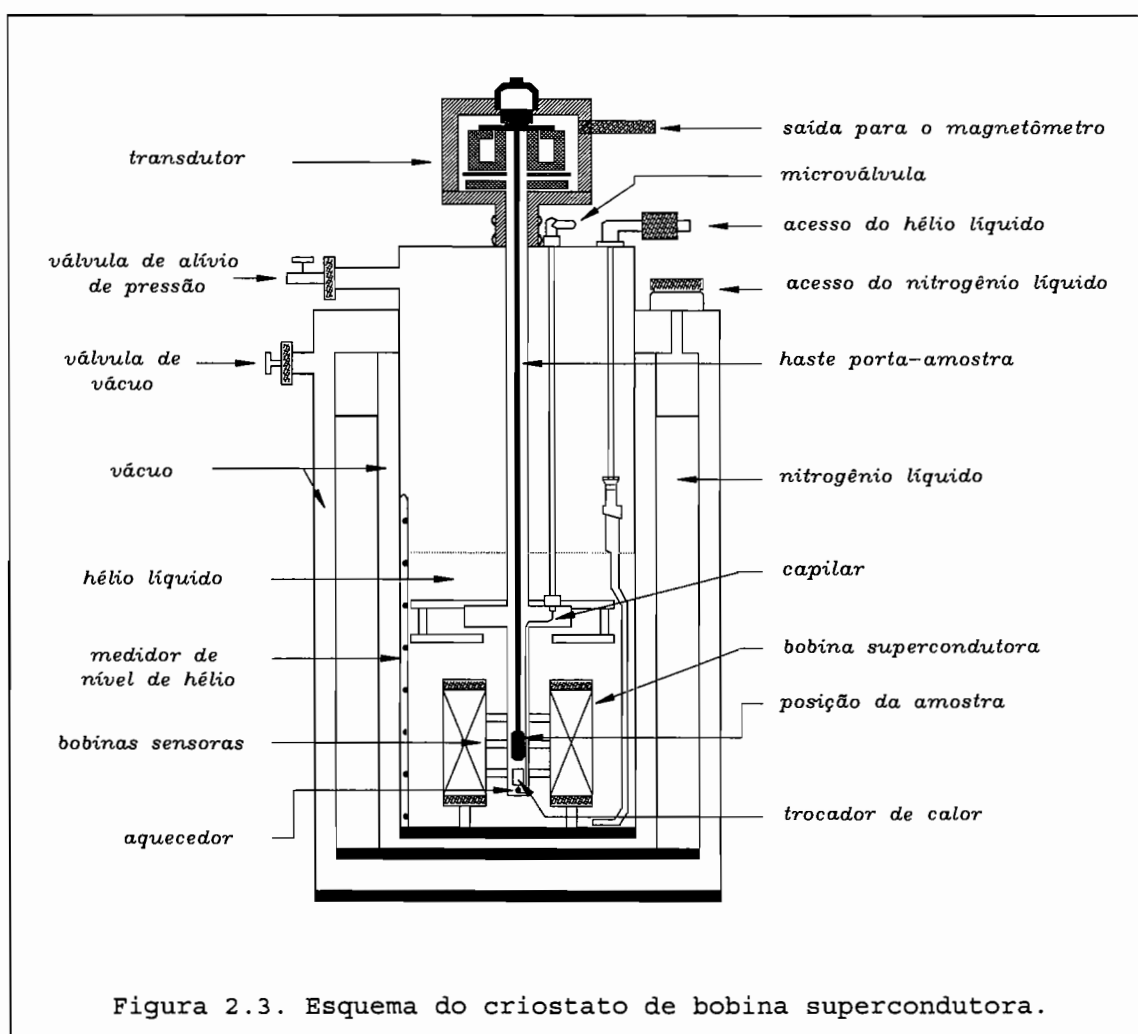
Uma bobina supercondutora, imersa no reservatório de hélio líquido, gera um campo magnético uniforme que origina um fluxo magnético devido ao movimento da amostra neste campo. Este fluxo, por sua vez, induz uma tensão alternada nas bobinas sensoras (pick-up's) situadas nas proximidades da amostra magnetizada. A tensão é integrada e lida por um voltímetro. O sinal resultante é proporcional ao momento magnético da amostra.

O aparelho é calibrado com uma amostra de níquel, cujo momento magnético é conhecido. O sinal medido é a magnetização específica (σ) em emu/g (⁴) e a sensibilidade do VSM é 10^{-3} a 10^3 emu. A leitura dos dados experimentais é feita pelo programa de aquisição Supermag 10.0, desenvolvido no laboratório, que recebe a informação de uma placa IEEE-488(GPIB), instalada em um computador.

O campo magnético uniforme é gerado pela bobina supercondutora de Nb-Ti posicionada no criostato, como mostrado na figura 2.3. O conjunto criostato-bobina é da Janis Research Company, modelo 4500/150A. Esta bobina supercondutora pode receber correntes de até 60 A, gerando campos da ordem de 9 T (90 kOe), sendo o controle externo feito pelo conjunto eletrônico CDS, modelo 53BIAC, encarregado de mandar a informação ao programa de aquisição de dados.

As medidas de magnetização podem ser feitas na faixa de temperatura de 4.2 até 300 K. Para isto, a amostra que encontra-se na câmara da amostra, recebe um fluxo de hélio

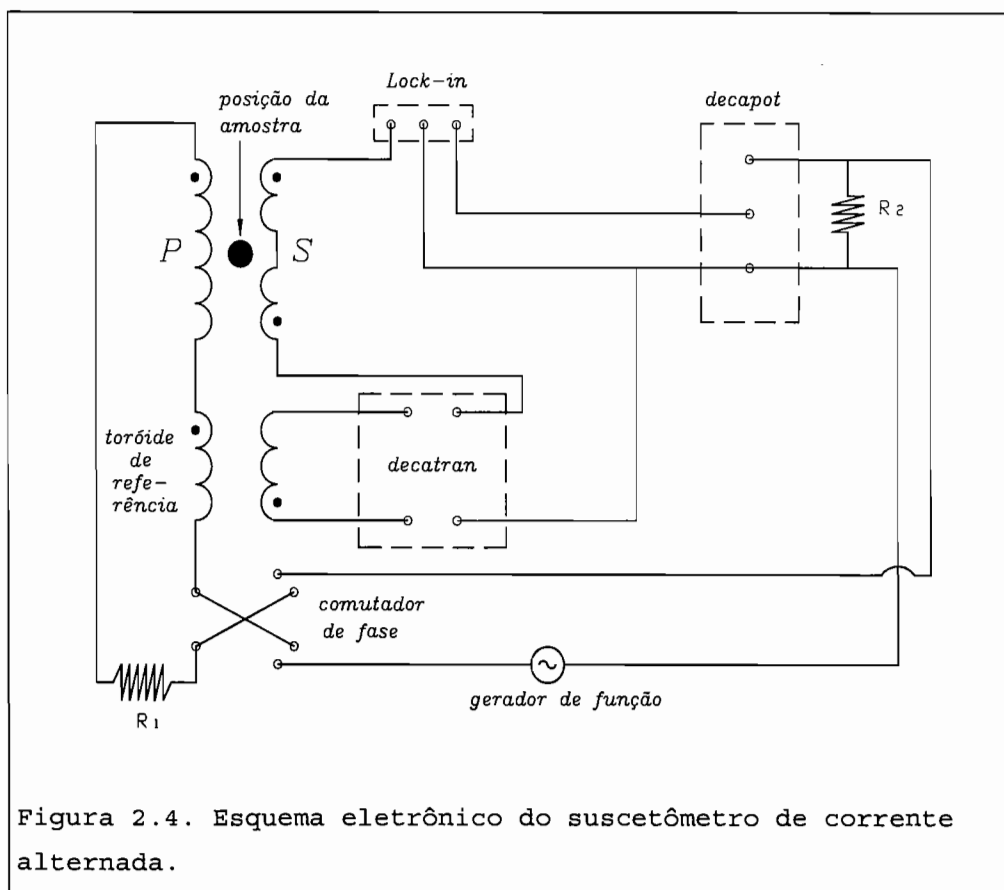
gasoso controlado por uma microválvula. Este hélio gasoso é gerado por um aquecedor, que aquece e vaporiza o hélio transportado do reservatório de hélio líquido por intermédio de um capilar. Utilizam-se dois sensores resistivos: um sensor de platina, modelo PT-103, para $T > 30$ K, e outro de carbon-glass, modelo CGR-1-1000, para $T < 30$ K. Estes sensores são regulados e alimentados por um controlador de temperatura Lake Shore Cryotronics, modelo DRC 91C.



⁴ 1emu=1gauss.cm³.

2.2.3. Suscetômetro de Corrente Alternada

As medidas de suscetibilidade magnética de corrente alternada foram realizadas no Laboratório de Baixas Temperaturas da USP, sob orientação do Prof. Carlos Henrique Westphal.



O suscetômetro usado utiliza o método de indutância mútua. Neste método, uma bobina (chamada primário), por onde passa uma corrente alternada, contém concentricamente uma outra bobina (secundário). No eixo das bobinas é colocada uma amostra magnética. A corrente que passa pelo primário gera um campo magnético, também alternado, na amostra. Este, por sua vez, induz uma tensão no secundário, a qual é proporcional à suscetibilidade (χ_{AC}) da amostra que, por ser alternada,

contém duas componentes (real e imaginária). Em geral, a bobina secundária é formada por duas bobinas enroladas em oposição para minimizar as tensões induzidas pela indutância mútua do primário [95].

No aparelho utilizado, tem-se um criostato de vidro pirex contendo hélio líquido para esfriar a amostra. Esta amostra e o secundário encontram-se em um ambiente isolado, que pode receber hélio líquido ou gasoso, quando necessário, por comando de válvulas externas. Um campo magnético constante pode ser gerado e aplicado à amostra por uma bobina supercondutora de Nb-Ti, a qual encontra-se imersa no banho de hélio.

O sistema, também chamado de ponte, é balanceado sem a amostra, pela eletrônica mostrada no esquema da figura 2.4, definindo, desta forma, a referência de suscetibilidade zero.

A tensão do secundário e a referência são recebidas e processadas por um amplificador Lock-in (Stanford Research Systems, modelo SR530). São produzidos dois sinais independentes, proporcionais às duas componentes da suscetibilidade ac da amostra, χ' e χ'' .

Para abaixar a temperatura ($T < 4.2$ K), a pressão no espaço da amostra é diminuída por uma bomba de vácuo. A amostra é aquecida por uma resistência próxima a ela e o controle de temperatura é feito por dois sensores resistivos: sensor de carbon-glass para $T < 20$ K conectado a uma ponte de resistência ac, e outro sensor de platina para $T > 20$ K (Lake Shore Cryotronics Inc.), dispostos na haste porta-amostra.

As medidas foram realizadas em frequências de 17, 155, 1555 e 5555 Hz com amplitudes de campo alternado $h_{pp} = 0.18, 0.36$ e 2.6 mT (gerador de função HP 3225B). Os campos magnéticos constantes usados foram: 0.05, 0.11, 0.16 e 0.22 T com flutuações no valor do campo de 2,5 mT (25 Oe), as quais foram assumidas como incertezas. As temperaturas variaram de

1.5 até 200 K e a incerteza no valor de cada temperatura foi de 0.01 K para $T < 20$ K e 0.1 K para $T > 20$ K.

2.2.4. Espectrômetro Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Laboratório de Mössbauer do Instituto de Física da USP, que dispõe de dois espectrômetros: um para medidas a $T > 4.2$ K (criostato de hélio líquido) e outro para $T > 78$ K (criostato de nitrogênio líquido). Eventualmente, é possível fazer medidas a temperatura ambiente sem a utilização de criostato.

O arranjo experimental (figura 2.5) utiliza como núcleo emissor o ^{57}Co e como núcleo absorvedor o ^{57}Fe .

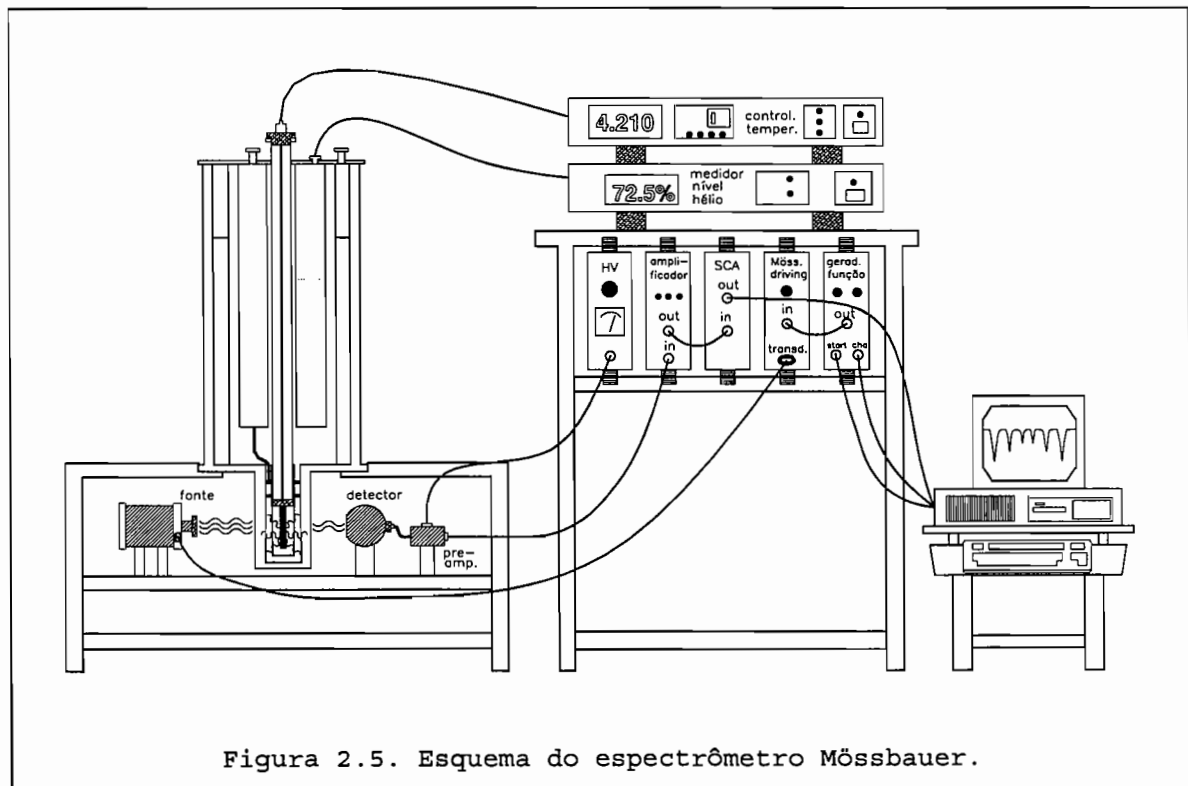
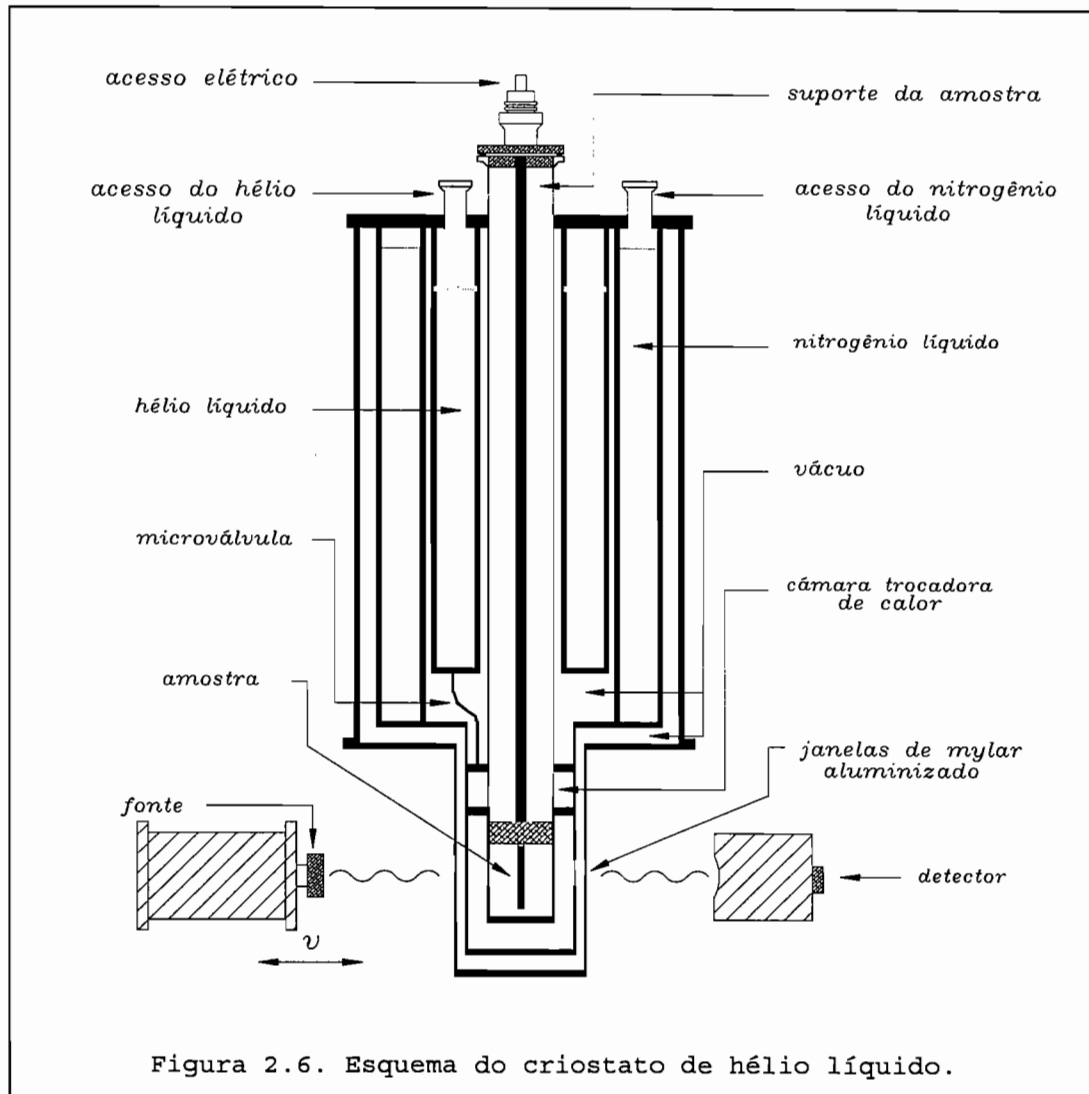


Figura 2.5. Esquema do espectrômetro Mössbauer.



A fonte radioativa de ^{57}Co está presa a uma haste horizontal e ligada a um transdutor que pode executar movimentos periódicos na mesma direção horizontal. Este movimento é controlado por um "Mössbauer driving unit" que passa ao transdutor a informação recebida de um gerador de função⁵. O movimento periódico é um movimento acelerado e linear com amplitudes de movimento escolhido segundo as necessidades de medida. A detecção da radiação γ , que sobrevive à absorção da amostra, é feita com um contador proporcional alimentado por uma fonte de alta tensão de

⁵ Neste trabalho, utilizou-se a onda triangular.

aproximadamente 1.8 kV. O sinal coletado pelo contador é amplificado usando um pré-amplificador seguido de um amplificador. O sinal total amplificado é discriminado para energias em torno de 14.37 keV por meio de um analisador monocanal (SCA). Esta janela de energia selecionada que sai do analisador SCA, é armazenada em 512 canais através da placa do analisador multicanal (MCA), acoplada a um microcomputador. O analisador MCA recebe também um sinal de referência, fornecido pelo gerador de função para realizar a sincronização entre os canais e o movimento da fonte radioativa no transdutor. A aquisição dos dados é realizada por intermédio do "software" chamado MCS.

A amostra em pó, contendo 10-20 mg de ferro, é misturada com açúcar e colocada em um porta-amostra cilíndrico de 0.1cm de altura e 0.2cm³ de volume. Este conjunto (amostra e porta-amostra) é, então, colocado no interior de um tubo fechado (câmara da amostra) preso à ponta inferior de uma haste na posição vertical. No caso do criostato de hélio líquido, é necessário manter uma pequena pressão de hélio gasoso na câmara que se encontra isolada do banho de hélio líquido. Uma microválvula leva hélio líquido para a câmara trocadora de calor que resfria a amostra por condução. Para medidas a $T > 4.2$ K, a amostra é aquecida por uma resistência e o controle de temperatura é feito por intermédio de um sensor de RhFe alimentado por um controlador externo. A incerteza no valor das temperaturas foi de 0.02 K para temperaturas baixas. No criostato de nitrogênio líquido, a amostra também é aquecida por uma resistência e o controle de temperatura é feito por um sensor diodo de silício alimentado por controlador externo. A incerteza no valor das temperaturas foi de 0.5 K. Na figura 2.6 mostra-se o esquema do criostato de hélio líquido.

Tabela 2.2. Equipamentos usados para as medidas Mössbauer.

Unidade	Especificação
fonte radioativa	^{57}Co em matriz de Rh
transdutor	Wissel MA260
detector	contador proporc. de gás Kr-CO ₂
pré-amplificador	ORTEC 142PC
amplificador	ORTEC 571; Canberra-816
analisador monocanal (SCA)	ORTEC 550A; Hammer NC-11
analisador multicanal (MCA)	ORTEC MCS
Mössbauer Driving	Wissel MR360; Wissel MR260A
gerador de função	Wissel DFG-1000; DFG-1200
fonte estabilizada de alta tensão	Tectrol TCH 3000-5
controlador de temperatura	SI9650 ; ITC-503
criostato	aço inox; Oxford Variox316
medidor de nível de hélio	Oxford ILM-210

Na tabela 2.2 apresentam-se as especificações da eletrônica usada nos dois espectrômetros.

Nas medidas de espectroscopia Mössbauer é feita uma medida de calibração com uma amostra padrão à temperatura ambiente. Esta amostra consiste de uma lâmina bem fina de ferro metálico ($\text{Fe-}\alpha$), cujos parâmetros hiperfinos são conhecidos. A medida é realizada para fazer a correção do deslocamento isomérico e para obter a velocidade máxima (amplitude de movimento da fonte), diretamente relacionada com o valor do campo magnético hiperfino ($B_{\text{hf}}=33 \text{ T}$).

CAPÍTULO 3

CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR RAIOS-X

Os compostos pseudobinários $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ de fase cristalina hexagonal C14 têm sido amplamente caracterizados [6,10,13,18,25,27]. Apesar disto, detalhes como distâncias interatômicas entre primeiros vizinhos não são bem conhecidos.

Com o objetivo de relacionar os resultados cristalográficos com os resultados das outras técnicas usadas neste trabalho, realizamos a análise dos difratogramas pelo método de Rietveld.

3.1. O MÉTODO DE RIETVELD

O método de Rietveld é um método de análise de raios-x que usa a forma de linha dos picos de reflexão de Bragg, obtidos em um difratograma, para refinar parâmetros cristalinos iniciais [100]. Este método é bastante usado para analisar materiais tanto por difração de raios-x [98,99] como por difração de neutrons [27,102]. O programa DBWS, baseado neste método, calcula a intensidade do pico y_{ci} , no i -ésimo passo, somando as contribuições das reflexões de Bragg vizinhas e o termo que representa o fundo y_{bi} :

$$y_{ci} = s \sum_{K=hkl} \left[A_K |F_K|^2 G(2\theta_i - 2\theta_K) \right] + y_{bi} , \quad (3.1)$$

onde s é um fator de escala das intensidades dos picos e A_K é o produto dos parâmetros: fator de Lorentz, polarização, orientação preferencial, assimetria, multiplicidade e outros

[97,101]. O fator de estrutura, F_k , é calculado pelo programa a partir de parâmetros proporcionados ao programa através de um arquivo de entrada de dados. A função G modela a forma da linha do pico de reflexão no difratograma.

Usando o algoritmo de Newton-Raphson, o programa realiza o ajuste da função y_{ci} com os pontos experimentais y_i , minimizando a quantidade [97,101]:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad \text{com } w_i = 1/y_i, \quad (3.2)$$

onde a soma é realizada sobre todos os pontos experimentais.

As informações estruturais fornecidas ao programa como: grupo espacial, posições atômicas, parâmetros de rede, ocupação etc., são complementadas com informações instrumentais como: tipo de radiação, comprimentos de onda, faixa angular, passo, etc. Todas estas informações são usadas para montar o perfil inicial do padrão de difração, de modo que valores iniciais dos parâmetros próximos dos esperados pela fase cristalina na amostra ajudarão a obter um bom refinamento (ajuste). Este programa é bastante flexível, no sentido que a maioria de parâmetros são possíveis de ajustar e, inclusive, fazer vínculos entre eles. O fundo do difratograma pode ser modelado com uma função polinomial de até quinto grau, cujos coeficientes podem ser ajustados segundo a necessidade. É possível ajustar padrões de difração com mais de uma fase. Neste caso, os parâmetros estruturais de cada fase são independentemente ajustados.

É possível realizar, também, uma análise quantitativa de fases cristalinas. A fração de cada fase é dada pela relação:

$$W_p = \frac{s_p(ZMV)_p}{\sum_i s_i(ZMV)_i}, \quad (3.3)$$

onde s é o fator de escala, Z é o número de fórmulas unitárias por célula unitária, M é a massa da fórmula unitária e V é o volume da célula unitária. A soma é feita sobre todas as fases cristalinas identificadas [98,103].

3.2. LIGAS DE $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$

Na figura 3.1 apresenta-se um dos difratogramas obtidos à temperatura ambiente.

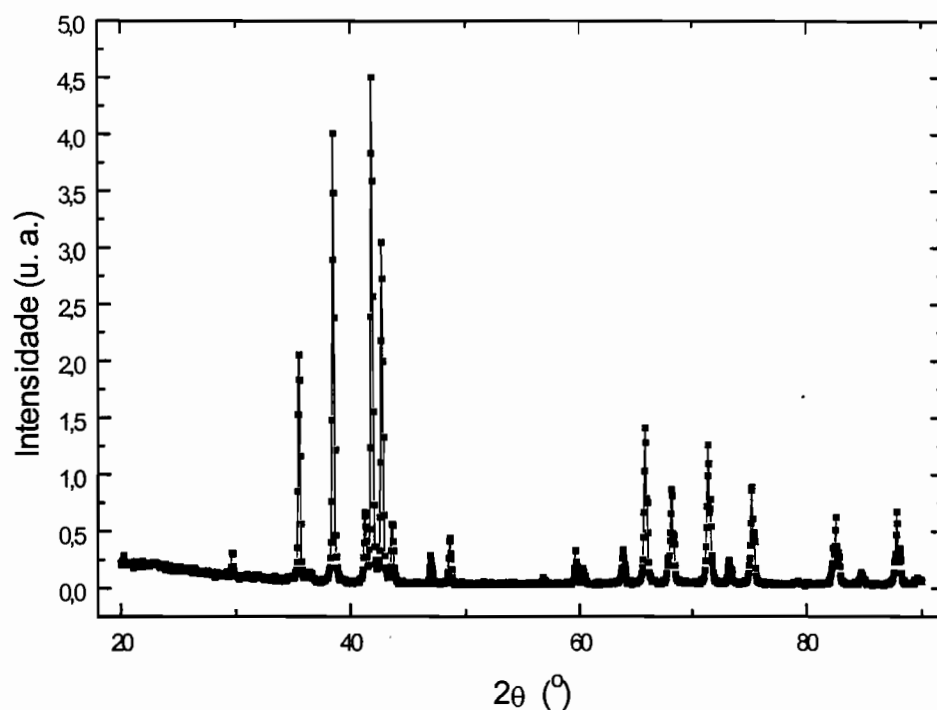
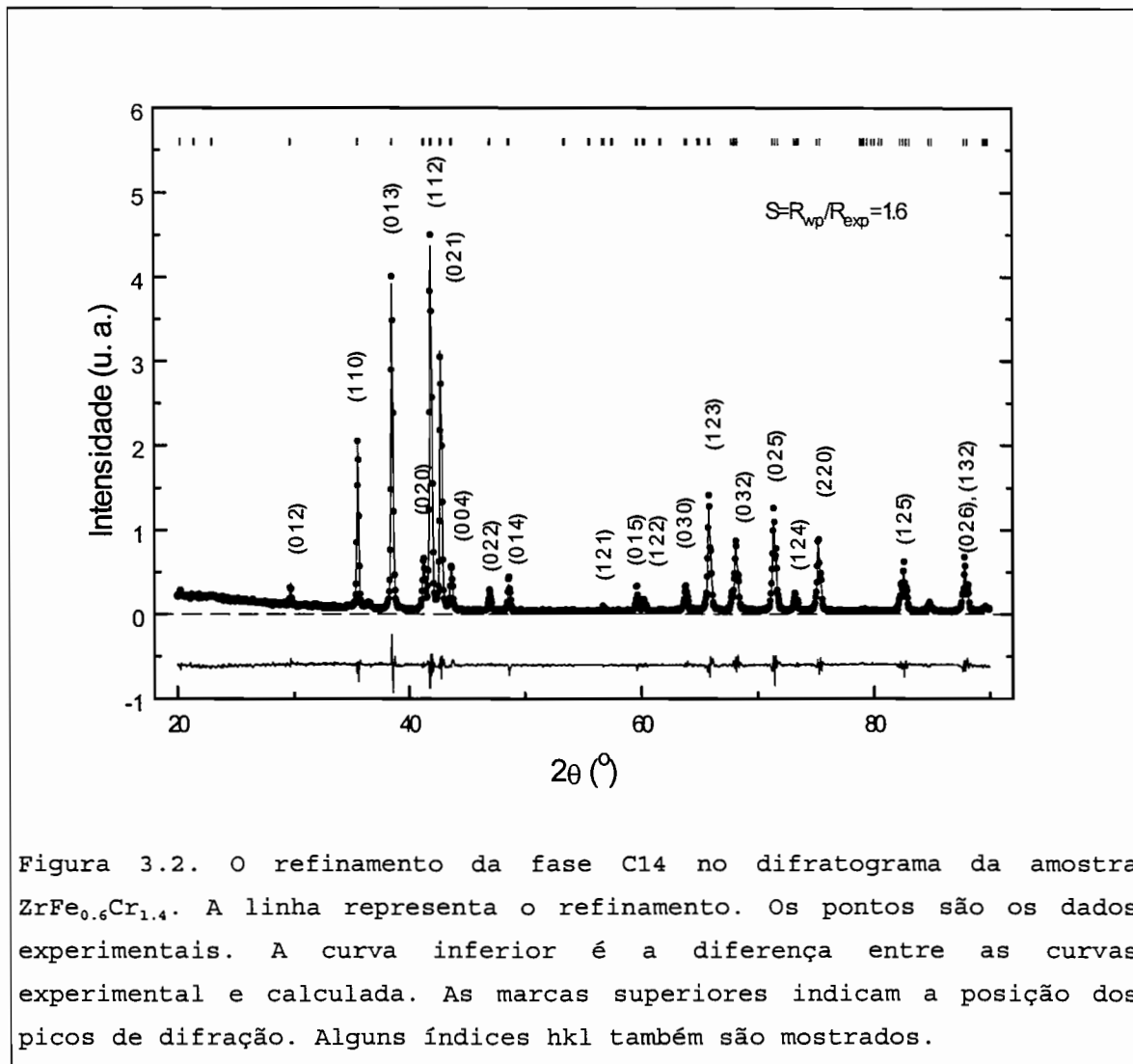


Figura 3.1. Difratograma da amostra $ZrFe_{0.6}Cr_{1.4}$. A faixa angular 2θ é de 20 a 90° e o passo $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$.

O padrão de difração das amostras mostra-se consistente com a estrutura hexagonal C14 de grupo espacial $P6_3/mmc$ [104] (dados cristalográficos deste tipo de estrutura encontram-se

descritos na tabela 1.1). Os dois sítios cristalinos (2a e 6h) correspondentes aos átomos "B", são compartilhados pelos átomos de Fe e Cr, de tal forma que no lugar de três átomos por fórmula unitária, temos cinco. O parâmetro de ocupação foi determinado segundo a concentração nominal dos átomos de Fe/Cr nas amostras. Os parâmetros iniciais desta estrutura, proporcionados ao programa através do arquivo de entrada, foram ajustados pelo método de Rietveld descrito acima. Este refinamento mostra uma boa reprodutibilidade dos pontos experimentais, apesar de algumas discordâncias nas intensidades dos picos, como mostrado na figura 3.2.



O controle dos ajustes é feito tentando minimizar o parâmetro $S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$ chamado "goodness of fit". Isto é, obter o parâmetro R_{wp} , relacionado com a estatística dos pontos experimentais, o mais próximo possível do valor esperado R_{exp} . Definição destes parâmetros encontra-se na referência 97.

A presença de outra fase, além da fase C14, é evidenciada pela falta de refinamento do pico de reflexão na posição $2\theta = 36.5^\circ$, como mostrado na figura 3.3a.

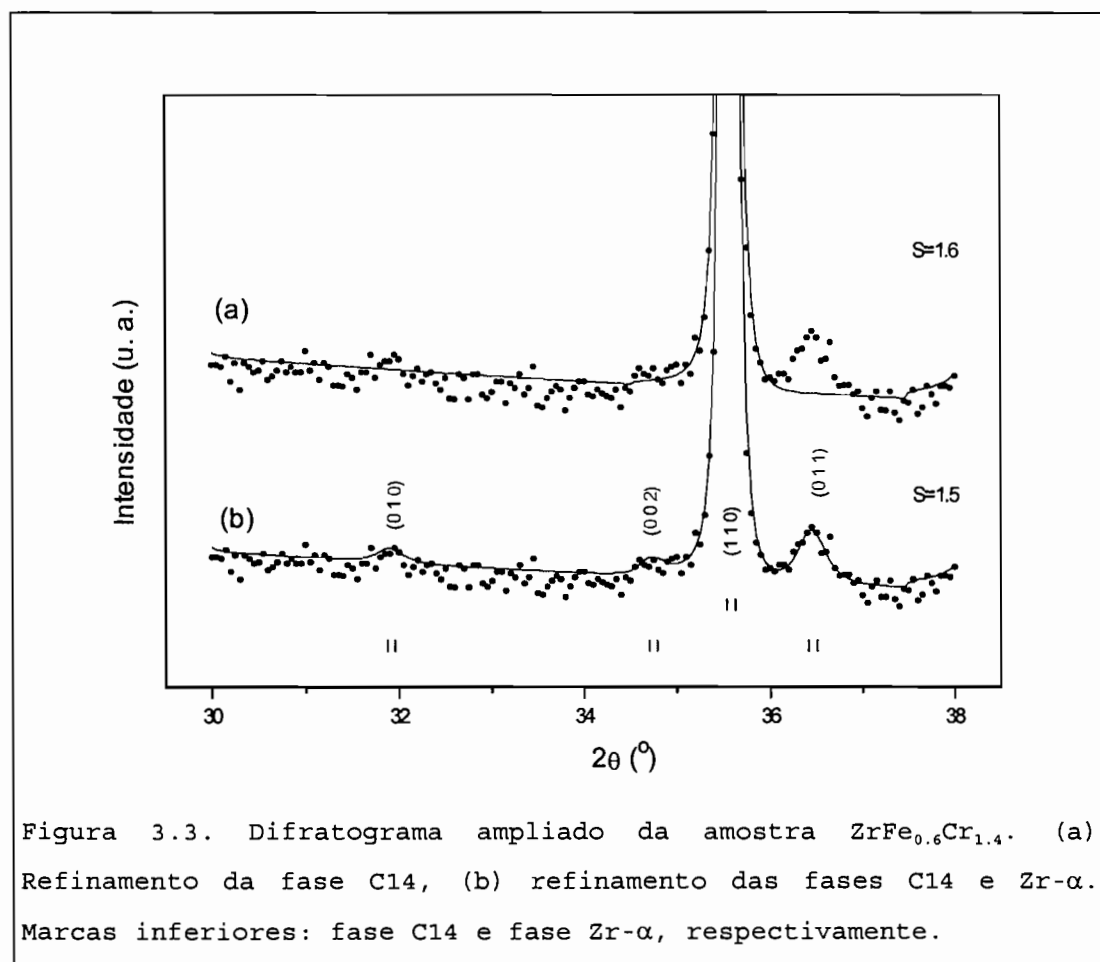


Figura 3.3. Difratoograma ampliado da amostra $ZrFe_{0.6}Cr_{1.4}$. (a) Refinamento da fase C14, (b) refinamento das fases C14 e Zr- α . Marcas inferiores: fase C14 e fase Zr- α , respectivamente.

Tentativas de ajuste com duas fases de Laves, C14 e C15 ou C14 e C36, não foram bem sucedidas.

A qualidade do ajuste foi melhorada ao incluir uma fase correspondente a Zr- α não reagente, como mostrado na figura

3.3b, para a amostra com $x=0.3$. A presença desta fase foi sugerida pela posição do pico não reproduzido pela fase C14 que coincide com a posição do pico mais intenso (0 1 1) do padrão de difração do Zr- α obtido da tabela JCPDS. A análise quantitativa de fases, usando a equação 3.3, proporciona uma fração relativa da fase Zr- α , com relação à fase C14, menor que 1% para todas as amostras.

Uma característica destes difratogramas é que a medida em que a concentração de Fe é aumentada nas amostras, o pico na posição $2\theta=36.5^\circ$, correspondente ao plano (011) da fase Zr- α , vai decrescendo em intensidade e o pico na posição $2\theta=34.6^\circ$, correspondente ao plano (002), vai intensificando-se, tornando menos clara a presença da fase Zr- α nas amostras.

Uma outra maneira de explicar a ocorrência destes picos não pertencentes à fase C14 é assumir estes picos como reflexões devido a superestruturas, como sugerido por Mestnik e colaboradores [25]. Numa rede "pura" de seqüências de empilhamento de camadas h ou c , estes picos teriam intensidade nula. Já em empilhamentos "defeituosos", onde podem aparecer seqüências misturadas, estas reflexões teriam intensidade diferente de zero. Estudos feitos por Komura [2] e Kitano [4] evidenciaram a existência de estruturas com seqüências especiais de empilhamento. As posições destas reflexões em 36.5° e 34.6° , correspondem às distâncias interplanares 2.47 e 2.60Å, respectivamente.

Na figura 3.4 mostram-se os difratogramas ajustados para todas as amostras. Os parâmetros cristalinos obtidos destes ajustes são apresentados na tabela 3.1.

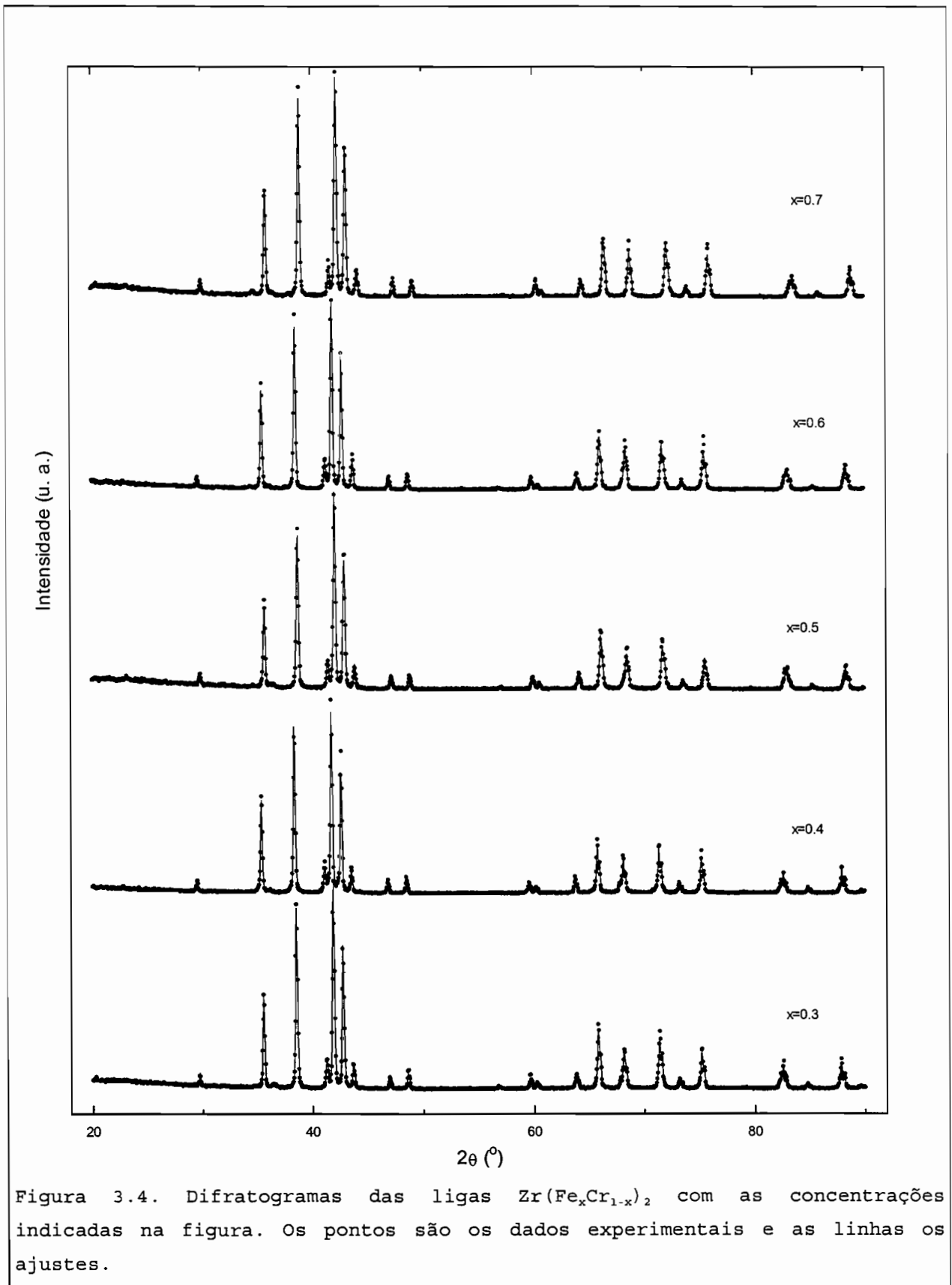


Figura 3.4. Difratomogramas das ligas $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ com as concentrações indicadas na figura. Os pontos são os dados experimentais e as linhas os ajustes.

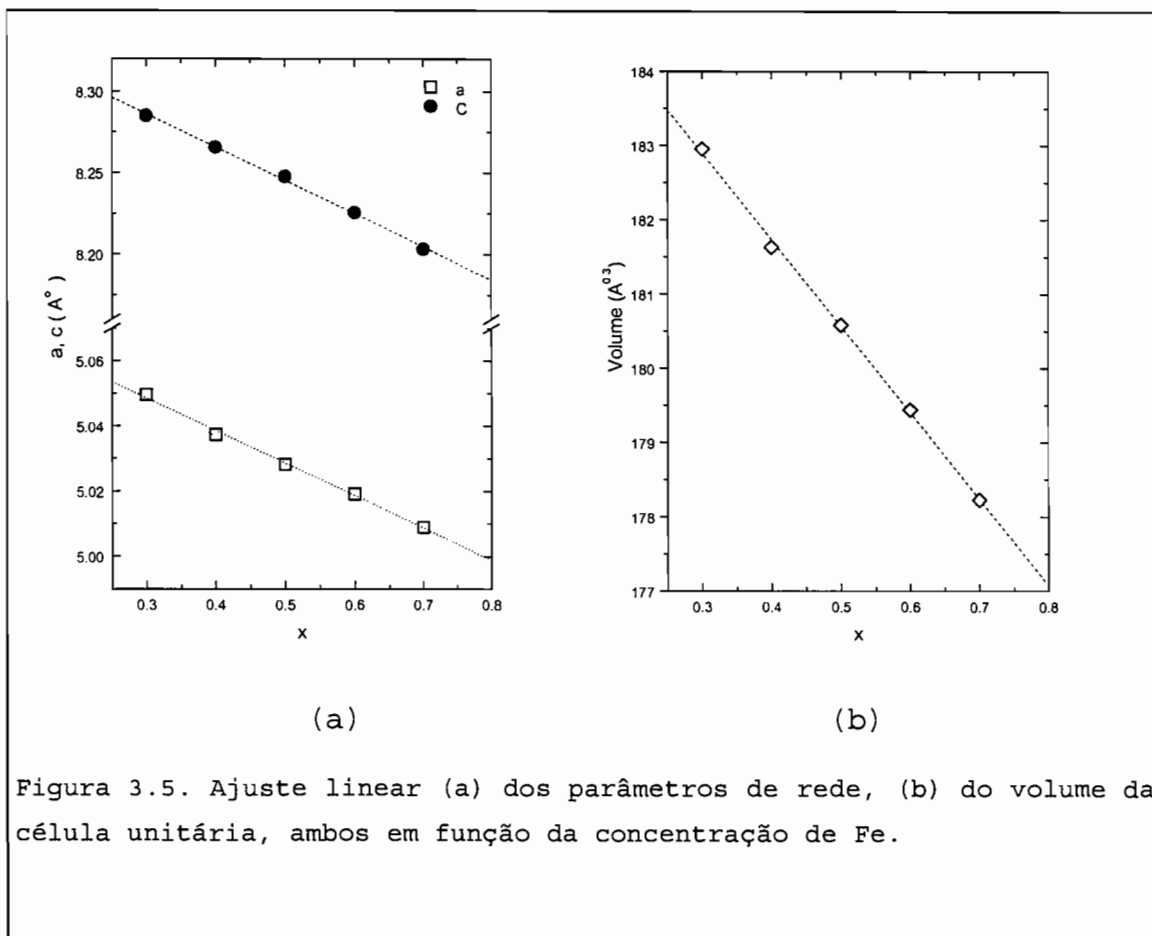
Tabela 3.1. Parâmetros cristalinos obtidos dos ajustes. As incertezas são indicadas entre parênteses. A qualidade do ajuste apresenta-se na última coluna.

x	a (Å)	c (Å)	x_p^i	z_p	$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$
0.3	5.0495 (7)	8.2849 (3)	0.8295 (7)	0.0644 (3)	1.5
0.4	5.0373 (2)	8.2655 (3)	0.8289 (9)	0.0634 (3)	1.7
0.5	5.0282 (2)	8.2475 (4)	0.8305 (8)	0.0636 (2)	1.5
0.6	5.0191 (2)	8.2254 (5)	0.8314 (10)	0.0628 (3)	1.6
0.7	5.0089 (2)	8.2030 (4)	0.8303 (8)	0.0626 (3)	1.5

Na figura 3.5a, mostra-se o comportamento linear dos parâmetros de rede com a concentração de Fe (x) nas amostras. A taxa de variação do parâmetro c é duas vezes a taxa do parâmetro a ($\frac{da}{dx} = -0.1 \text{ \AA}$). Assumindo os átomos como esferas rígidas, ao extrapolar a reta de ajuste do parâmetro a para $x=0$, obtemos o raio atômico do Cr ($R_{Cr}=1.26 \text{ \AA}$) e ao extrapolar para $x=1$, obtemos o raio atômico do Fe ($R_{Fe}=1.24 \text{ \AA}$). Isto indica que a lei de Vegard [106] é satisfeita, já que estes raios são próximos dos raios atômicos dos elementos puros.

O volume da célula unitária varia linearmente com a concentração a uma taxa de $\frac{dV}{dx} = -11.6 \text{ \AA}^3$. O volume da célula unitária da amostra com $x=0.7$ é 2.6% menor que o volume na amostra com $x=0.3$ (figura 3.5b). Este resultado é esperado, já que estamos substituindo átomos de Cr de tamanho maior por átomos de Fe de tamanho menor.

¹ x_p, z_p são os parâmetros que determinam a posição dos átomos na célula unitária.



Os parâmetros de rede obtidos para nossas amostras são comparados aos encontrados nas referências bibliográficas, como mostrado na figura 3.6. Observa-se que a fase de Laves C14 é formada em concentrações $0.25 < x < 0.85$ e a fase C15 é formada nos extremos. A formação da fase C14 também é possível em concentrações $x < 0.25$ [11,21,25].

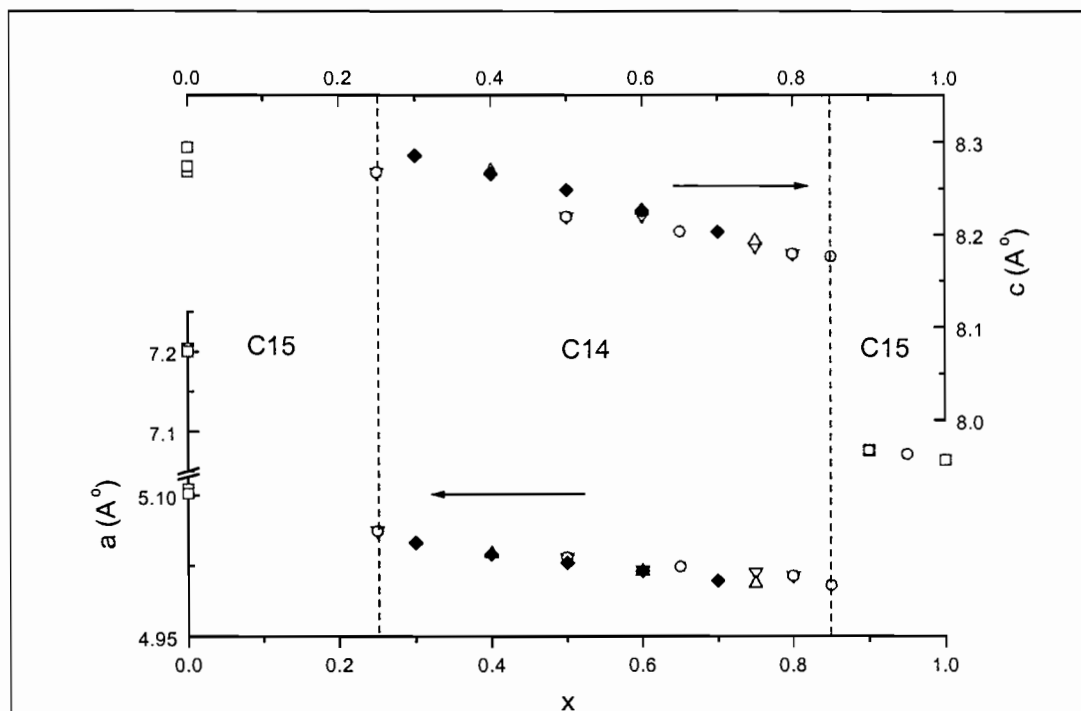


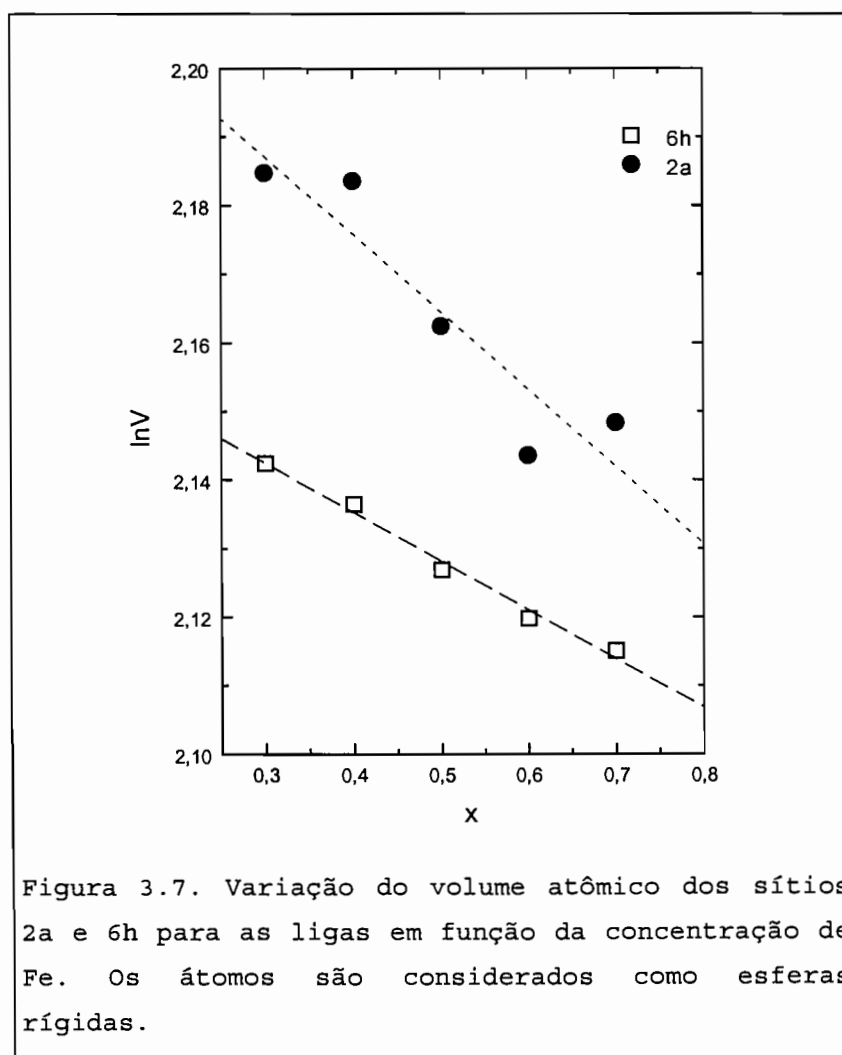
Figura 3.6. Os pontos vazios foram obtidos das referências [3,10,11,13,21,25,27]. Os ponto cheios são os parâmetros de rede obtidos neste trabalho.

Tabela 3.2. Valores das distâncias interatômicas na estrutura hexagonal C14, calculados usando as fórmulas da tabela 1.2. "A" representa o átomo de Zr e "B" o átomo Fe/Cr.

x	$d_{AA,1}$	$d_{AA,2}$	$d_{BB,1}$	$d_{BB,2}$	$d_{BB,3}$	$d_{AB,1}$	$d_{AB,2}$	$d_{AB,3}$
0.3	3.105	3.075	2.552	2.467	2.583	2.964	2.969	2.957
0.4	3.092	3.085	2.549	2.452	2.586	2.955	2.952	2.954
0.5	3.078	3.075	2.536	2.471	2.557	2.950	2.954	2.947
0.6	3.077	3.080	2.525	2.480	2.539	2.944	2.944	2.945
0.7	3.069	3.074	2.525	2.459	2.550	2.937	2.931	2.939

Por outro lado, a relação c/a tem uma tendência a estar mais próxima do valor ideal (1.633) para concentrações maiores de Fe e alcança um máximo em concentrações menores.

Segundo a tabela 1.2, temos oito distâncias interatômicas de primeiros vizinhos: duas distâncias entre átomos de Zr, três entre átomos Fe/Cr e três entre átomos de Zr e Fe/Cr. Os valores destas distâncias em diferentes concentrações de Fe são apresentados na tabela 3.2. Como mencionado anteriormente (capítulo 1), estas distâncias são reduzidas a três quando os valores dos parâmetros que determinam a posição (x_p e z_p) e a relação c/a têm valores ideais [5,6].



Os átomos de Fe estão posicionados nos sítios cristalográficos 2a e 6h distribuídos aleatoriamente com átomos de Cr. A simetria do sítio 2a ($\bar{3}m$) implica que a distância de um átomo posicionado neste sítio para os seis primeiros vizinhos seja a mesma. Já no sítio 6h, de simetria menor (mm), a distância de um átomo posicionado neste sítio aos seis primeiros vizinhos é diferente. Os valores médios das distâncias dos sítios 2a e 6h aos primeiros vizinhos, variam linearmente com a concentração de Fe. Supondo os átomos como esferas rígidas pode-se calcular o volume atômico dos Fe/Cr. Na figura 3.7, observa-se que o logaritmo desse volume para cada sítio varia linearmente com a concentração de Fe. As taxas de variação são $\frac{d \ln V}{dx} = -0.12(3)$ e $-0.07(1)$ para os sítios 2a e 6h, respectivamente.

3.3. HIDRETOS DE $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$

Um segundo lote de amostras com as mesmas composições mencionadas, foram preparadas para hidrogenação. A qualidade destas amostras antes da hidrogenação foi determinada por difração de raios-x. Observou-se que os parâmetros de rede tinham valores essencialmente iguais que os obtidos para o primeiro lote. Estas amostras foram hidrogenadas, seguindo o método descrito no capítulo 2.

O padrão de difração das amostras hidrogenadas (hidretos), coincide com a estrutura hexagonal C14. Isto é consistente com os dados da literatura, pois espera-se que a estrutura destes compostos não seja alterada após a absorção de hidrogênio [6,13,15,18,22].

Os difratogramas foram ajustados usando o procedimento seguido para as ligas.

Os locais onde os hidrogênios podem alojar-se na estrutura C14 são tetraedros de três tipos: B4, AB3 e A2B2, onde "A" representa o Zr e "B" representa Fe/Cr. Detalhes cristalográficos destes interstícios são apresentados na tabela 1.3. No ajuste dos difratogramas não foi necessário incluir os dados cristalográficos dos átomos de hidrogênio. Isto porque o fator de espalhamento atômico que proporciona a intensidade dos picos de difração do átomo de hidrogênio é desprezível comparado com os átomos de Fe, Cr ou Zr que são muito mais pesados.

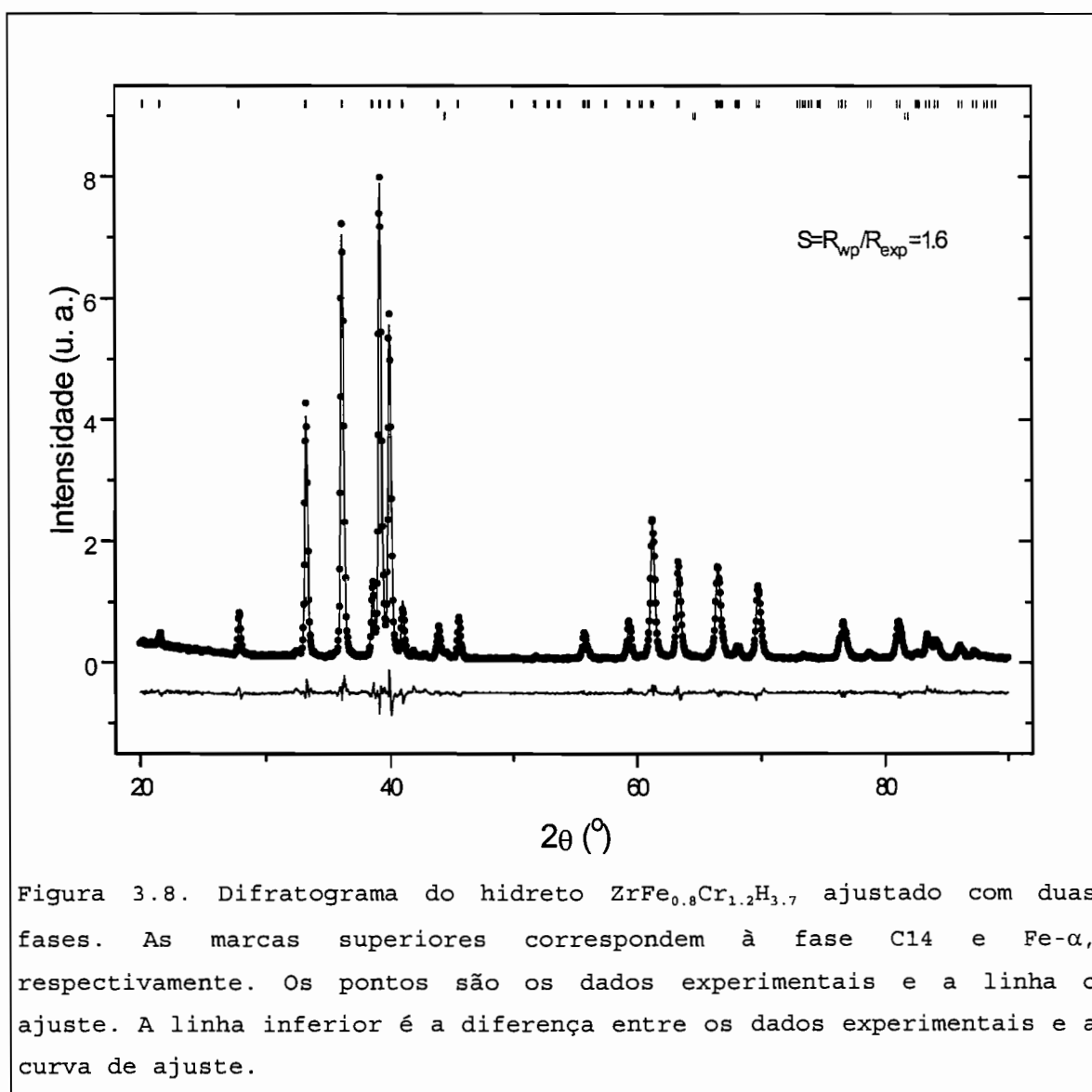


Figura 3.8. Difratograma do hidreto $ZrFe_{0.8}Cr_{1.2}H_{3.7}$ ajustado com duas fases. As marcas superiores correspondem à fase C14 e Fe- α , respectivamente. Os pontos são os dados experimentais e a linha o ajuste. A linha inferior é a diferença entre os dados experimentais e a curva de ajuste.

Nas amostras com $x = 0.3$ e 0.4 , além da fase hidretada, foi incluída uma fase correspondente ao Fe metálico (Fe- α). Isto foi feito porque o difratograma destas amostras apresentava um pico não ajustado pela fase C14 na posição do pico mais intenso do padrão de difração do Fe. Este Fe metálico pode ter sido segregado no processo de absorção do hidrogênio. A porcentagem em massa desta fase é menor que 1%. Na figura 3.8, apresenta-se um difratograma ajustado com a fase C14 e a fase do Fe metálico.

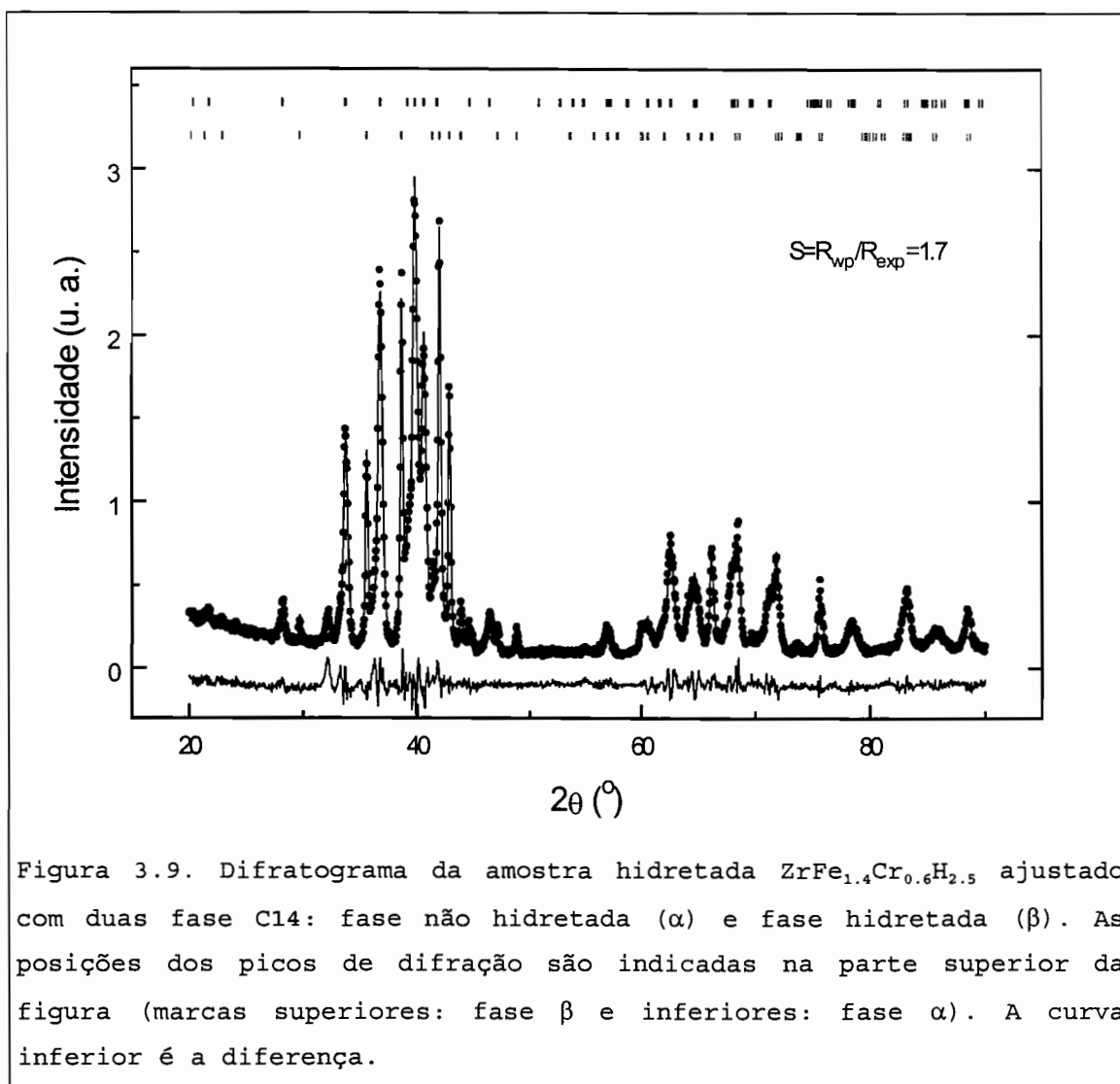
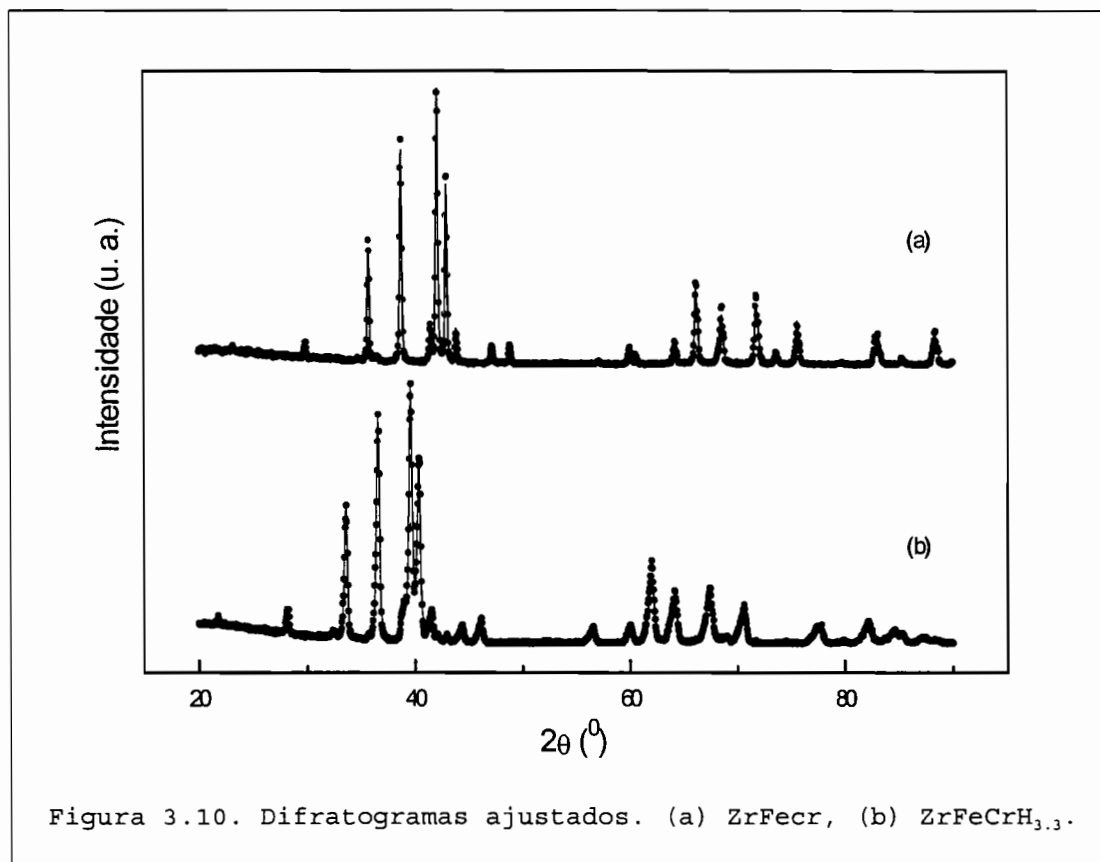


Figura 3.9. Difratograma da amostra hidretada $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}H_{2.5}$ ajustado com duas fase C14: fase não hidretada (α) e fase hidretada (β). As posições dos picos de difração são indicadas na parte superior da figura (marcas superiores: fase β e inferiores: fase α). A curva inferior é a diferença.

As amostras com $x= 0.5$, 0.6 e 0.7 foram ajustadas com duas fases C14: a fase não hidretada (α) e a fase hidretada (β). Nestas amostras, a presença da fase correspondente ao Fe metálico foi difícil de ser determinada. Na figura 3.9, apresenta-se o ajuste do hidreto com as duas fases (α e β) na amostra com $x=0.7$. A porcentagem em massa da fase cristalina α é menor que 2% nas amostras com $x=0.5$ e 0.6 . Já na amostra com $x=0.7$, a porcentagem da fase que não absorveu hidrogênio é de 30%, porcentagem consideravelmente alta comparada às outras amostras. Acredita-se que a absorção incompleta do hidrogênio da amostra mais rica em Fe se deve ao fato de que, à temperatura ambiente, a pressão aplicada (1 atm) é menor que o patamar de pressão (p_{eq}), o que impede a formação do hidreto [22,23]. O esfriamento adicional, em banho de nitrogênio líquido, que foi realizado rapidamente, favoreceu a formação das fases misturadas α e β .

Em todos os difratogramas foram observados picos não reproduzidos pelas fases com que foram ajustados. Este pico é bem observado no difratograma do hidreto com $x=0.7$ apresentado na figura 3.9. A posição do pico mais intenso após a amostra com $x=0.7$ absorver hidrogênio, está em $2\theta=32.2^\circ$, que corresponde a uma distância interplanar de 2.78 Å. O deslocamento para ângulos menores deste pico corresponde a um incremento da distância interplanar $\Delta d=0.18$ Å. Esta variação de aproximadamente 7% é compatível à expansão das dimensões da célula unitária, como será visto mais adiante. Esta expansão indica que estes planos de reflexão acompanham a expansão das dimensões da célula unitária como se fizessem parte da estrutura cristalina, favorecendo, desta forma, a idéia da presença de superestruturas citadas anteriormente.

Os picos de difração das amostras hidretadas são mais largos que os das ligas, como pode observar-se na figura 3.10. Este alargamento do pico pode ser devido à redução do tamanho dos grãos produzidos durante o processo de absorção [14], ou às tensões internas. Os picos de difração são deslocados para ângulos menores indicando um incremento nas dimensões da rede. Na tabela 3.3, apresentam-se os parâmetros cristalinos obtidos dos ajustes.



Os parâmetros de rede e o volume da célula unitária da fase β crescem quando o número de hidrogênios que se alojam nas amostras é maior, ou seja, para amostras com menor concentração de Fe, como mostrado na figura 3.11.

Tabela 3.3. Parâmetros da fase β obtidos do ajuste. As incertezas são indicadas entre parênteses.

x	n	a (Å)	c (Å)	x_p	z_p	S
0.3	3.6	5.3895 (2)	8.7970 (4)	0.8390 (7)	0.0645 (2)	1.8
0.4	3.7	5.3962 (2)	8.8125 (3)	0.8376 (9)	0.0648 (2)	1.6
0.5	3.3	5.3438 (4)	8.7101 (4)	0.8408 (9)	0.0642 (3)	2.1
0.6	3.0	5.3114 (3)	8.6543 (6)	0.8410 (7)	0.0643 (2)	1.8
0.7	2.5	5.2798 (4)	8.6044 (9)	0.8391 (9)	0.0643 (3)	1.7

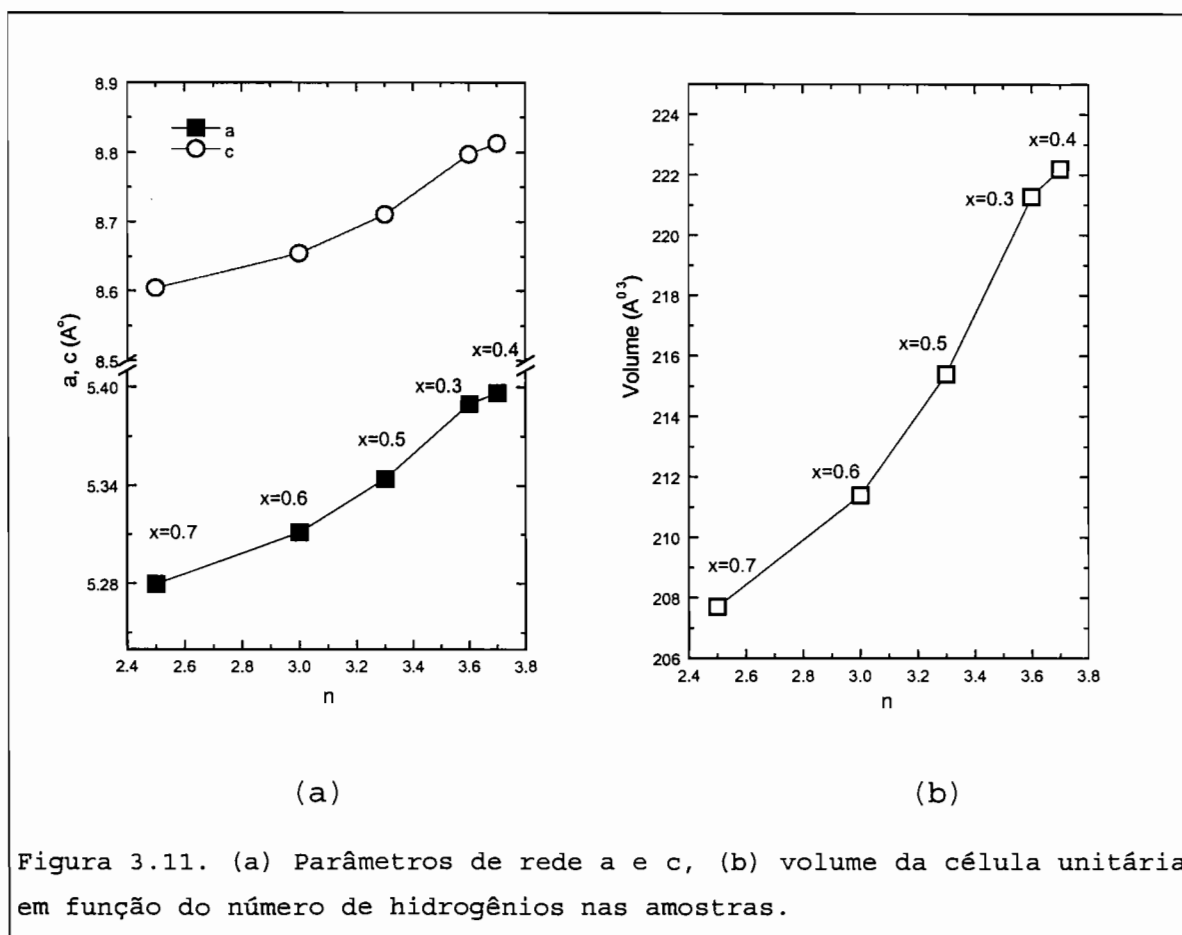
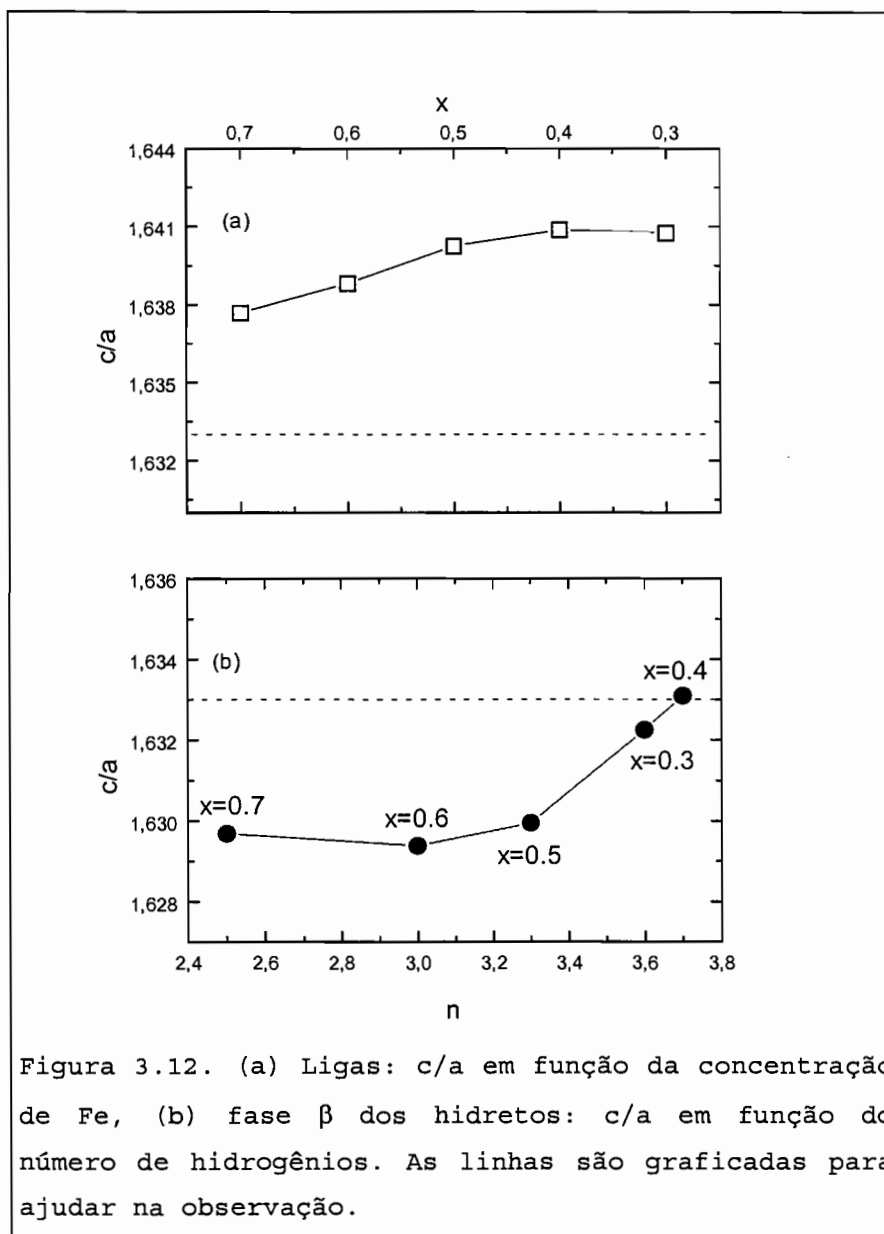


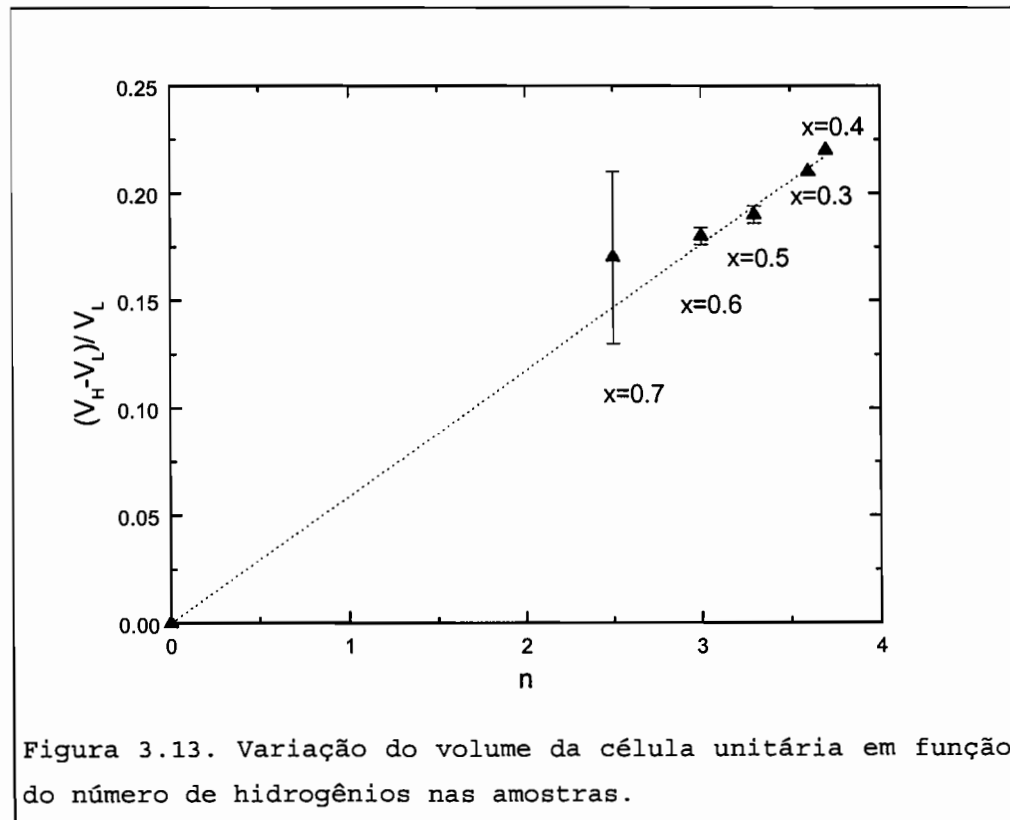
Figura 3.11. (a) Parâmetros de rede a e c, (b) volume da célula unitária em função do número de hidrogênios nas amostras.



Na fase β , a relação c/a mostra-se constante e abaixo do valor ideal (1.633) em amostras que absorvem pouco hidrogênio. O valor desta relação aproxima-se de 1.633 em amostras com maior conteúdo de hidrogênio, como mostrado na figura 3.12b. Este comportamento de c/a com o número de hidrogênios sugere que a célula unitária é mais achatada em amostras que absorvem pouco hidrogênio, (amostras com alta concentração de Fe) e tem dimensões próximas do ideal para

amostras com alto conteúdo de hidrogênio, (amostras com menor concentração de Fe). Este resultado é contrário ao encontrado nas ligas, onde a relação c/a sugere um alongamento da célula unitária para baixas concentrações de Fe e dimensões próximas do ideal para concentrações maiores de Fe, como mostrado na figura 3.12a.

Se assumirmos que o alongamento ou achatamento ao longo do eixo c da célula unitária implicam estados menos estáveis, então, teremos hidretos menos estáveis quando a concentração de Fe for alta e mais estáveis quando a concentração de Fe for baixa. Nas ligas teremos exatamente o contrário, como pode notar-se na figura 3.12. Este resultado é compatível com a regra de estabilidade invertida usada por Miedema [12], Shaltiel [13] e Ivey [6] para explicar a formação dos hidretos.



O acréscimo dos parâmetros de rede da célula unitária da fase β com relação aos das ligas é de até 7%. Isto faz um aumento do volume de até 22%. Este aumento depende do número de hidrogênios colocados nas amostras como mostrado na figura 3.13. Assumindo uma relação linear do $\Delta V/V$ com o n , a taxa de variação é $\frac{d(\Delta V/V)}{dn} = 0.059(1)$.

Tabela 3.4. Distâncias interatômicas dos primeiros vizinhos na fase β de estrutura hexagonal C14, calculadas usando as fórmulas da tabela 1.2. "A" representa o átomo de Zr e "B" o átomo Fe/Cr.

x	n	$d_{AA,1}$	$d_{AA,2}$	$d_{BB,1}$	$d_{BB,2}$	$d_{BB,3}$	$d_{AB,1}$	$d_{AB,2}$	$d_{AB,3}$
0.3	3.6	3.313	3.264	2.664	2.786	2.603	3.163	3.200	3.151
0.4	3.7	3.319	3.264	2.675	2.767	2.629	3.168	3.201	3.154
0.5	3.3	3.282	3.237	2.629	2.792	2.552	3.136	3.176	3.125
0.6	3.0	3.263	3.214	2.612	2.778	2.534	3.117	3.158	3.105
0.7	2.5	3.243	3.196	2.606	2.731	2.549	3.098	3.131	3.086

Por outro lado, a fase α (fase que absorveu hidrogênio em pequena quantidade) tem os parâmetros de rede ligeiramente maiores com relação aos parâmetros das ligas. O volume da célula unitária é incrementado em menos de 1%. Este incremento pode ser devido a hidrogênios espalhados isoladamente na fase α , de tal forma que não existe interação entre eles, mas que provocam expansão da rede. As regiões de fronteira com a fase β , também poderiam ser as responsáveis pela expansão da célula unitária da fase α .

As distâncias interatômicas dos primeiros vizinhos obtidas nos hidretos são apresentadas na tabela 3.4. Estas

distâncias interatômicas foram usadas junto com as distâncias obtidas nas ligas, para determinar o incremento do volume dos diferentes sítios intersticiais (ver tabela 1.3), nos quais podem alojar-se os átomos de hidrogênio. Estes volumes dos tetraedros ($V_{tet} = \frac{\sqrt{2}}{12} \langle l \rangle^3$), foram calculados usando as distâncias interatômicas médias $\langle l \rangle$ dos átomos que se encontram nos vértices. Na tabela 3.5, apresentam-se estes incrementos dos volumes.

Tabela 3.5. Porcentagem de dilatação do volume dos tetraedros ao serem ocupados pelos átomos de hidrogênio.

	B4	AB3		A2B2			
n	4e	4f	12k ₁	6h ₁	6h ₂	12k ₂	24l
2.5	4.8	28.6	11.7	12.7	18.0	21.1	16.8
3.0	4.9	31.1	12.6	13.8	19.7	22.9	18.1
3.3	5.3	33.1	13.7	15.7	22.1	24.5	19.4
3.6	7.9	33.6	15.8	17.9	23.9	25.6	20.9
3.7	10.2	34.7	17.4	18.6	24.1	27.0	22.6

Estas expansões indicam que os hidrogênios alojam-se nos interstícios do tipo A2B2 e AB3. Uma afirmação de preferência entre estes dois tipos de interstícios não é possível. A ocupação do interstício tipo B4 é menos provável devido à ligeira expansão deste sítio. Este resultado é compatível com os sugeridos por Ivey [19] (em hidretos), Canet [27] e Fruchart [100] (em deuteretos), os quais sugerem que os

interstícios preferencialmente ocupados são do tipo A2B2 e AB3 e que os interstícios B4 nunca são ocupados.

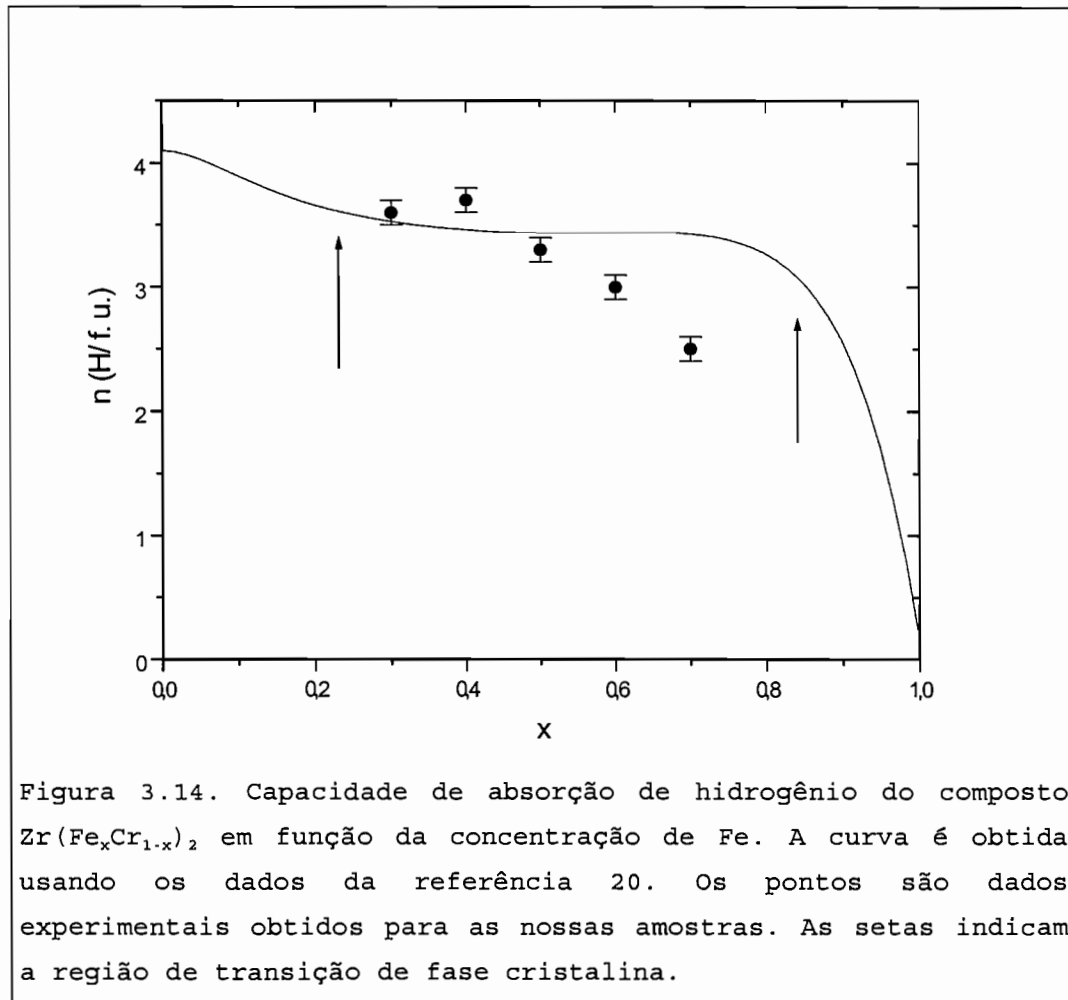


Figura 3.14. Capacidade de absorção de hidrogênio do composto $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ em função da concentração de Fe. A curva é obtida usando os dados da referência 20. Os pontos são dados experimentais obtidos para as nossas amostras. As setas indicam a região de transição de fase cristalina.

A quantidade máxima de hidrogênio colocada nos compostos pseudobinários $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ pode ser explicada usando o modelo fenomenológico proposto por Jacob [20]. A afinidade dos átomos de Cr pelos hidrogênios é maior que a dos átomos de Fe. Isto implica que o número de hidrogênios alojados na vizinhança do Zr depende do número de átomos de Cr. Na figura 3.14, é reproduzida a curva obtida por Jacob para este mesmo composto, usando os seguintes dados:

$$n(x) = \sum_{n_{Cr}=0}^{12} n'_H \binom{12}{n_{Cr}} (1-x)^{n_{Cr}} x^{12-n_{Cr}} \quad (3.4a)$$

$$n'_H = \begin{cases} 0.15 & 1 > n_{Cr} \geq 0 \\ 3.5 & 11 > n_{Cr} \geq 1 \\ 4.1 & 12 \geq n_{Cr} \geq 11 \end{cases} \quad (3.4b)$$

A capacidade de absorção pode ser descrita pela função de passo duplo n'_H , indicando que é necessário pelo menos um átomo de Cr na vizinhança do Zr para produzir um potencial de atração dos átomos de hidrogênio para alguns sítios intersticiais. Uma vez que o átomo de hidrogênio ocupa um destes sítios, estes interagem com outros interstícios vazios via o "strain field". Este campo força a ocupação destes sítios formando a fase β . A presença de mais átomos de Cr na vizinhança do Zr produz a homogeneização da fase β . Acima de onze átomos de Cr o potencial de atração por hidrogênios, em alguns interstícios, é tão grande que a capacidade de absorção cresce [20].

As nossas amostras com $x=0.3$ e 0.4 , que absorveram o maior número de átomos de hidrogênio, ajustam-se bem à curva. Já as amostras com concentrações maiores de Fe estão abaixo do número esperado. Este resultado é compatível com a análise de raios-x, que evidencia a presença de fase não hidretada (α), principalmente na amostra com $x=0.7$.

CAPÍTULO 4

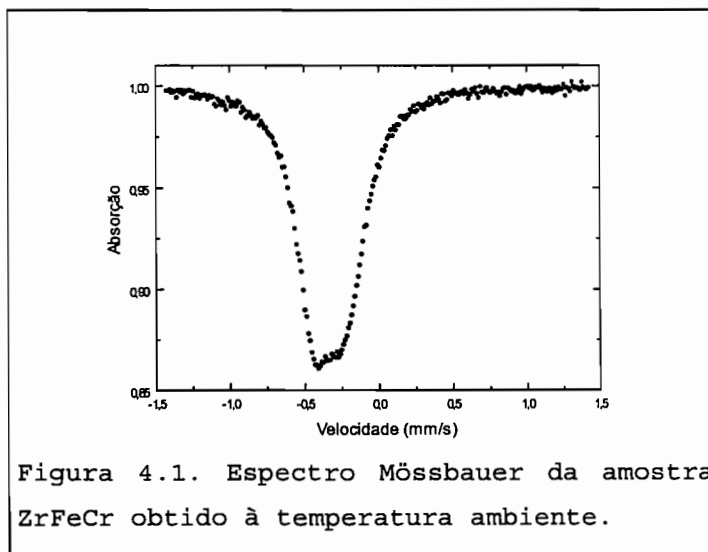
PROPRIEDADES HIPERFINAS NA REGIÃO PARAMAGNÉTICA

Com o objetivo de caracterizar as amostras por espectroscopia Mössbauer na região de altas temperaturas são apresentadas e discutidas, neste capítulo: medidas feitas à temperatura ambiente das ligas e seus hidretos, medidas realizadas variando a temperatura na liga ZrFeCr e seu hidreto e medidas à temperatura ambiente variando o teor de hidrogênio nas amostras ZrFeCrH_n.

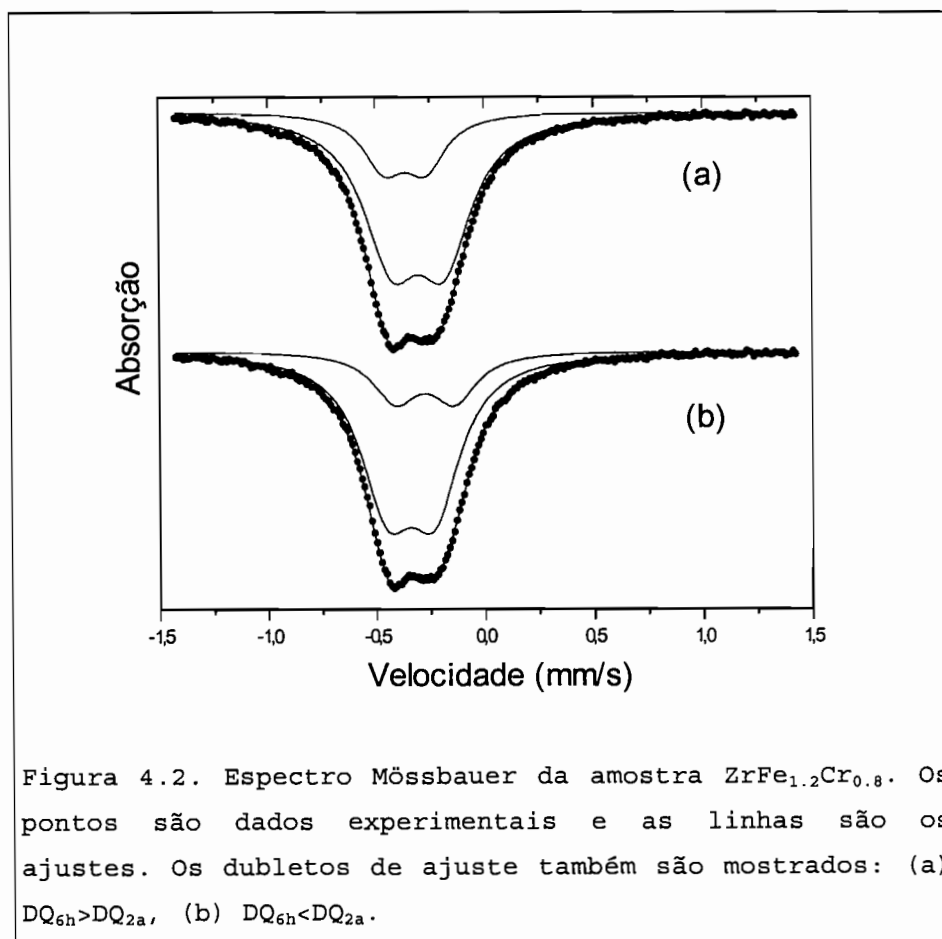
4.1. MEDIDAS MÖSSBAUER À TEMPERATURA AMBIENTE

4.1.1. Ligas

Os espectros das amostras em pó das ligas foram obtidos a T=295 K. Estes espectros mostram a presença de um dubleto (dois picos). A distância que separa os picos é pequena e comparável à largura deles. Esta distância é uma medida do desdobramento quadrupolar (DQ) discutida no capítulo 1.

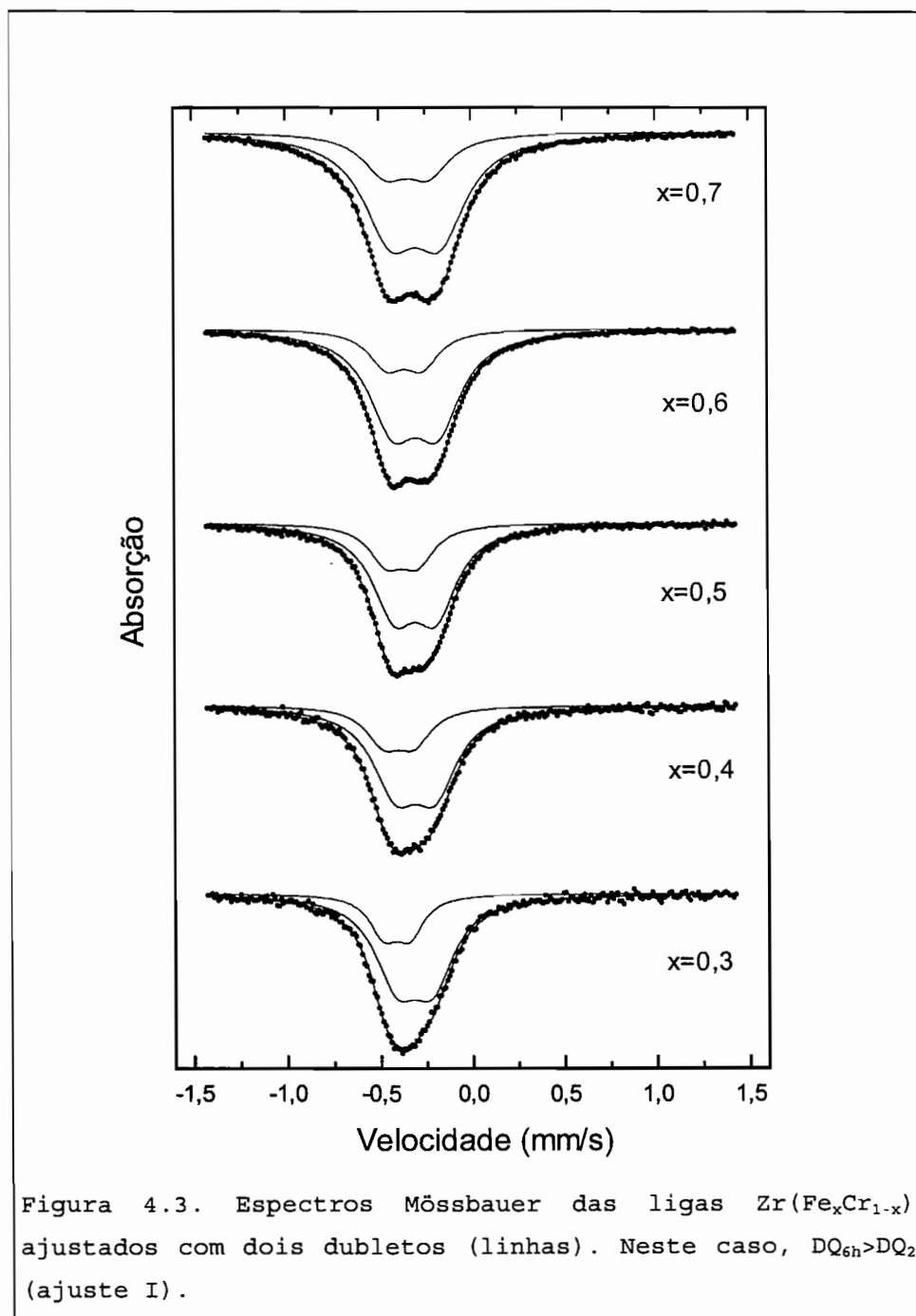


Na figura 4.1, mostra-se o espectro da amostra ZrFeCr. A diferença de intensidade dos picos, observada em todas as amostras, sugere a presença de outro dubleto quadrupolar. Esta sugestão é compatível com os dois sítios cristalográficos $6h$ e $2a$, nos quais os átomos de Fe podem ser encontrados. Os ajustes dos espectros foram realizados com dois dubletos impondo-se a relação de populações 3:1, esperada para uma distribuição aleatória dos átomos de Fe e Cr nos dois sítios cristalográficos, como o demonstrado em estudos por difração de neutrons realizados nestas fases de Laves por Canet e colaboradores [27].



Ao ajustar os espectros obtiveram-se duas possibilidades: um ajuste com resultado $DQ_{6h} > DQ_{2a}$ (I) e um

outro com $DQ_{6h} < DQ_{2a}$ (II). Neste último, os valores dos deslocamentos isoméricos (IS) nos dois sítios são opostos aos obtidos pelo primeiro ajuste, como pode observar-se na figura 4.2. Em vista desta ambigüidade e sem argumentos "a priori" para a escolha entre os ajustes, apresentam-se os resultados obtidos pelas duas formas de ajuste:



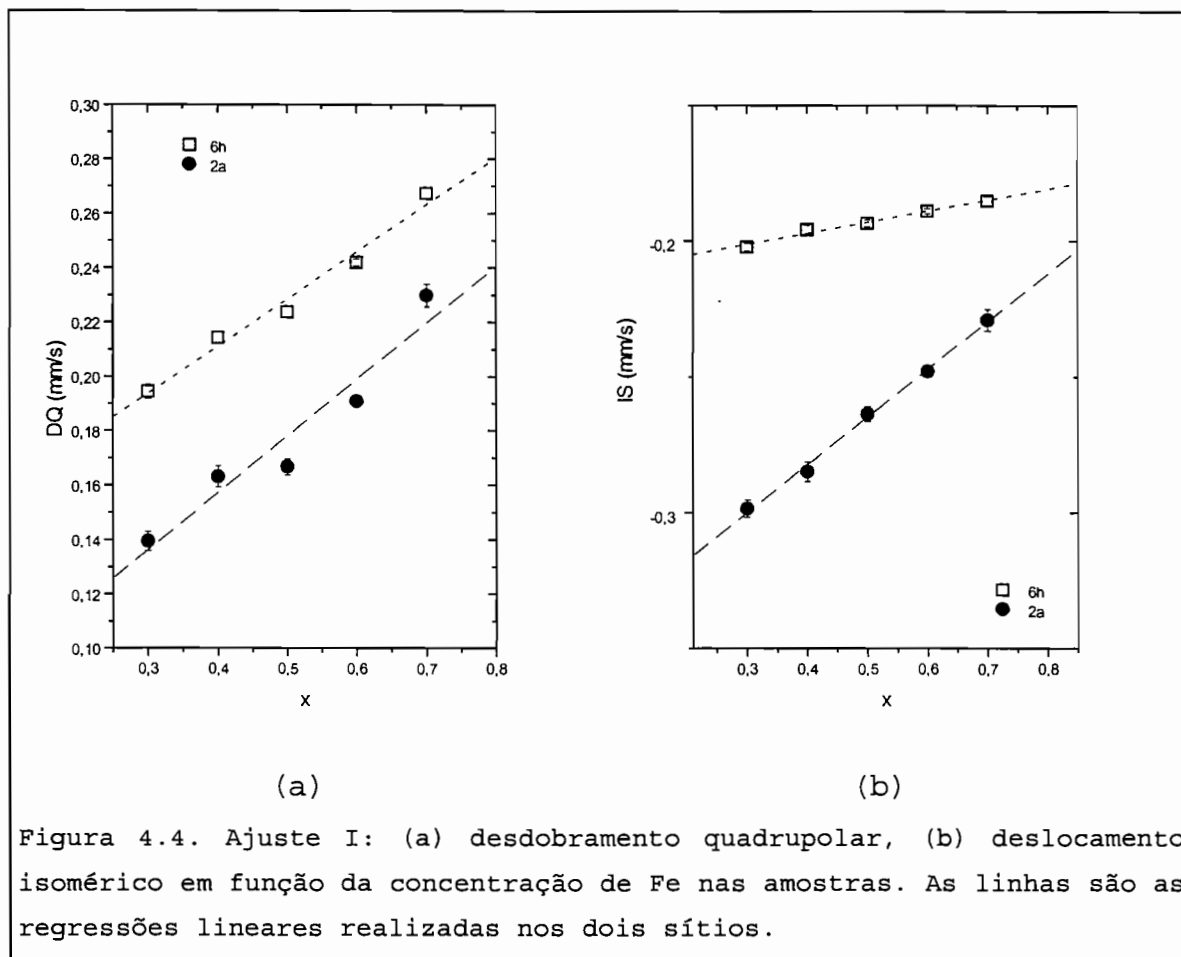
a) Ajuste I: os espectros ajustados com os dois dubletos onde cumpre-se a condição $DQ_{6h} > DQ_{2a}$, são apresentados na figura 4.3.

Os desdobramentos quadrupolares no sítio 6h são maiores que os do sítio 2a em todas as amostras, como pode observar-se na figura 4.3. O ajuste em cada amostra, posiciona o dubleto correspondente ao sítio 2a à esquerda do dubleto correspondente ao sítio 6h. Isto implica que o deslocamento isomérico é mais negativo para os átomos de Fe que se encontram no sítio 2a do que para os átomos que se encontram no sítio 6h. Na tabela 4.1, apresentam-se os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos destes ajustes.

Tabela 4.1. Valores dos parâmetros hiperfinos para os dois sítios cristalográficos obtidos do ajuste I. Os deslocamentos isoméricos foram obtidos com relação ao Fe- α . As incertezas são indicadas entre parênteses.

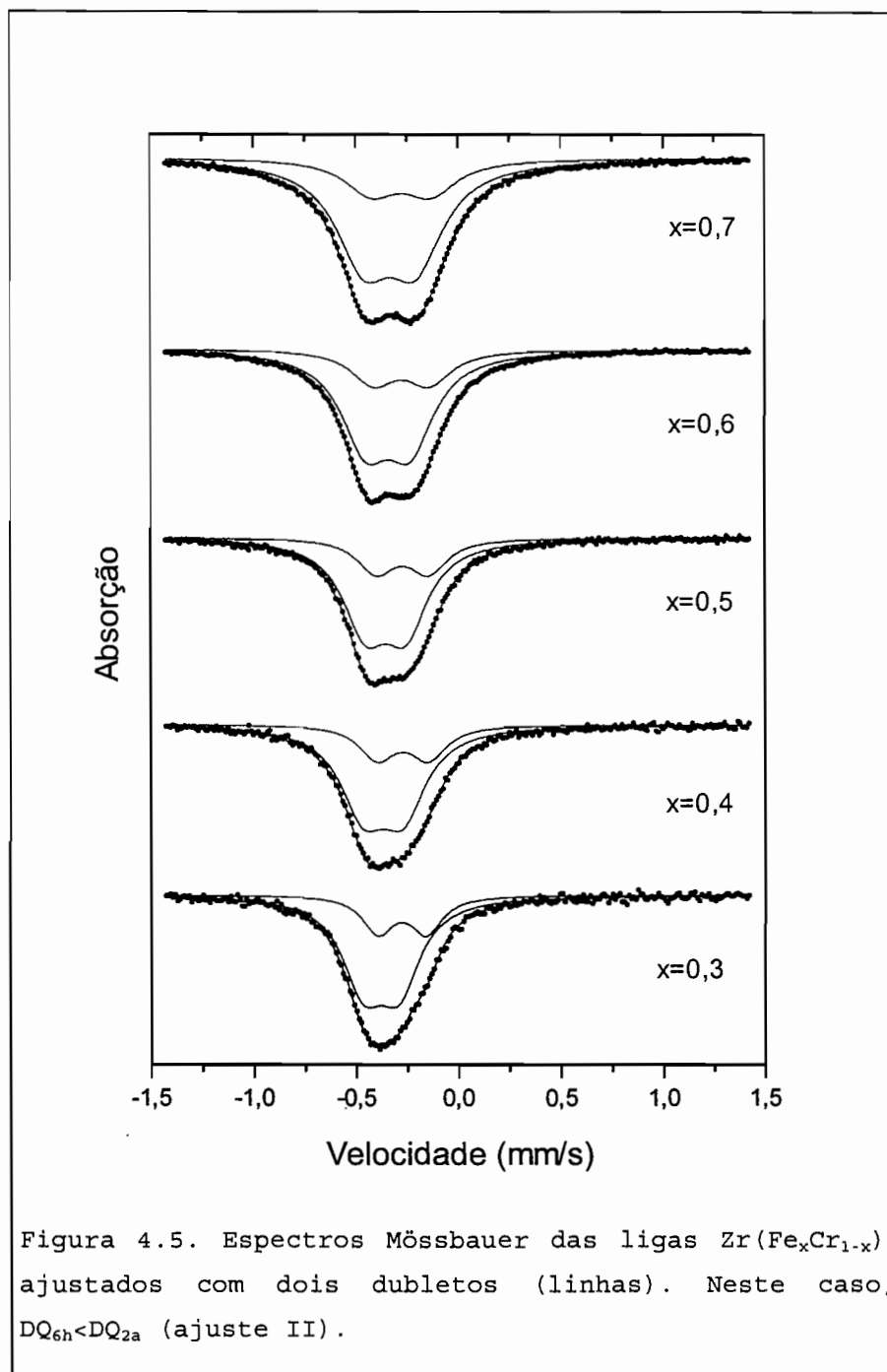
x	6h		2a	
	IS (mm/s)	DQ (mm/s)	IS (mm/s)	DQ (mm/s)
0.3	-0,202 (2)	0,195 (3)	-0,299 (4)	0,140 (4)
0.4	-0,196 (2)	0,214 (2)	-0,285 (4)	0,163 (3)
0.5	-0,194 (2)	0,224 (2)	-0,264 (3)	0,167 (3)
0.6	-0,189 (1)	0,242 (1)	-0,248 (2)	0,191 (2)
0.7	-0,185 (2)	0,267 (2)	-0,229 (4)	0,230 (4)

Os valores dos parâmetros hiperfinos mostram um comportamento linear com a concentração de Fe, como pode observar-se na figura 4.4.



As taxas de variação dos valores dos desdobramentos quadrupolares ($\frac{dDQ}{dx}$), obtidas da regressão linear, são próximas nos dois sítios: 0.173(15) mm/s para o sítio 6h e 0.209(34) mm/s para o sítio 2a. Para os valores dos deslocamentos isoméricos, a taxa $\frac{dIS}{dx}$ é bem diferente nos dois sítios: 0.041(3) mm/s no sítio 6h e 0.176(6) mm/s para o sítio 2a (aproximadamente quatro vezes maior).

b) Ajuste II: os espectros ajustados com dois dubletos onde cumpre-se a condição $DQ_{6h} < DQ_{2a}$, são apresentados na figura 4.5.



Os deslocamentos isoméricos do sítio 2a são maiores que os do sítio 6h e os desdobramentos quadrupolares do sítio 2a são maiores que os do sítio 6h para todas as amostras. Na tabela 4.2, apresentam-se os valores dos parâmetros hiperfinos encontrados neste ajuste.

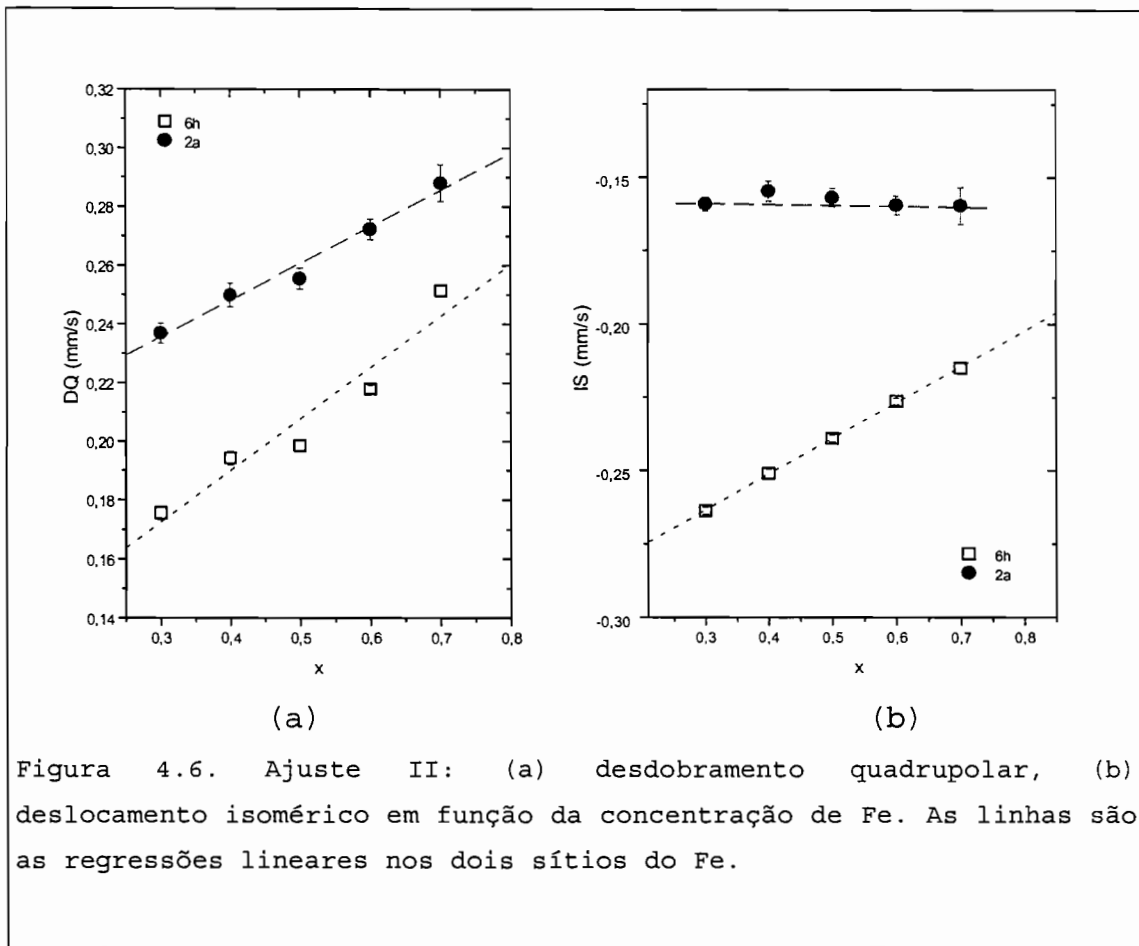
Tabela 4.2. Valores dos parâmetros hiperfinos para os dois sítios cristalográficos obtidos do ajuste II. Os deslocamentos isoméricos foram obtidos com relação ao Fe- α . As incertezas são indicadas entre parênteses.

x	6h		2a	
	IS (mm/s)	DQ (mm/s)	IS (mm/s)	DQ (mm/s)
0.3	-0,264 (1)	0,176 (2)	-0,159 (2)	0,237 (3)
0.4	-0,251 (1)	0,194 (2)	-0,155 (3)	0,250 (4)
0.5	-0,239 (1)	0,199 (2)	-0,157 (3)	0,256 (4)
0.6	-0,226 (1)	0,218 (1)	-0,159 (3)	0,272 (4)
0.7	-0,215 (2)	0,252 (2)	-0,160 (6)	0,288 (6)

O comportamento linear destes parâmetros hiperfinos em função da concentração de Fe é apresentado na figura 4.6. Os desdobramentos quadrupolares mostram uma taxa de variação ($\frac{dDQ}{dx}$) de 0.175(28) mm/s para o sítio 6h e de 0.125(11) mm/s para o sítio 2a. As taxas dos deslocamentos isoméricos ($\frac{dIS}{dx}$) são 0.123(1) mm/s para o sítio 6h e zero para o sítio 2a.

Os deslocamentos isoméricos obtidos experimentalmente são influenciados por dois efeitos: o efeito de origem puramente eletrônica e o efeito devido à variação das dimensões da rede. O deslocamento isomérico total pode ser aproximadamente separado na soma das duas contribuições [36,107]:

$$IS_t = IS_{ele.} + IS_{vol.} \quad (4.1)$$



Nas amostras estudadas, o efeito eletrônico é oposto ao efeito volumétrico, como pode observar-se na figura 4.7, onde foi graficado o $\Delta IS = IS(x_{Fe}=0.3) - IS(x_{Fe}=0.7)$ em função da variação relativa do volume $\Delta V/V$ (obtida da análise por raios-x) para o caso do ajuste II. Uma figura similar pode ser montada para o ajuste I. Este resultado é completamente oposto ao esperado em outros compostos de fases de Laves como $Zr(Fe_xAl_{1-x})_2$ [36,108] ou $Zr(Fe_xMn_{1-x})_2$ [109], onde estes dois efeitos são mutuamente favorecidos.

Com o objetivo de avaliar o efeito eletrônico independente do efeito volumétrico, a derivada da equação 4.1, com relação à concentração de Fe, fornece a seguinte taxa de variação eletrônica:

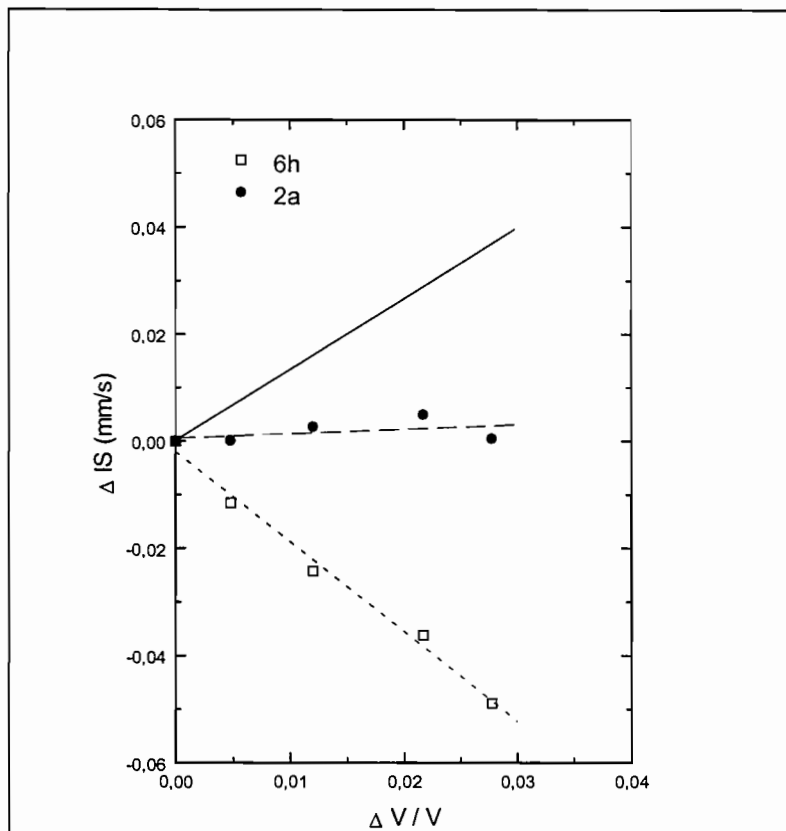


Figura 4.7. Dependência do deslocamento isomérico (ajuste II) nos sítios do Fe com o volume. A linha sólida é a dependência do deslocamento isomérico do Fe- α obtida em medidas de altas pressões por Williamson [110].

$$\frac{dIS_{ele.}}{dx} = \left(\frac{dIS_t}{dx} \right) - \left(\frac{dIS_{vol.}}{d \ln V} \right) \left(\frac{d \ln V}{dx} \right) \quad (4.2)$$

onde o termo volumétrico, para cada sítio de Fe, é calculado obtendo $\frac{d \ln V}{dx}$ a partir dos resultados de raios-x (capítulo 3) e usando o valor de $\frac{dIS}{d \ln V} = 1.33$ mm/s, encontrado por Williamson [110] em medidas de altas pressões no Fe- α . No caso do ajuste I, a taxa de variação eletrônica no sítio 2a,

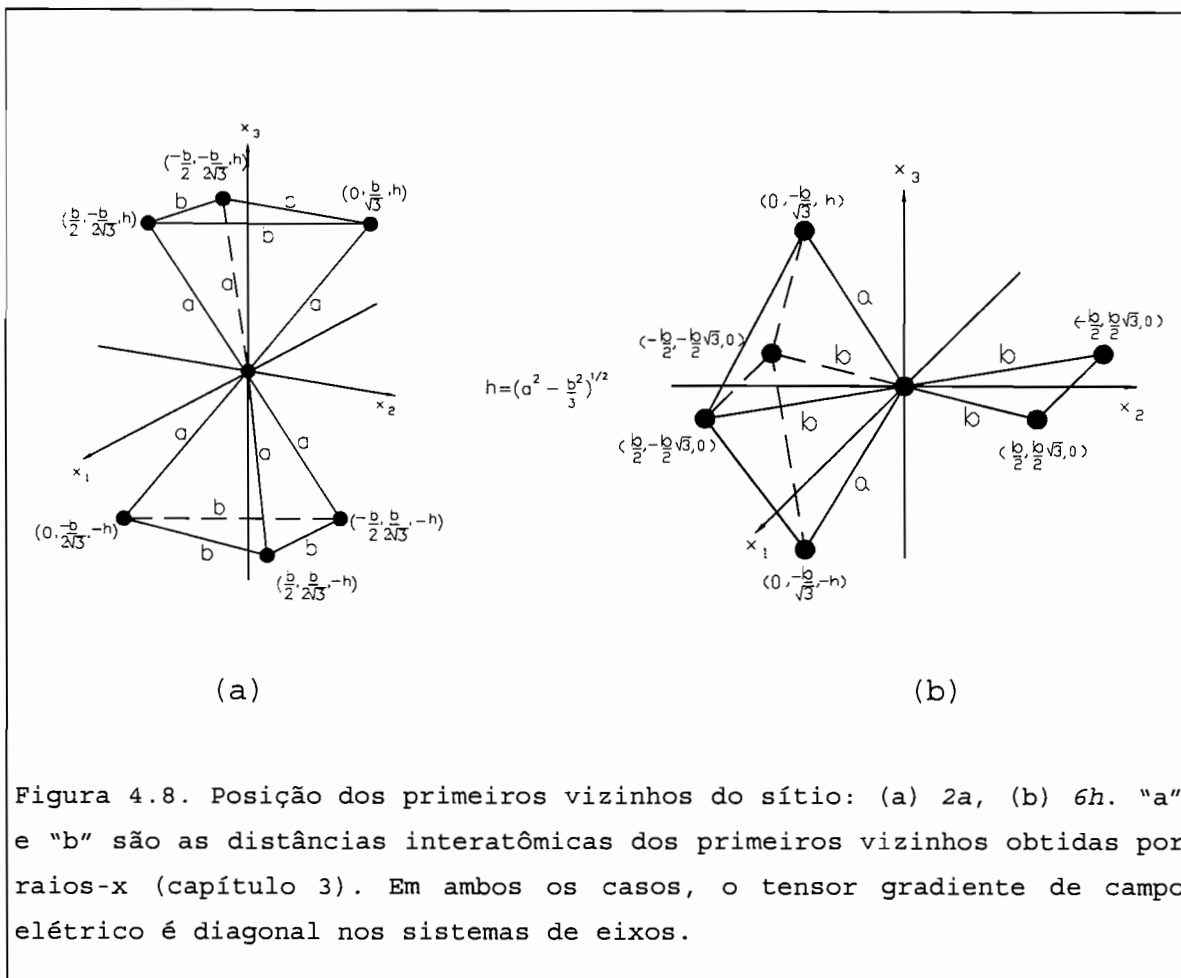
onde dIS_t/dx é maior, será incrementada mais ainda pela maior variação do volume para este sítio, lembrando que o volume do sítio 2a tem uma maior variação com a concentração de Fe. Esta variação desfavorece o ajuste I e favorece o ajuste II, onde a taxa eletrônica para o sítio 2a, com $dIS_t/dx \approx 0$, será compensada pela variação volumétrica. As taxas eletrônicas para o ajuste com $DQ_{6h} < DQ_{2a}$ são 0.150(26) e 0.217(4) mm/s para o sítio 2a e 6h, respectivamente.

Os deslocamentos isoméricos obtidos em relação a uma amostra padrão (Fe- α no caso), são uma medida da densidade de carga eletrônica (elétrons de caráter "s") na posição do núcleo do átomo de Fe nas amostras, em comparação com a densidade eletrônica na amostra padrão. Nos compostos estudados, o comportamento do deslocamento isomérico implica que a densidade eletrônica na posição do núcleo será maior nas amostras com maior concentração de Cr. Isto pode ser explicado pela variação da população de elétrons "3d" no sistema inteiro, os quais criam uma blindagem na densidade de carga eletrônica [36]. Esta população de elétrons "3d" vai decrescendo quando a concentração de Cr é aumentada nas amostras, dando como resultado uma maior densidade de carga eletrônica no núcleo de Fe.

Passemos à discussão dos desdobramentos quadrupolares. O gradiente de campo elétrico criado pelas assimetrias ou distorções locais, tem duas contribuições [26,36,111]:

$$eq = eq_{ele.}(1 - R) + eq_{rede}(1 - \gamma_{\infty}) \quad (4.3)$$

onde o R e γ_{∞} são os fatores de blindagem e anti-blindagem. O primeiro termo vem das camadas eletrônicas incompletas com simetria não esférica e o segundo da vizinhança ao átomo Mössbauer [28].



Assumindo o modelo de esferas atômicas que se tocam em um sistema metálico, o primeiro termo da equação 4.3 surge principalmente das perturbações que os elétrons de condução, que contêm a esfera atômica, sentem da vizinhança. Esse termo é essencialmente de sinal oposto ao segundo termo chamado termo da rede, que é produzido pela distribuição de carga, nuclear mais eletrônica, no interior das esferas vizinhas centradas nas posições dos átomos da rede. A magnitude do termo eletrônico depende, também, da densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi, $D(E_F)$ [111].

Para fazermos uma estimativa do termo da rede em função da simetria local, fizemos um cálculo usando o modelo de carga pontual considerando unicamente os primeiros vizinhos

do tipo "B" (átomos Fe/Cr) ao átomo de Fe posicionados nos sítios 2a e 6h. Para isto, utilizamos um valor de carga arbitrária q' , o valor do momento quadrupolar do núcleo de Fe é $Q=0.2$ barn e $\gamma_{\infty}=-9$ [28,29]. A simetria dos sítios 2a e 6h na célula hexagonal é $\bar{3}m$ (simetria axial) e mm , respectivamente, com os primeiros vizinhos (Fe/Cr) dispostos como mostrado na figura 4.8. As distâncias interatômicas dos primeiros vizinhos foram obtidas da análise por raios-x (capítulo 3).

O sistema de eixos da figura 4.8, foram escolhidos de tal forma que o tensor gradiente de campo elétrico (GCE) é diagonal em ambos os sítios (ver apêndice A).

Após um cálculo algébrico, é obtido o gradiente de campo elétrico no sítio 2a, rodeado pelas cargas q' , que é dado por:

$$V_{ZZ} = \frac{6q'}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2a^2 - b^2}{a^5} \right) \quad (4.4)$$

O parâmetro de assimetria, $\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}$, é nulo neste sítio devido à simetria axial ($V_{XX} = V_{YY}$).

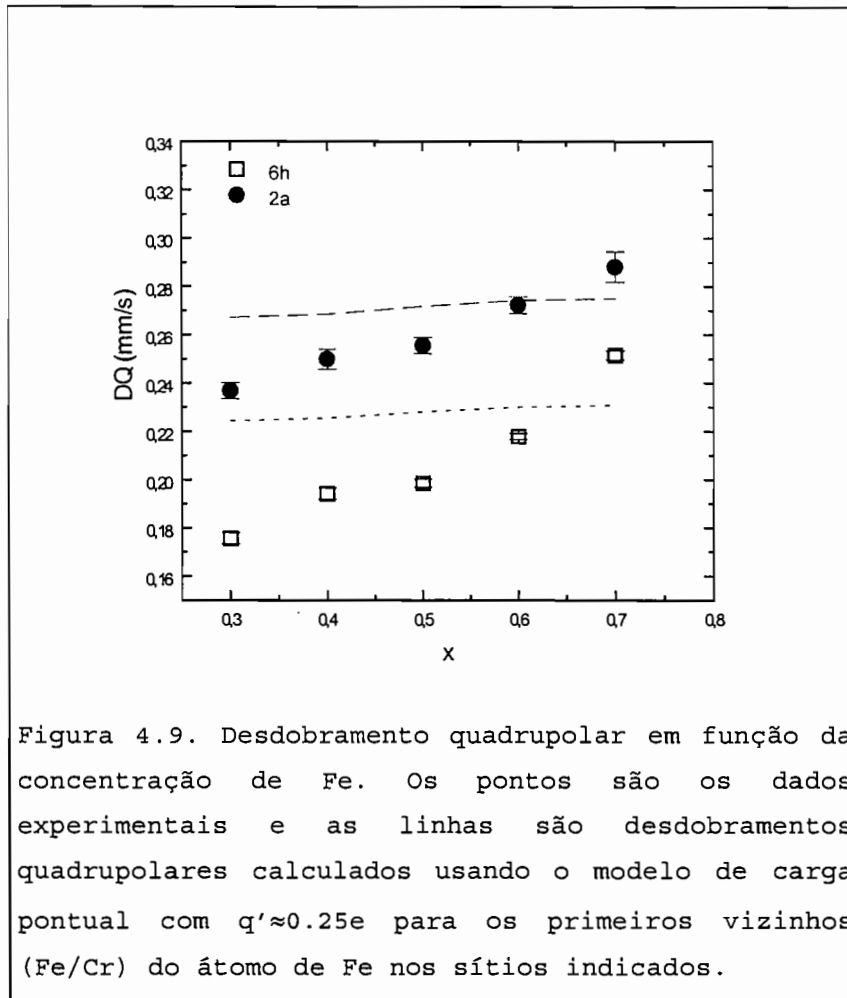
No sítio 6h, o gradiente de campo elétrico é dado por:

$$V_{ZZ} = \frac{q'}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{5}{b^3} + \frac{2(b^2 - a^2)}{a^5} \right], \quad (4.5a)$$

e o parâmetro de assimetria é dado por:

$$\eta = \frac{2(3a^2 - b^2)b^3 - 3a^5}{2(b^2 - a^2)b^3 + 5a^5} \quad (4.5b)$$

No apêndice A, são apresentados detalhes deste cálculo.



Deve-se observar que o eixo principal do gradiente de campo elétrico para o sítio 2a é paralelo ao eixo c da estrutura hexagonal (simetria axial) e perpendicular ao eixo c da estrutura (simetria planar), para o sítio 6h, como era esperado devido à simetria cristalina dos sítios. Ao substituir os valores das distâncias interatômicas obtém-se que o gradiente do campo elétrico no sítio 6h é menor que no sítio 2a. Este resultado justificaria a escolha do ajuste, onde $DQ_{6h} < DQ_{2a}$, mesmo com os cálculos aproximados obtidos aplicando o modelo pontual.

Na figura 4.9, apresenta-se o gráfico dos desdobramentos

quadrupolares obtidos experimentalmente e os desdobramentos quadrupolares calculados pelo modelo pontual nos dois sítios do Fe. Os valores experimentais representam aproximadamente 6% dos valores obtidos pelo modelo pontual. Isto é compatível com o citado por Watson e colaboradores [111] para metais onde os elétrons são não localizados e a esfera atômica contém uma carga efetiva, soma de nuclear e eletrônica, muito menor do que seria em um sistema de íon Fe livre. No nosso caso, para ter valores calculados próximos dos valores experimentais, a carga efetiva contida na esfera será aproximadamente $+0.25e^1$. Para manter o equilíbrio (carga zero), a carga positiva $0.25e$ seria compensada pela carga dos elétrons de condução que se encontram fora das esferas rígidas ideais.

A diferença na inclinação entre os pontos experimentais e as linhas calculadas sugere que a densidade de estados eletrônica, no nível de Fermi $D(E_F)$, cresce com a concentração de Fe.

Com relação às larguras de linha dos picos de absorção, estas têm valores que crescem com a concentração de Fe, como mostrado na tabela 4.3. A ocupação aleatória dos átomos de Fe/Cr na subrede de átomos "B" produzirá uma distribuição de probabilidades (geralmente binomial) [36,107,108,117-119]. No caso da fase de Laves C14, teremos, considerando só primeiros vizinhos, sete possíveis vizinhanças para os átomos de Fe: 0Fe, 1Fe, ..., 7Fe, cujas probabilidades dependem da concentração de Fe nas amostras. Como os desdobramentos quadrupolares aumentam em valor quando a concentração de Fe cresce, espera-se ter uma distribuição mais larga para altas concentrações de Fe. Os ajustes feitos com dois dubletos fornecem informações dos parâmetros hiperfinos representativos dessas distribuições (valores médios) e a

¹ "e" é o valor da carga eletrônica.

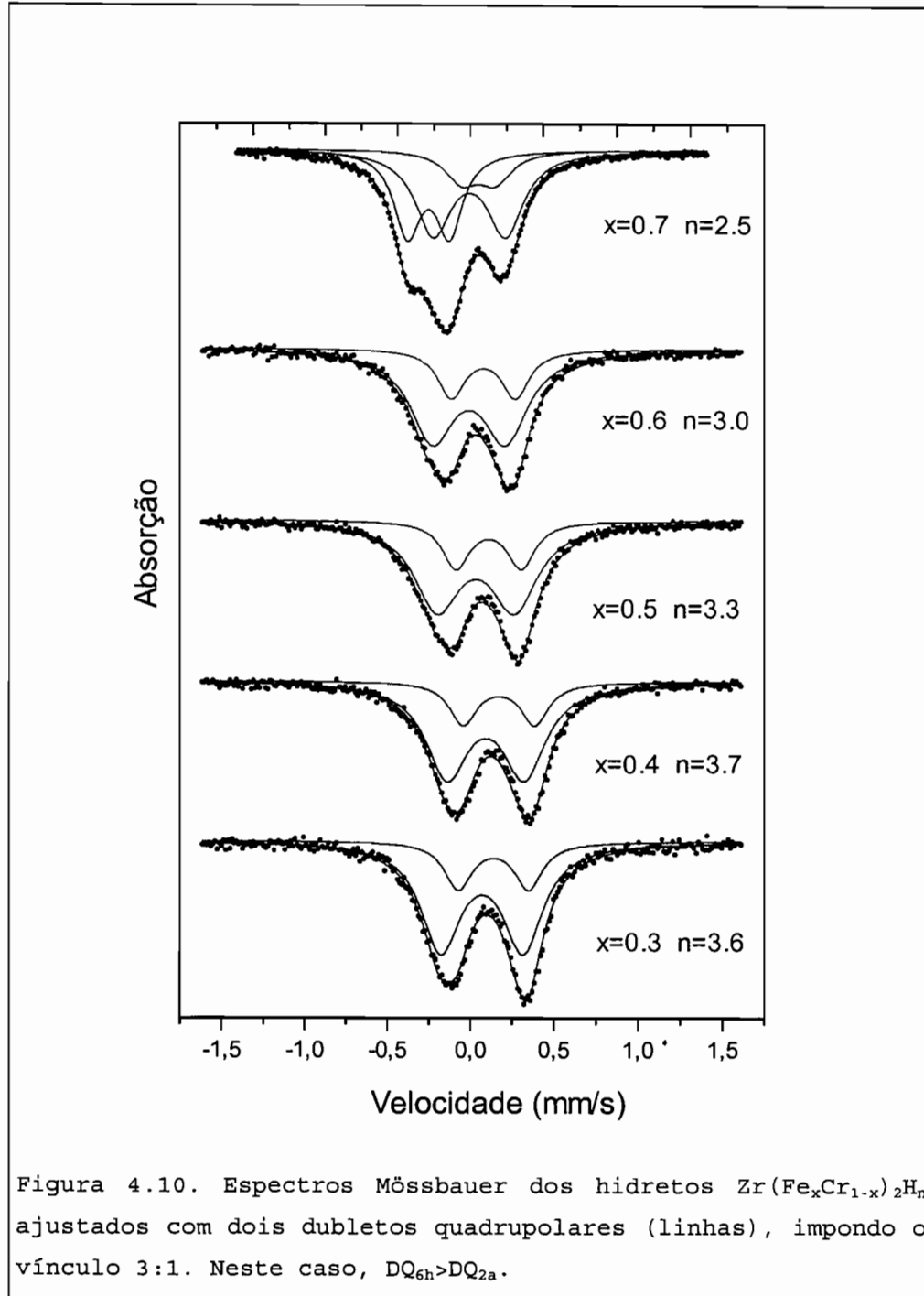
largura desses dubletos simulará a largura da distribuição em cada sítio. Vale a pena comentar que essa aleatoriedade na subrede "B", onde encontram-se os átomos de Fe, produz espectros muito parecidos aos espectros encontrados em sistemas amorfos ou amorfizados por diferentes métodos [112-116].

Tabela 4.3. Larguras das linhas (Γ) dos picos nos espectros Mössbauer para os dois sítios. As incertezas são indicadas entre parênteses.

x	Γ_{6h} (mm/s)	Γ_{2a} (mm/s)
0.3	0.255 (4)	0.200 (6)
0.4	0.275 (2)	0.233 (8)
0.5	0.267 (3)	0.242 (6)
0.6	0.288 (2)	0.288 (5)
0.7	0.325 (3)	0.351 (10)

4.1.2. Hidretos

Os espectros Mössbauer dos hidretos foram ajustados com dois dubletos quadrupolares correspondentes aos sítios 6h e 2a do átomo de Fe e impondo uma relação na população de 3:1. Na figura 4.10, apresentam-se os espectros ajustados.



Como pode observar-se na figura 4.10, todos os espectros são bem ajustados com dois dubletos, exceto no espectro da amostra mais rica em Fe, no qual um dubleto teve que ser adicionado. Este dubleto adicional, representa a fase que não absorveu hidrogênio (fase α). A porcentagem desta fase,

obtida da área espectral, é de 35%, consistente com o resultado obtido por raios-x que dá uma porcentagem de 30%. Nas outras amostras, a existência da fase α não é bem resolvida devido à baixa porcentagem desta fase (menor do que 2%) como foi obtida pela análise de raios-x.

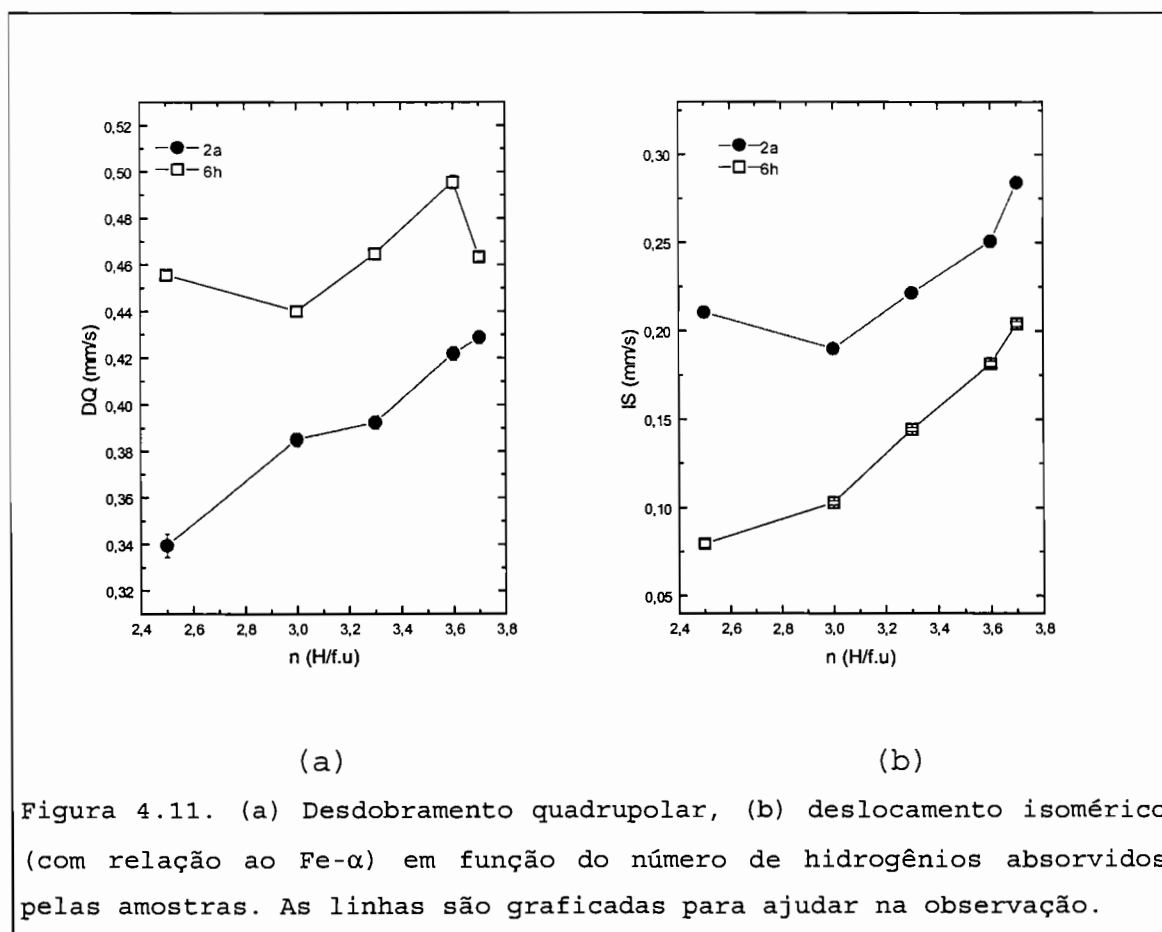
Nestes espectros, o problema da escolha entre dois ajustes também foi encontrado. No caso em que o $DQ_{6h} < DQ_{2a}$, os desdobramentos quadrupolares no sítio 2a são bastante grandes. Por exemplo, 0.639(5) mm/s para o hidreto com $x=0.5$. Baseado na evidência de que os interstícios tetraedrais formados por átomos do sítio 2a são probabilisticamente menos ocupados pelos átomos de hidrogênio [27], decidiu-se analisar o resultado com ajustes onde o $DQ_{6h} > DQ_{2a}$, os quais nos parecem mais razoáveis.

Tabela 4.4. Valores dos parâmetros hiperfinos para os dois sítios cristalográficos obtidos dos ajustes. Os deslocamentos isoméricos foram obtidos com relação ao Fe- α . As incertezas são indicadas entre parênteses.

x	n	6h		2a	
		IS (mm/s)	DQ (mm/s)	IS (mm/s)	DQ (mm/s)
0.3	3.6	0,182 (2)	0,496 (3)	0,251 (4)	0,422 (3)
0.4	3.7	0,204 (2)	0,463 (2)	0,284 (2)	0,429 (3)
0.5	3.3	0,145 (1)	0,465 (2)	0,222 (2)	0,392 (3)
0.6	3.0	0,103 (1)	0,441 (1)	0,190 (2)	0,385 (3)
0.7	2.5	0,080 (2)	0,456 (2)	0,211 (3)	0,340 (5)

Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes são apresentados na tabela 4.4. Uma característica importante dos deslocamentos isoméricos é que os seus valores são positivos. Esta característica também foi observada em outros hidretos [26,45,109,120-125].

Na figura 4.11, mostra-se o comportamento dos parâmetros hiperfinos em função do número de hidrogênios absorvidos nas amostras por fórmula unitária.



Os valores dos deslocamentos isoméricos dos hidretos são maiores para as amostras que absorveram mais hidrogênio, ou seja, para amostras com menor concentração de Fe. Para analisar o efeito que o hidrogênio produz ao entrar na rede, será considerada a diferença dos deslocamentos dos hidretos e das ligas, $\Delta IS = IS_H - IS_L$. Na figura 4.12, apresenta-se o

comportamento do ΔIS em função da variação relativa do volume da célula unitária que o hidrogênio produz ao alojarse na rede.

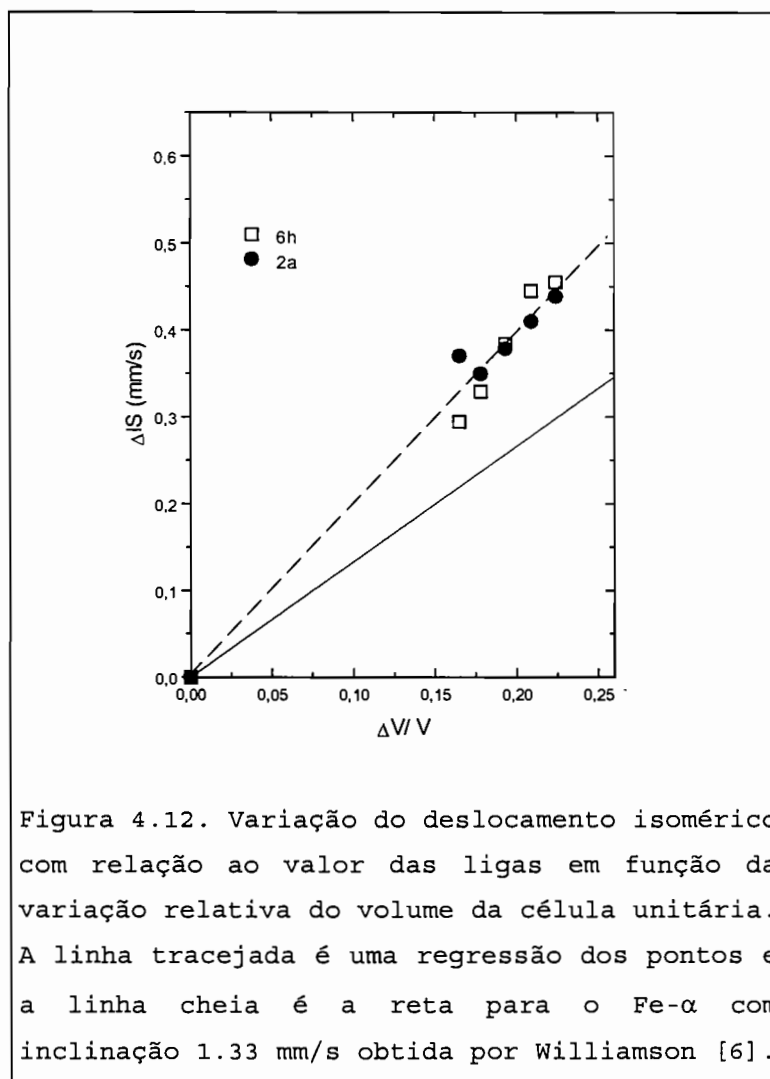


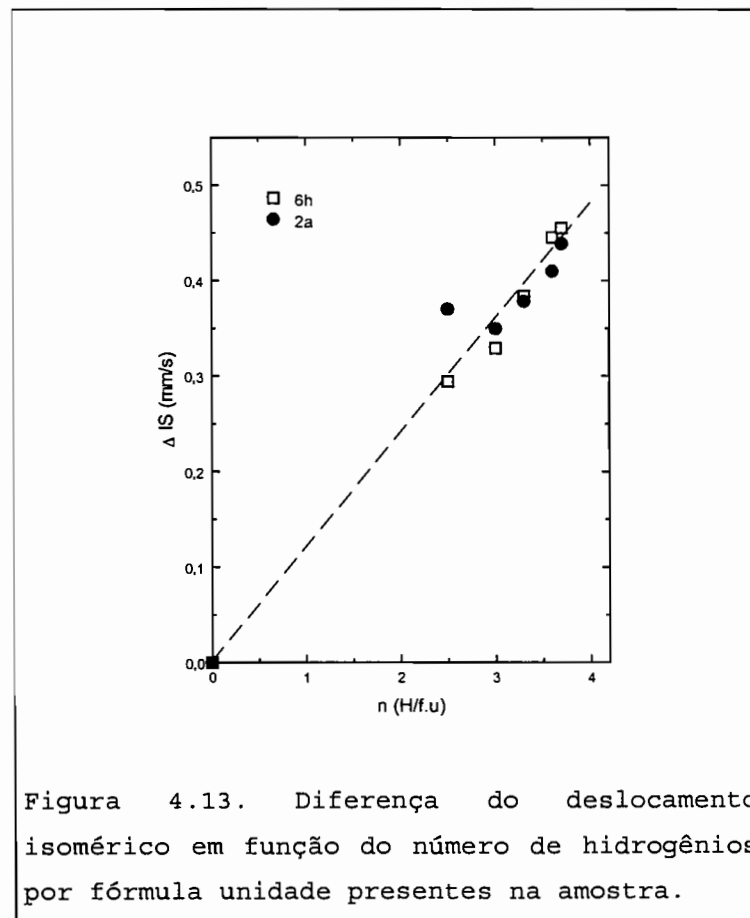
Figura 4.12. Variação do deslocamento isomérico com relação ao valor das ligas em função da variação relativa do volume da célula unitária. A linha tracejada é uma regressão dos pontos e a linha cheia é a reta para o Fe- α com inclinação 1.33 mm/s obtida por Williamson [6].

Como pode observar-se na figura 4.12, as diferenças dos deslocamentos isoméricos dos hidretos às ligas são essencialmente os mesmos nos dois sítios do Fe, e a taxa de variação destas diferenças com relação ao incremento relativo do volume é $d\Delta IS/d\Delta V/V = 2.0(1)$ mm/s. Esta taxa, maior que a esperada para uma simples expansão volumétrica ($\partial IS/\partial \ln V = 1.33$ mm/s [110]), implica que o efeito de expansão da rede é amplificado pelo efeito eletrônico que o hidrogênio

produz ao entrar na rede. Esta contribuição eletrônica no deslocamento isomérico pode ser quantificada usando a seguinte relação [26,109]:

$$\frac{d\Delta IS}{dn} = \left(\frac{\partial \Delta IS}{\partial n} \right)_V + \left(\frac{\partial \Delta IS}{\partial n} \right)_n \cdot \left(\frac{d \ln V}{dn} \right) \quad (4.6)$$

onde, o fator $d \ln V / dn$ do termo volumétrico é obtido da análise de raios-x. Neste caso, considera-se a variação do volume da célula unitária nos hidretos com relação ao volume das ligas $\ln V = (V_H - V_L) / V_L = 0.059(1)$.



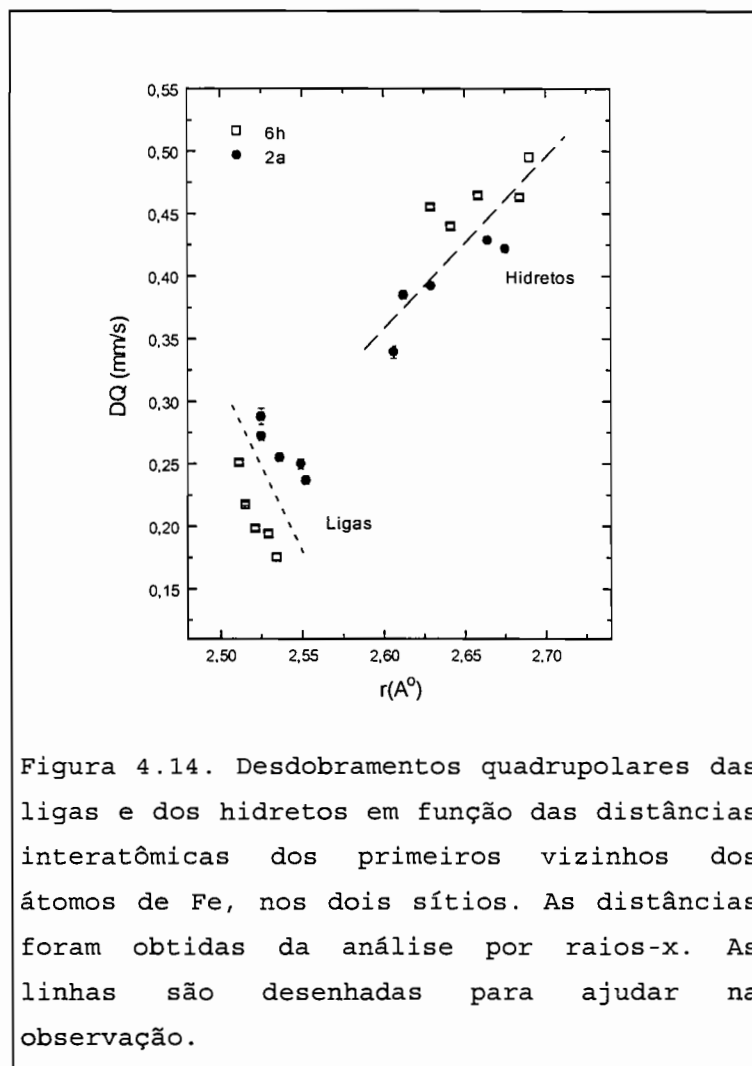
Na figura 4.13, é graficada a diferença dos deslocamentos isoméricos em função do número de hidrogênios presentes nas amostras por fórmula unidade. A taxa de

variação dos pontos experimentais obtida por regressão linear é $d\Delta IS/dn=0.12(1)$ mm/s nos dois sítios. Substituindo na equação 4.7, obtemos uma taxa $(d\Delta IS/dn)_v=0.04(1)$ mm/s para o efeito eletrônico a volume constante. Isto representa 50% do efeito induzido por variação volumétrica.

O sinal positivo do deslocamento isomérico implica em uma diminuição da densidade eletrônica na posição do núcleo Mössbauer. Uma explicação para essa diminuição foi dada através de cálculos de estrutura eletrônica por Gupta [125] em sistemas de $FeTiH_n$, que sugeriu uma transferência de carga de caráter "4s" do Fe para formar uma banda metal-hidrogênio de baixa energia. A existência desta banda foi inicialmente sugerida por Switendick em sistemas de hidretos metálicos binários através de cálculos numéricos [24]. Experimentalmente, a existência desta banda foi verificada por medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-x (XPS) nos hidretos $ZrMn_2H_n$ por Schlapbach [126].

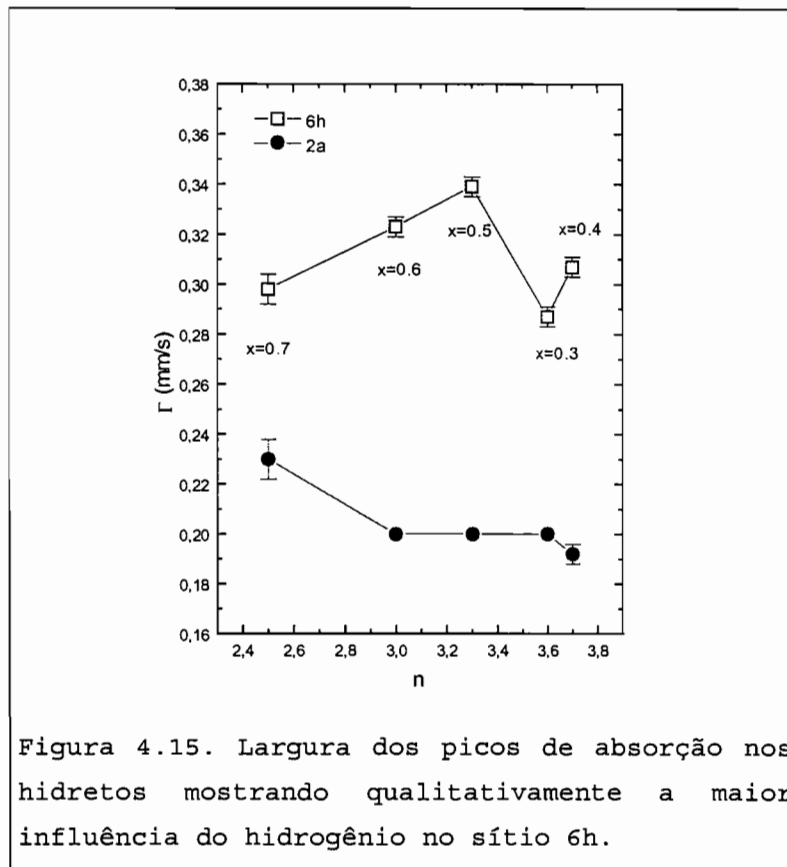
O crescimento do deslocamento isomérico, ao aumentar a quantidade de hidrogênio, é compatível com o modelo proposto por Gupta, uma vez que, quanto maior for o conteúdo de hidrogênio maior será a transferência de carga do Fe, ou seja, menor será a sua densidade eletrônica.

Os desdobramentos quadrupolares são profundamente afetados pela presença de hidrogênio na estrutura cristalina. Estes desdobramentos são duplicados no sítio 6h, enquanto que no sítio 2a o incremento é menor com relação às ligas. Os desdobramentos quadrupolares mostram um crescimento ao incrementar-se o conteúdo de hidrogênio nas amostras. O maior efeito no sítio 6h é esperado, uma vez que os tetraedros intersticiais com maior probabilidade de serem ocupados por átomos de hidrogênio são formados, na sua maioria, por átomos B do sítio 6h.



Os desdobramentos quadrupolares dos hidretos mostram um comportamento contrário ao comportamento das ligas. Isto indica que os efeitos de assimetria locais causados pelo alojamento nos interstícios do hidrogênio e os efeitos de carga perturbando a sua vizinhança, predominam sobre o efeito da vizinhança do átomo Mössbauer, que era o efeito mais importante nas ligas. Esses efeitos introduzidos crescem quando a população dos hidrogênios se incrementa na estrutura cristalina. Na figura 4.14, apresentam-se os desdobramentos quadrupolares das ligas e dos hidretos em função das distâncias interatômicas dos primeiros vizinhos dos átomos de Fe nos dois sítios. Esse gráfico mostra qualitativamente que

os desdobramentos quadrupolares nas ligas decresce com a distância ($DQ\alpha\frac{1}{r^3}$, equação 4.3), enquanto que nos hidretos os desdobramentos quadrupolares crescem com essa distância.



A maior influência do hidrogênio no sítio 6h pode ser qualitativamente observada nos maiores valores das larguras dos picos de absorção neste sítio com relação ao sítio 2a, como mostrado na figura 4.15. As larguras dos espectros das amostras com o número de hidrogênios $n=3.0$, 3.3 e 3.6 no sítio 2a foram fixadas em 0.20 mm/s, porque os valores destes parâmetros, quando deixados livres no ajuste, foram irreais (menores do que a largura natural). Estas larguras fixadas não influenciaram notoriamente nos valores dos outros parâmetros.

4.2. MEDIDAS MÖSSBAUER NA FAIXA DE TEMPERATURAS 78-340 K

4.2.1. Liga ZrFeCr

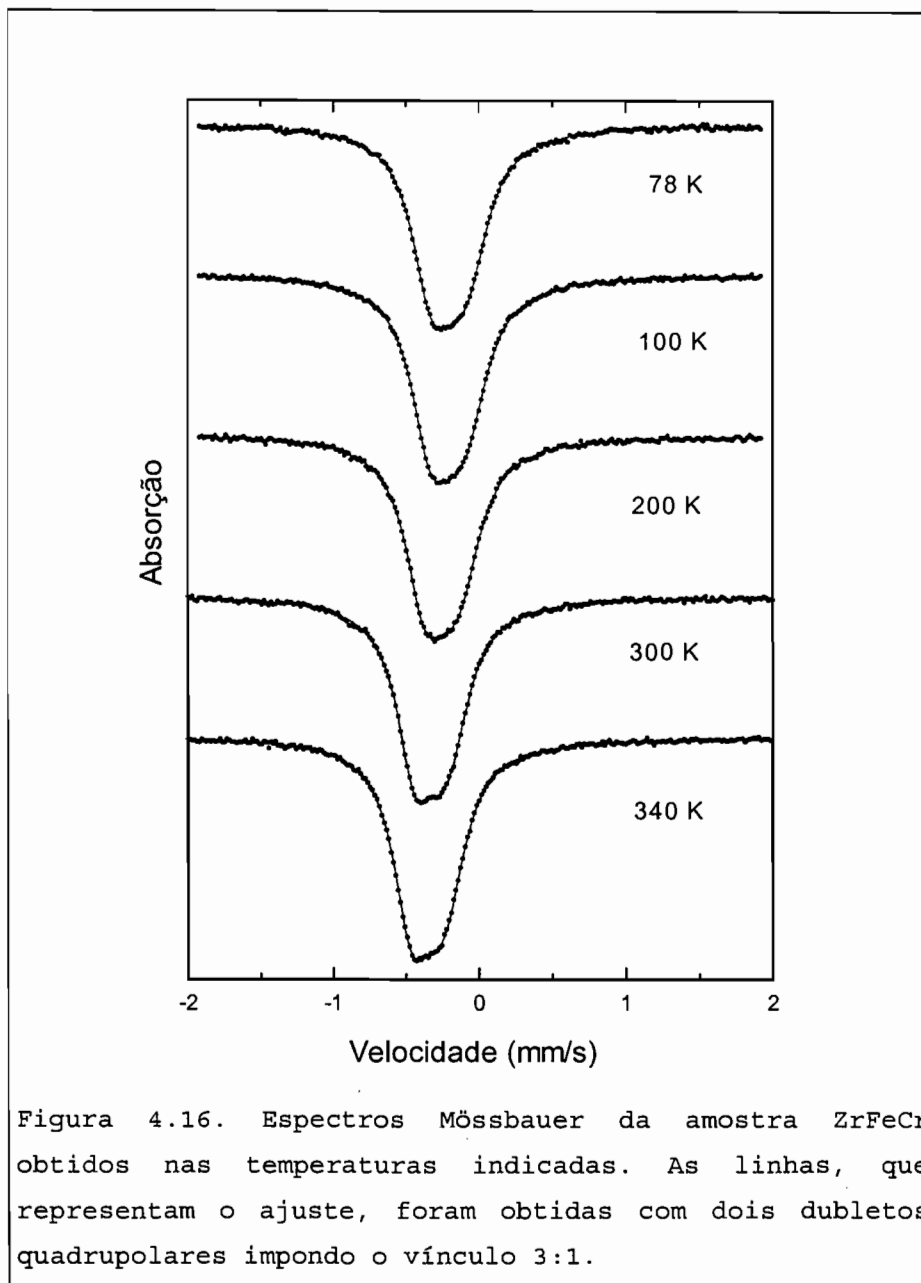
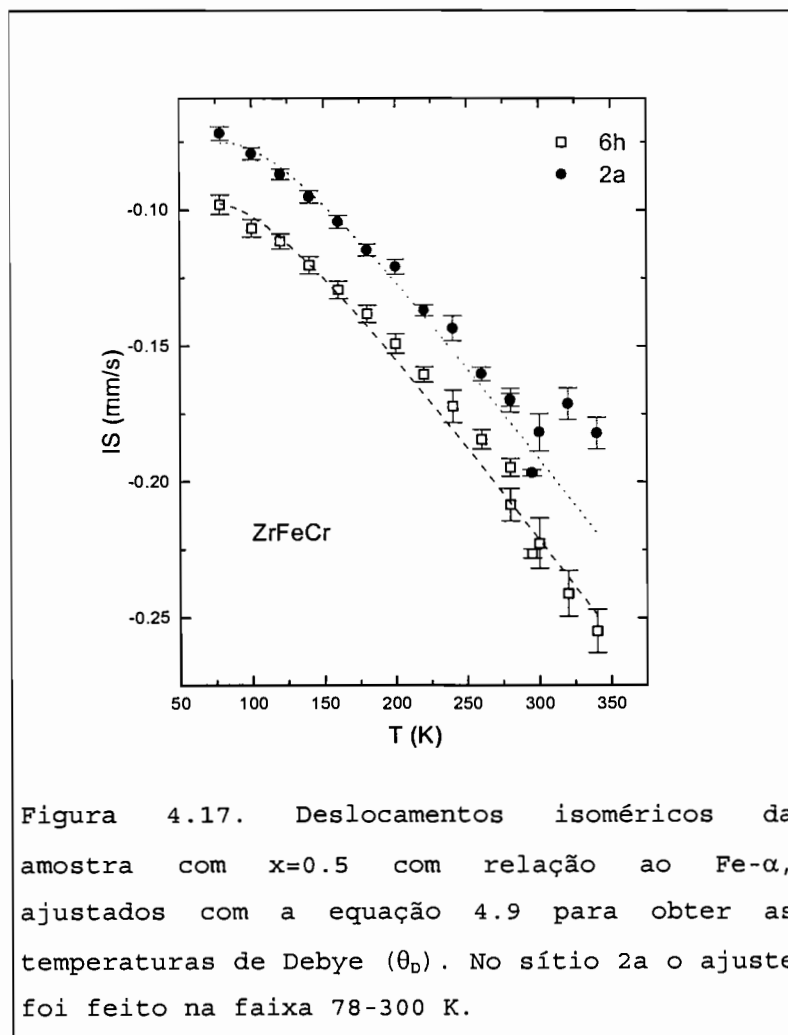


Figura 4.16. Espectros Mössbauer da amostra ZrFeCr obtidos nas temperaturas indicadas. As linhas, que representam o ajuste, foram obtidas com dois dubletos quadrupolares impondo o vínculo 3:1.

Os espectros Mössbauer obtidos na faixa de temperatura de 78-340 K, para a amostra ZrFeCr, foram ajustados com dois dubletos impondo o vínculo entre populações de 3:1 dos sítios cristalográficos 6h e 2a e optando-se pelo ajuste tipo II, conforme as conclusões da seção 4.1. Na figura 4.16, apresentam-se alguns dos espectros ajustados.



Os valores dos deslocamentos isoméricos no sítio 2a são maiores que os do sítio 6h e decrescem quando a temperatura é aumentada. Estes deslocamentos, quando a temperatura é variada, têm duas contribuições que se somam para dar um

deslocamento total: o deslocamento isomérico propriamente dito (ou deslocamento químico) devido às interações eletrostáticas comentadas no capítulo 1 e o deslocamento devido a efeitos dinâmicos dos átomos Mössbauer (vibrações dos átomos na rede) conhecido como deslocamento Doppler de segunda ordem ($-\frac{\langle v^2 \rangle}{2c}$). Este último introduz a dependência com a temperatura do deslocamento isomérico total.

O efeito dinâmico pode ser analisado aplicando o modelo de Debye para obter as temperaturas de Debye (θ_D). Na região de altas temperaturas, o deslocamento Doppler é dado por [129,131]:

$$IS_D = -\left(aT + \frac{b}{T}\right) \quad (4.7)$$

com

$$a = \frac{3k_B}{2Mc} = 730 \cdot 10^{-4} \text{ mms}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ e} \quad (4.8a)$$

$$b = \frac{3k_B\theta_D^2}{40Mc} = 3.65 \cdot 10^{-5} \theta_D^2 \text{ mms}^{-1}\text{K} \quad (4.8b)$$

O deslocamento isomérico total é dado por:

$$IS = C - aT - \frac{b}{T} \quad (4.9)$$

onde C é uma constante que contém o termo do deslocamento químico relativo ao Fe- α .

Na figura 4.17, apresenta-se o ajuste dos deslocamentos isoméricos utilizando a equação 4.9.

A temperatura de Debye obtida é ligeiramente maior no sítio 2a que no sítio 6h, como pode ser observado na tabela 4.5.

Por outro lado, os desdobramentos quadrupolares têm valores constantes em torno de 0.33 mm/s e 0.16 mm/s para o sítio 2a e 6h, respectivamente, na faixa de temperaturas 78-260 K. Acima destas temperaturas os DQ's mostram uma ligeira variação.

Tabela 4.5. Valores das temperaturas de Debye (θ_D) e das constantes C, obtidos do ajuste dos deslocamentos isoméricos para a amostra com $x=0.5$. As incertezas são indicadas entre parênteses.

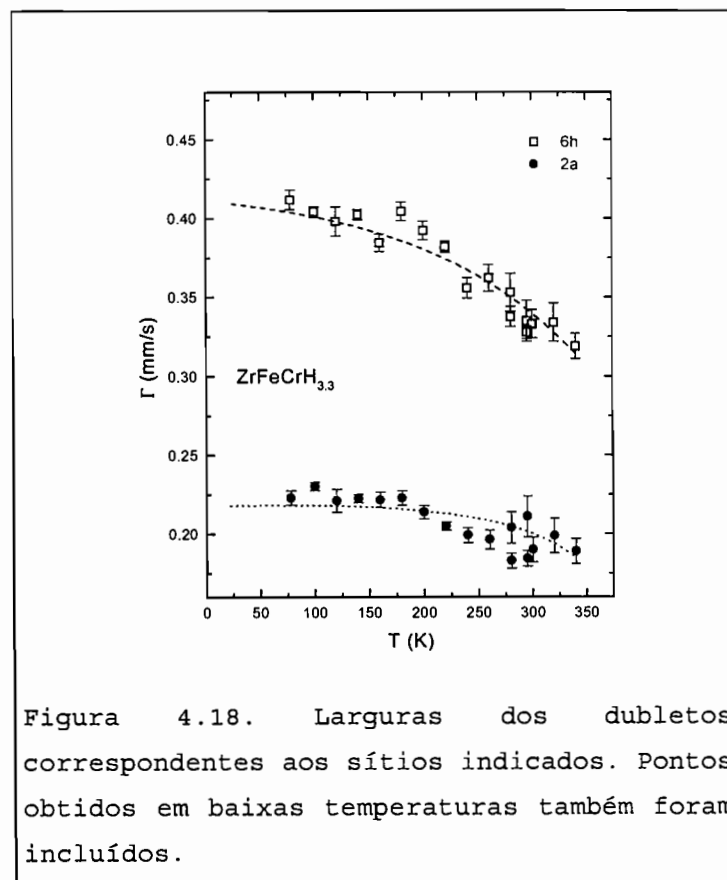
Sítio	θ_D (K)	C (mm/s)
2a	390 (10)	0.051 (3)
6h	330 (30)	0.010 (4)

4.2.2. Hidreto $ZrFeCrH_{3.3}$

Os espectros Mössbauer do hidreto $ZrFeCrH_{3.3}$ foram obtidos na faixa de temperatura 78-340 K. O ajuste destes espectros foi realizado com dois dubletos e mantendo o vínculo entre populações 3:1.

Estes espectros mostram uma característica interessante quando ajustados com os dois dubletos: a largura do sítio 6h varia significativamente com a temperatura, como mostrado na figura 4.18. A largura do sítio 2a também aparenta uma ligeira tendência a diminuir acima de 170 K.

A dependência da largura do sítio 6h com a temperatura é uma evidência das flutuações locais provocadas pelo hidrogênio, que afetam principalmente os átomos de Fe posicionados neste sítio. Estas flutuações produzem uma superposição de muitos dubletos quadrupolares para o sítio 6h. Foi realizado um segundo ajuste com uma distribuição de dubletos quadrupolares para o sítio 6h e um dubleto para o sítio 2a, mantendo-se a largura constante.



Alguns espectros ajustados com uma distribuição de DQ e um dubleto, são mostrados na figura 4.19.

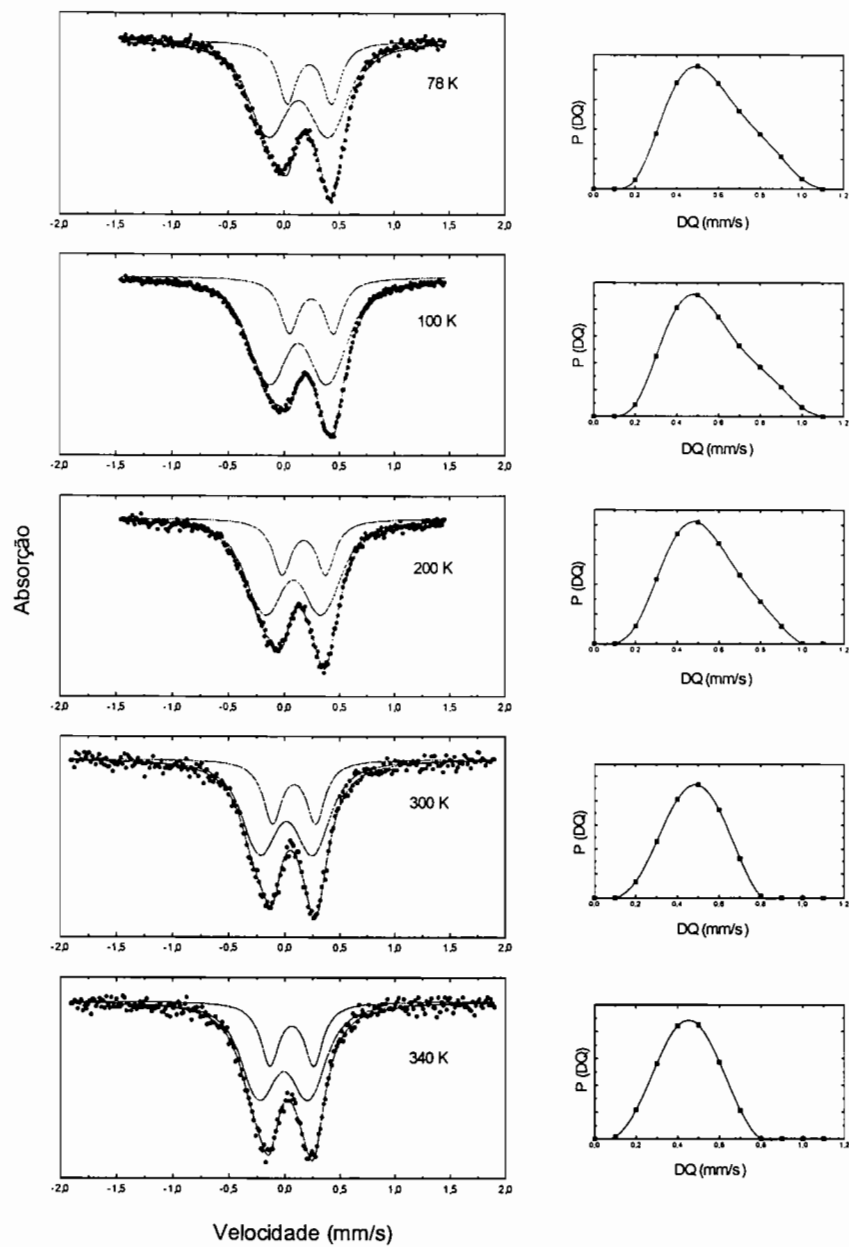
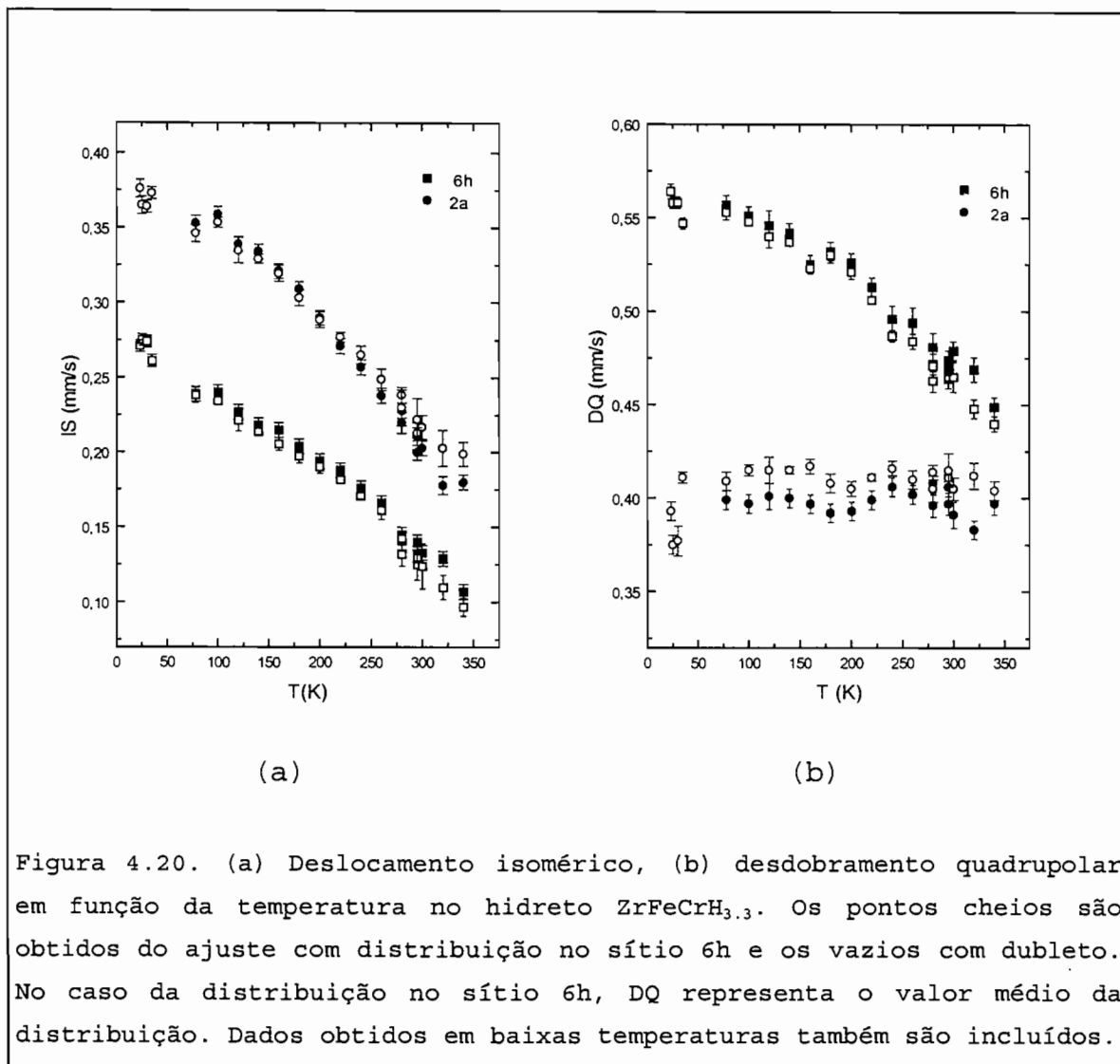


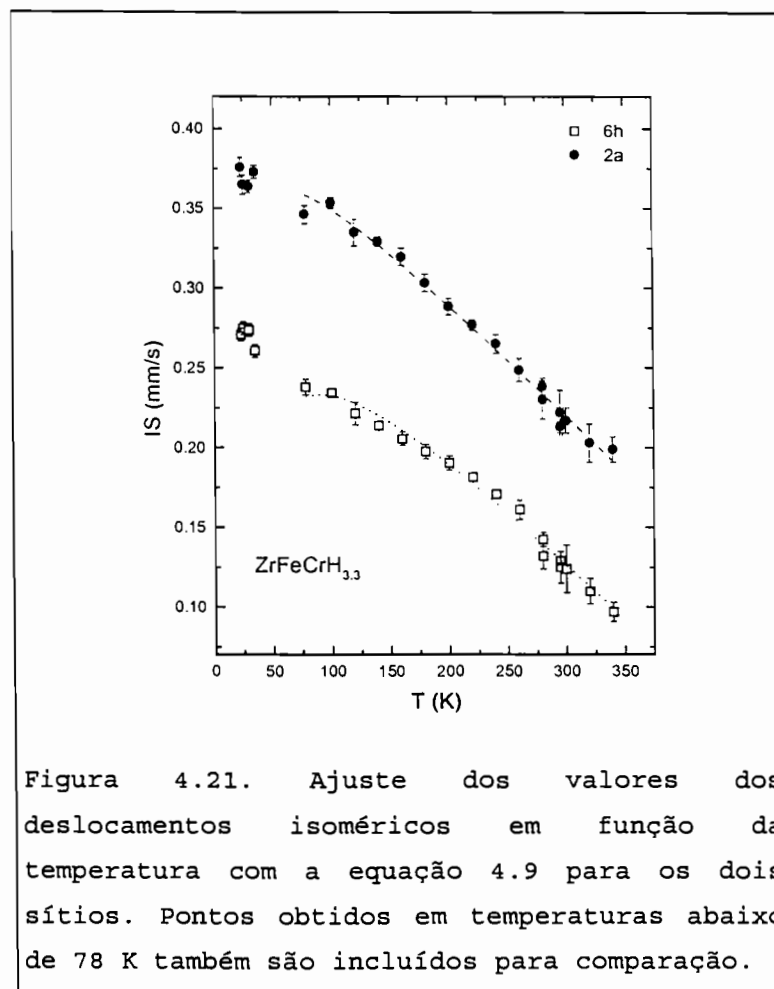
Figura 4.19. Espectros Mössbauer do hidreto $ZrFeCrH_{3.3}$ ajustados com uma distribuição de dupletos quadrupolares para o sítio 6h e um duplete quadrupolar para o sítio 2a. A distribuição para o sítio 6h é mostrada à direita. As larguras de linha foram: 0.30 mm/s na distribuição e 0.20 mm/s para o duplete do sítio 2a, mantidas constantes.



Os comportamentos dos parâmetros hiperfinos: deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar, obtidos pelos dois ajuste, são compatíveis. No caso do ajuste com distribuição de dubletos no sítio 6h, os valores dos parâmetros hiperfinos foram os valores médios da distribuição. Na figura 4.20, apresentam-se os gráficos destes parâmetros obtidos pelos dois métodos para comparação.

Os deslocamentos isoméricos do sítio 2a são maiores do que os deslocamentos isoméricos do sítio 6h em toda a faixa de temperatura. Do mesmo modo que na liga $ZrFeCr$ estudada nesta faixa de temperatura, podemos obter informação da

temperatura de Debye para cada sítio ajustando os pontos com a equação 4.9. Este ajuste na faixa 78-340 K é mostrado na figura 4.21.



O valor da temperatura de Debye (θ_D) para o sítio 6h é maior que o θ_D do sítio 2a, como mostrado na tabela 4.6. Esta diferença é esperada, já que os interstícios mais prováveis de serem ocupados contêm átomos de Fe 6h. Aparentemente, os átomos de hidrogênio produzem um ambiente local mais compacto para este sítio. No sítio 2a, espera-se um menor θ_D , já que o ambiente local deste sítio é menos compacto por participarem de tetraedros na maioria vazios, como por exemplo, os sítios 2a dos tetraedros B4, os quais não contêm hidrogênio nos seus

centros [27].

Tabela 4.6. Temperaturas de Debye (θ_D) obtidas dos dados do deslocamento isomérico para o $ZrFeCrH_{3,3}$. As constantes C também são incluídas. As incertezas são indicadas entre parênteses.

sítio	θ_D (K)	C (mm/s)
6h	400 (20)	0.365 (3)
2a	260 (30)	0.447 (3)

Por outro lado, os desdobramentos quadrupolares nos dois sítios mostram um comportamento diferente com a temperatura. Estes desdobramentos são essencialmente constantes no sítio 2a, com valor em torno de 0.4 mm/s. Já no sítio 6h, estes desdobramentos variam desde 0.56 mm/s, em temperaturas baixas, até 0.44 mm/s, em temperaturas altas ($T=340$ K).

A variação dos desdobramentos quadrupolares com a temperatura no sítio 6h pode ser atribuída à difusão do hidrogênio pelos interstícios da rede cristalina [26,45]. Em baixas temperaturas, o tempo dos hidrogênios permanecerem nos interstícios (τ_r) é bem maior que o tempo característico da interação hiperfina, ou seja, a transição entre dois estados hiperfinos flutuantes (τ_{hf}). Nestas condições, os hidrogênios são considerados em repouso e, devido à aleatoriedade com que os átomos de hidrogênio encontram-se distribuídos na estrutura, o padrão hiperfino consistirá de uma superposição de desdobramentos quadrupolares. Em altas temperaturas, o tempo de permanência τ_r é bem menor que τ_{hf} e os hidrogênios difundem-se com facilidade pelos interstícios. Neste caso, será observado um padrão hiperfino que consistirá de um único

desdobramento quadrupolar (com média temporal). No caso em que $\tau_r \approx \tau_{hf}$, o padrão hiperfino consiste em uma mistura complicada de desdobramentos quadrupolares similar ao caso de relaxação superparamagnética comentada no capítulo 1.

O modelo semi-empírico usado por Negita e colaboradores [132] para estudar a reorientação do NH_4^+ em sais por medidas de ressonância quadrupolar nuclear (NQR) e, posteriormente, por Partiti e colaboradores [130] para estudar esse tipo de reorientação do ND_4^+ em sais da mesma família por espectroscopia Mössbauer, será usado para analisar o comportamento dos desdobramentos quadrupolares deste hidreto intermetálico. No modelo, estes desdobramentos quadrupolares são expressos por [130]:

$$DQ(T) = DQ_0 + DQ(T)_H \quad (4.10a)$$

$$DQ(T) = DQ_0 + \frac{DQ_r \tau_r + DQ_p \tau_p}{\tau_r + \tau_p} \quad (4.10b)$$

onde DQ_r é a contribuição ao desdobramento quadrupolar quando o hidrogênio encontra-se em equilíbrio por um tempo τ_r e DQ_p é a contribuição ao desdobramento quadrupolar quando o hidrogênio encontra-se saltando entre dois interstícios gastando um tempo τ_p nos saltos. No termo DQ_0 estão incluídas todas as outras contribuições alheias à flutuação do ambiente local criada pela difusão do hidrogênio, sendo independente da temperatura. Assumindo $\tau_r = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$, onde $\tau_0 \approx 10^{-14}$ s e $\tau_p \approx 10^{-12}$ s [132], E_a representa a barreira de energia que o hidrogênio precisa vencer para difundir-se (energia de difusão). Após um acomodamento algébrico, temos:

$$DQ(T) = DQ(0) + \frac{(DQ(\infty) - DQ(0))(1 + \frac{\tau_0}{\tau_p})}{1 + \frac{\tau_0}{\tau_p} \exp(\frac{E_a}{k_B T})} \quad (4.11)$$

onde,

$$DQ(0) = DQ_o + DQ_r \quad (4.12a)$$

e

$$DQ(\infty) - DQ(0) = \frac{DQ_p - DQ_r}{1 + \frac{\tau_0}{\tau_p}}, \quad (4.12b)$$

para baixas e altas temperaturas, respectivamente.

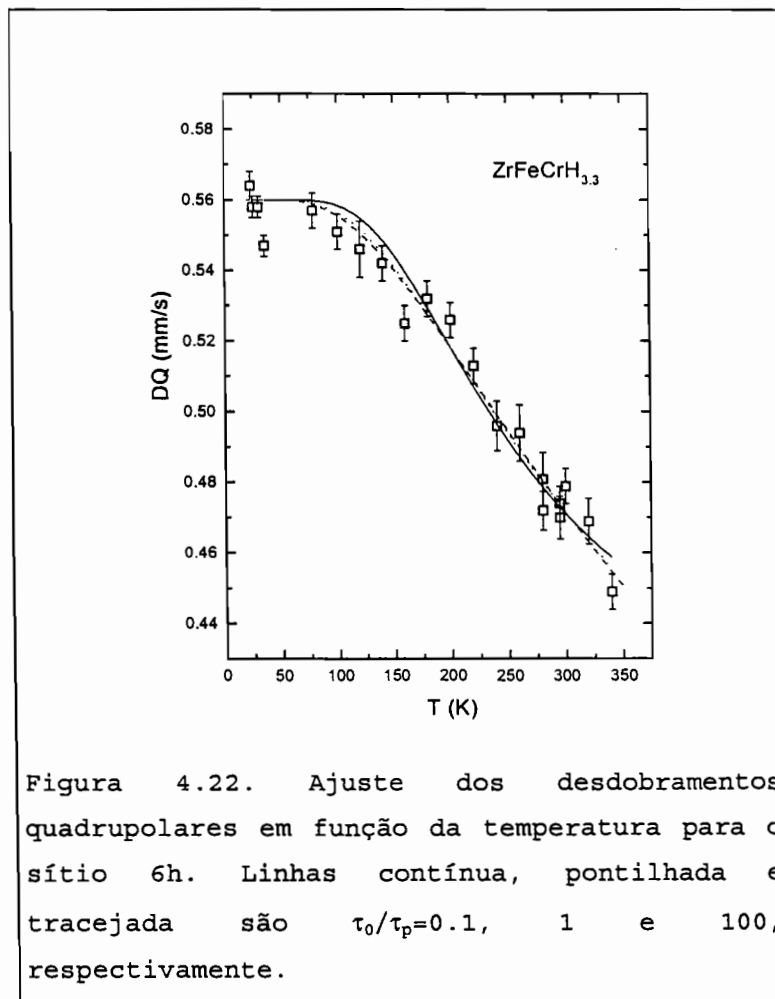


Figura 4.22. Ajuste dos desdobramentos quadrupolares em função da temperatura para o sítio 6h. Linhas contínua, pontilhada e tracejada são $\tau_0/\tau_p=0.1$, 1 e 100, respectivamente.

Usando o valor $DQ(0) = (0.56 \pm 0.05)$ mm/s obtido dos pontos experimentais em baixas temperaturas, podemos obter os valores de $DQ(\infty)$ e E_a ajustando a curva do desdobramento quadrupolar em função de T , como mostrado na figura 4.22.

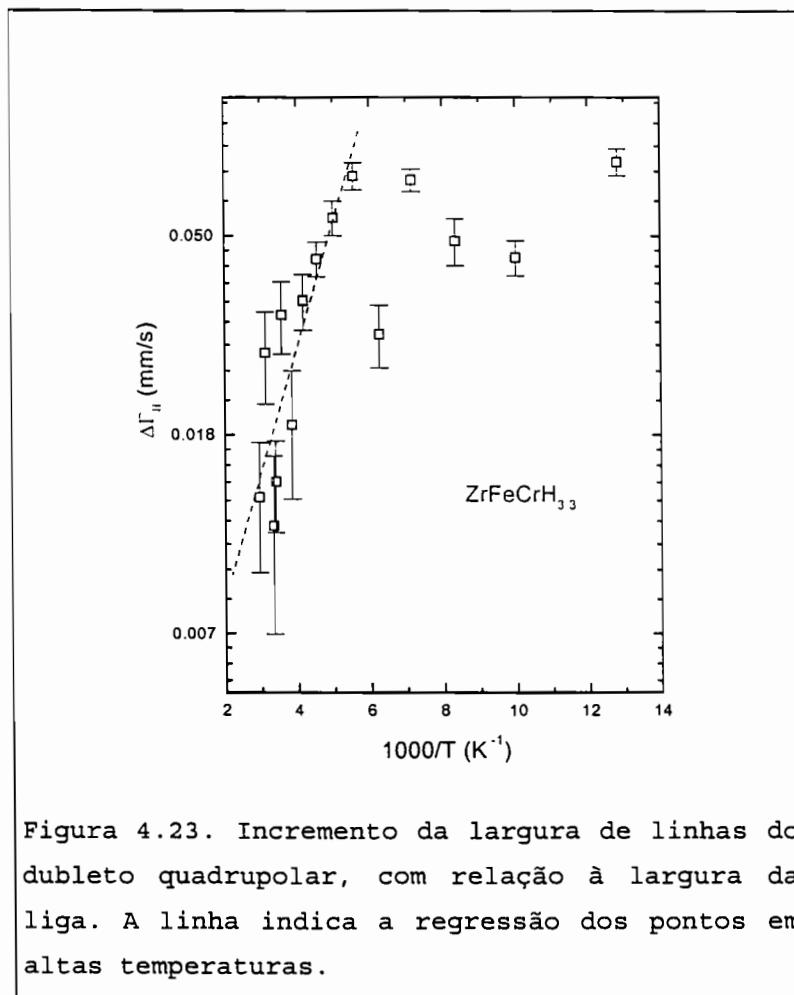
Em vista da impossibilidade de ajustar o parâmetro τ_0/τ_p e do desconhecimento de um valor apropriado para compostos metálicos hidretados, apresenta-se uma série de possibilidades para τ_0/τ_p , que fornecem as energias indicadas na tabela 4.7. Vale a pena observar que esta energia de ativação alcança um valor assintótico em torno de 450 K para altos τ_0/τ_p .

Tabela 4.7. Parâmetros obtidos do ajuste dos desdobramentos quadrupolares em função da temperatura para os valores da relação τ_0/τ_p . As incertezas são indicadas entre parênteses. A qualidade do ajuste (χ^2) também é incluída.

τ_0/τ_p	$DQ(\infty)$ (mm/s)	E_a/k_B (K)	χ^2
0.1	0.396(9)	700(30)	2.55
1	0.277(26)	505(30)	2.10
10	0.185(41)	455(30)	2.05
100	0.168(44)	450(30)	2.04

Por outro lado, Heidemann e colaboradores [26,123] obtiveram a energia de ativação E_a , através do incremento da largura da linha de absorção, com relação à largura da linha, em função da temperatura, no sistema $TaH_{0.018}$. Usando a teoria estocástica, os autores encontraram a seguinte relação para o incremento da largura de linha:

$$\Delta\Gamma_H \propto \tau_r = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.13)$$



Do gráfico do $\ln\Delta\Gamma_H$ em função do inverso da temperatura, pode obter-se o valor da energia de ativação. Na figura 4.23, apresenta-se o gráfico para a largura de linha do sítio 6h obtida do ajuste com dois dubletos quadrupolares. O ajuste é efetuado na faixa de 180 a 340K fornecendo o valor $\frac{E_a}{k_B} = 620(100)$ K. Este valor é compatível com o obtido na análise dos desdobramentos quadrupolares, para o caso em que

$\tau_0/\tau_p=0.1$, e é menor quando comparado ao valor de energia de ativação obtido no sistema $TaH_{0.018}$ ($\frac{E_a}{k_B}=1700$ K) [26,123]. Não foram encontradas referências destas energias para hidretos pseudobinários de fases de Laves. Este valor baixo da energia de ativação significa que o hidrogênio encontra grande facilidade para difundir-se, ou seja, saltar de um interstício para outro nestes compostos estudados ricos em hidrogênio. Esta facilidade é incrementada ao aumentar a temperatura.

Medidas em temperaturas mais altas ($T>340$ K) são necessárias para confirmar este comportamento da largura de linha do sítio 6h.

4.3. MEDIDAS MÖSSBAUER À TEMPERATURA AMBIENTE DOS HIDRETOS $ZrFeCrH_n$

Espectros Mössbauer dos hidretos $ZrFeCrH_n$ com $n=0, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0$ e 3.0 , preparados em altas pressões (40 atm), foram obtidos à temperatura ambiente. Todos os espectros apresentam coexistência das fases não hidretada (α) e hidretada (β). Cada fase foi ajustada com dois dubletos quadrupolares impondo-se o vínculo 3:1 entre populações dos sítios cristalográficos 6h e 2a. Nos dois extremos, $n=0$ e $n=3.0$, os ajustes foram feitos considerando só a fase correspondente. Na figura 4.24, são apresentados alguns espectros ajustados onde indicam-se as fases mencionadas.

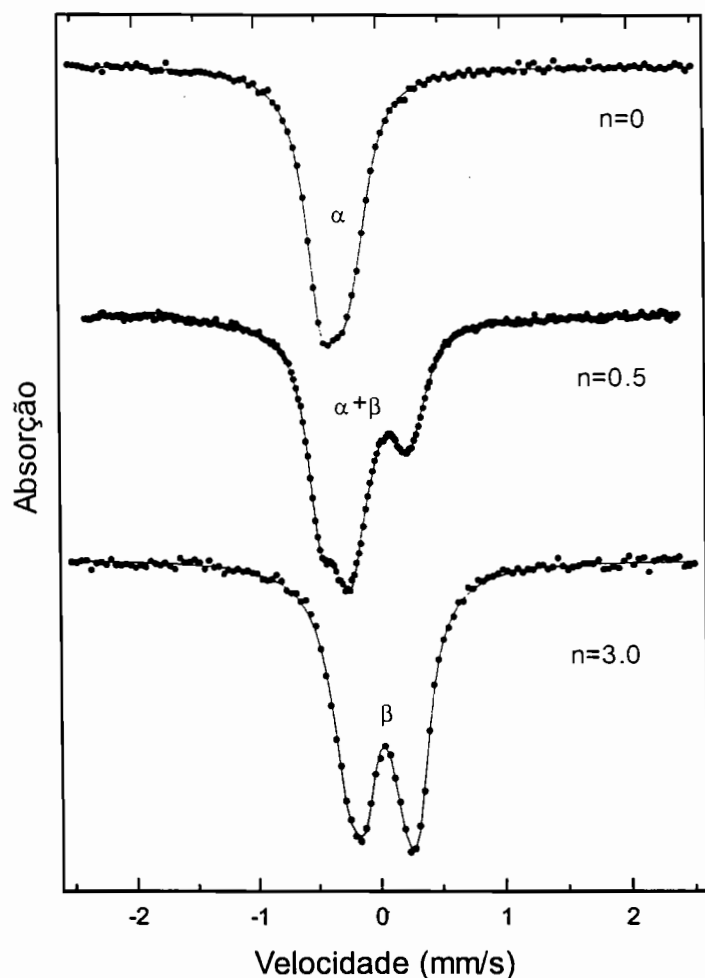
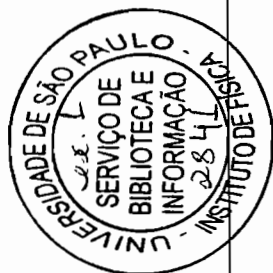
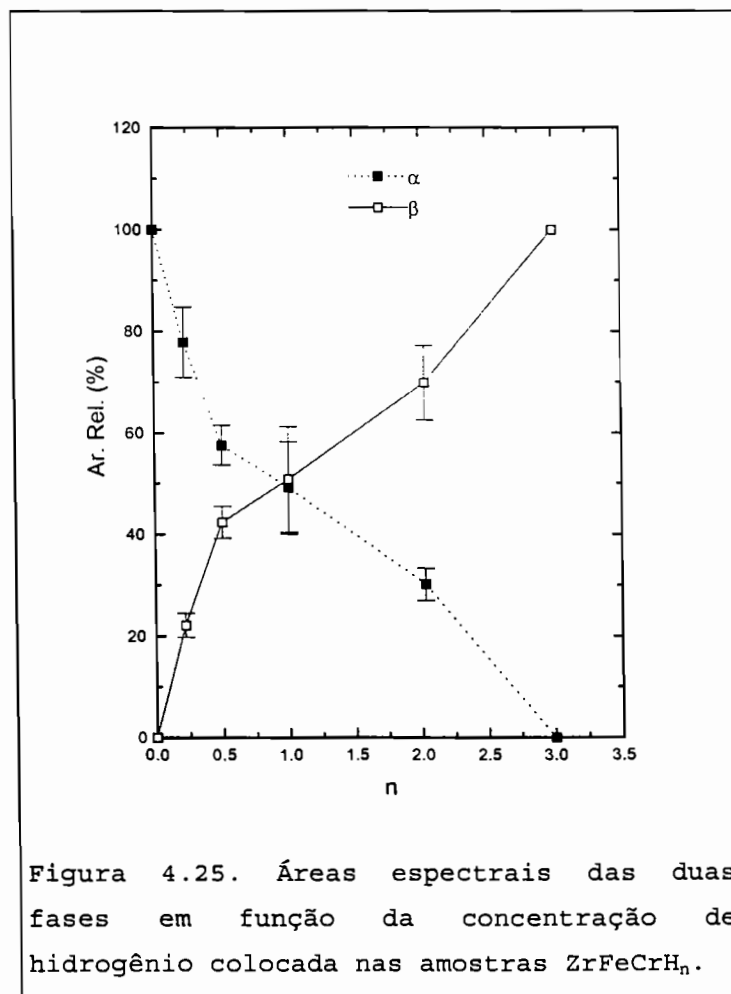


Figura 4.24. Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente dos hidretos $ZrFeCrH_n$ com os n_H indicados. As duas fases presentes também são indicadas.

As áreas espectrais em função de n são mostradas na figura 4.25. A área da fase hidretada tem um crescimento bem definido com a concentração. Este crescimento mostra duas regiões: a região abaixo de $n=0.5$, cujo crescimento é pronunciado e a região acima de $n=0.5$, onde o crescimento é moderado. Aparentemente, a mudança de crescimento da área espectral em torno de $n=0.5$ e o comportamento dos desdobramentos quadrupolares (apresentado mais embaixo) nesta

região estão associados com o início da formação da fase cristalina β (transição de fase), que encontra-se em torno desta concentração de hidrogênio para este composto, segundo Qian e colaboradores [22].



O comportamento dos parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer com as duas fases cristalinas em função do número de hidrogênios que entram na estrutura, é apresentado na figura 4.26.

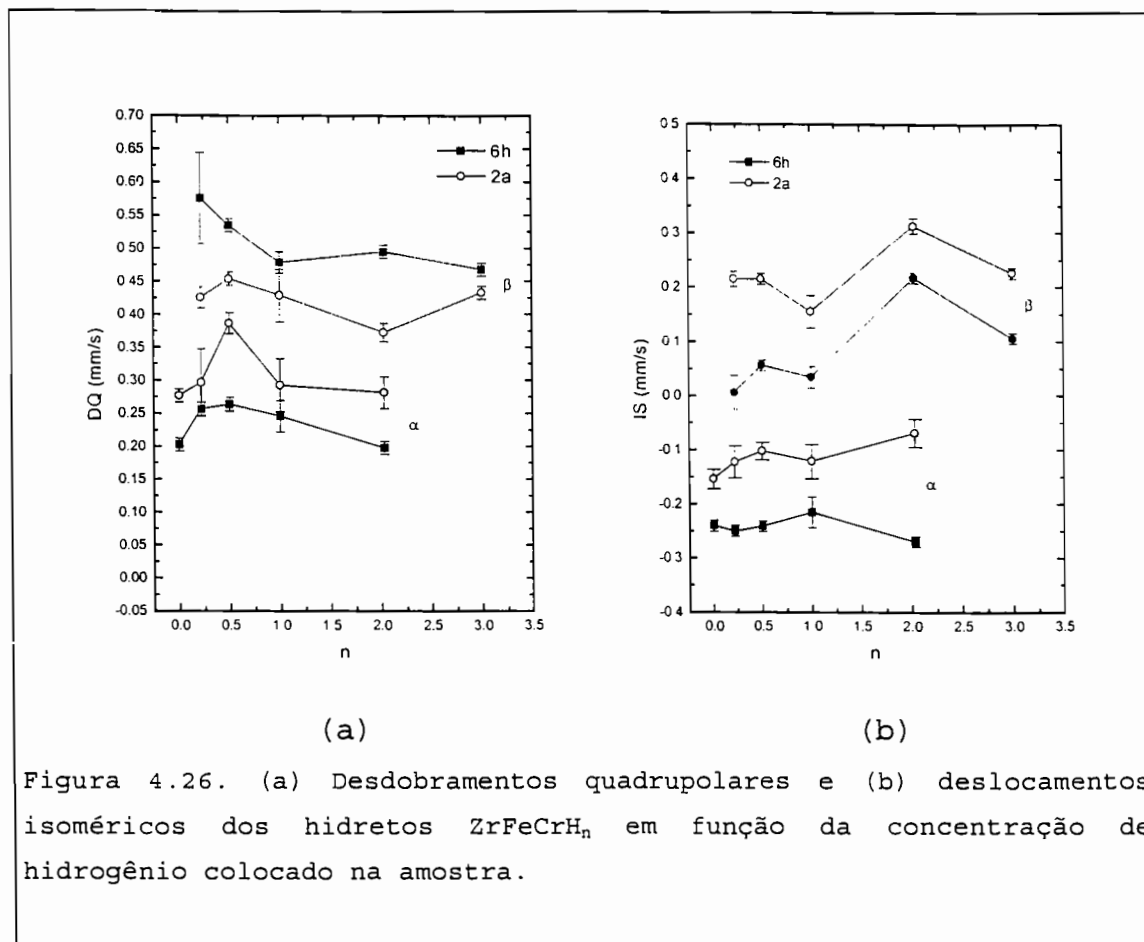


Figura 4.26. (a) Desdobramentos quadrupolares e (b) deslocamentos isoméricos dos hidretos $ZrFeCrH_n$ em função da concentração de hidrogênio colocado na amostra.

Na fase α , os desdobramentos quadrupolares (DQ) são maiores no sítio 2a do que no sítio 6h. Isto é esperado, já que o gradiente de campo elétrico do sítio 2a é maior que o do sítio 6h nas amostras não hidretadas (ver seção 4.1). O comportamento dos desdobramentos quadrupolares mostra um máximo para concentrações em torno de $n=0.5$. Após este máximo, voltam para os valores iniciais nos dois sítios. Na fase β , o DQ do sítio 2a é menor que o do sítio 6h e é essencialmente constante na faixa de concentrações estudada, com valor em torno 0.40 mm/s. Já no sítio 6h, o DQ decresce de aproximadamente 0.57 mm/s em baixas concentrações, para um valor constante 0.47 mm/s em concentrações elevadas, como mostra-se na figura 4.26a. Acredita-se que esta anomalia

apresentada pelo desdobramento quadrupolar seja devido a distorções locais da rede, as quais são bem maiores na concentração $n=0.5$.

Os deslocamentos isoméricos (IS) com relação ao Fe- α , são mostrados na figura 4.26b. Na fase α , o IS no sítio 6h é essencialmente constante e de menor valor que o do sítio 2a, em toda a faixa de concentrações. Já no sítio 2a, o IS mostra uma ligeira tendência a crescer com a concentração. Na fase β , os valores de IS tendem a crescer quando a concentração do hidrogênio aumenta. Este crescimento pode ser entendido como devido a efeitos de transferência de carga "4s" do átomo de Fe para formar as bandas metal-hidrogênio de baixa energia. Esta transferência de carga cresce quando a concentração de hidrogênios cresce.

CAPÍTULO 5

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS LIGAS $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$

Neste capítulo, serão apresentadas e discutidas as propriedades magnéticas das ligas $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ obtidas pelas três técnicas: magnetização em campo magnético constante, suscetibilidade em campo magnético alternado e espectroscopia Mössbauer.

5.1. MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

a) Momentos Magnéticos

As curvas de magnetização obtidas em $T=4.2$ K, aplicando um campo magnético até 90 kOe, são apresentadas na figura 5.1a, para as cinco amostras. Estas curvas estão longe da saturação mesmo nestes campos magnéticos altos. Todas as amostras, exceto a amostra com $x=0.3$, apresentam uma histerese nesta temperatura. Uma forma de obter informação da ordem magnética é por meio do gráfico Arrott, onde é graficado M^2 vs H/M . Neste gráfico, se o eixo de M^2 for interceptado no lado positivo pela extrapolação linear em altos campos para H/M tendendo a zero, o sistema apresentará magnetização espontânea. Na figura 5.1b, são apresentados estes gráficos para as amostras estudadas. Observa-se que nenhuma curva intercepta o eixo positivo. Portanto, as amostras na faixa $0.3 \leq x \leq 0.7$ não apresentam magnetização espontânea. Por extrapolação, usando os gráficos de Arrott, obtém-se $x_c=0.75(5)$ como sendo a concentração crítica de Fe no sistema $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ necessária para o aparecimento da magnetização espontânea.

Podemos estimar o momento magnético de saturação considerando que, em campos magnéticos altos, a magnetização cumpre a seguinte relação [6,134]:

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H}\right) + \chi_0 H \quad (5.1)$$

O ajuste da equação 5.1 em altos campos (50-90 kOe), na amostra mais pobre em Fe, forneceu o valor $\chi_0 = 12 \times 10^{-6}$ emu/gOe. Este valor foi mantido constante para as outras amostras. Os momentos magnéticos obtidos são apresentados na tabela 5.1.

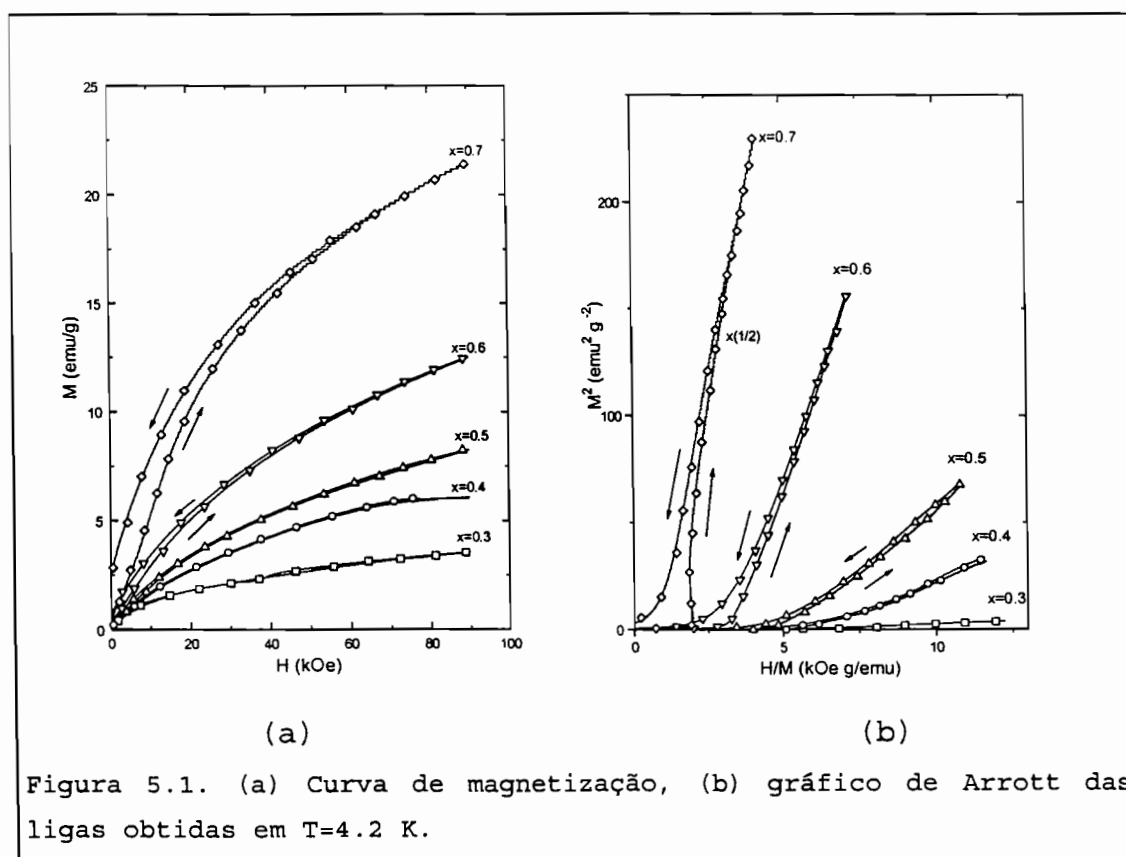


Figura 5.1. (a) Curva de magnetização, (b) gráfico de Arrott das ligas obtidas em $T=4.2$ K.

Cálculos de estrutura de bandas realizadas por Yamada e colaboradores [38] no sistema $Zr(Fe_xCo_{1-x})_2$ mostraram que o Zr apresenta um momento magnético induzido no composto $ZrFe_2$ de

$\approx -0.5\mu_B$, e que a substituição de Fe por Co diminui esse momento magnético induzido no Zr. Espera-se que algo similar aconteça no intermetálico que está sendo estudado, de tal forma que a suposição de momento zero para o Zr seja uma boa aproximação.

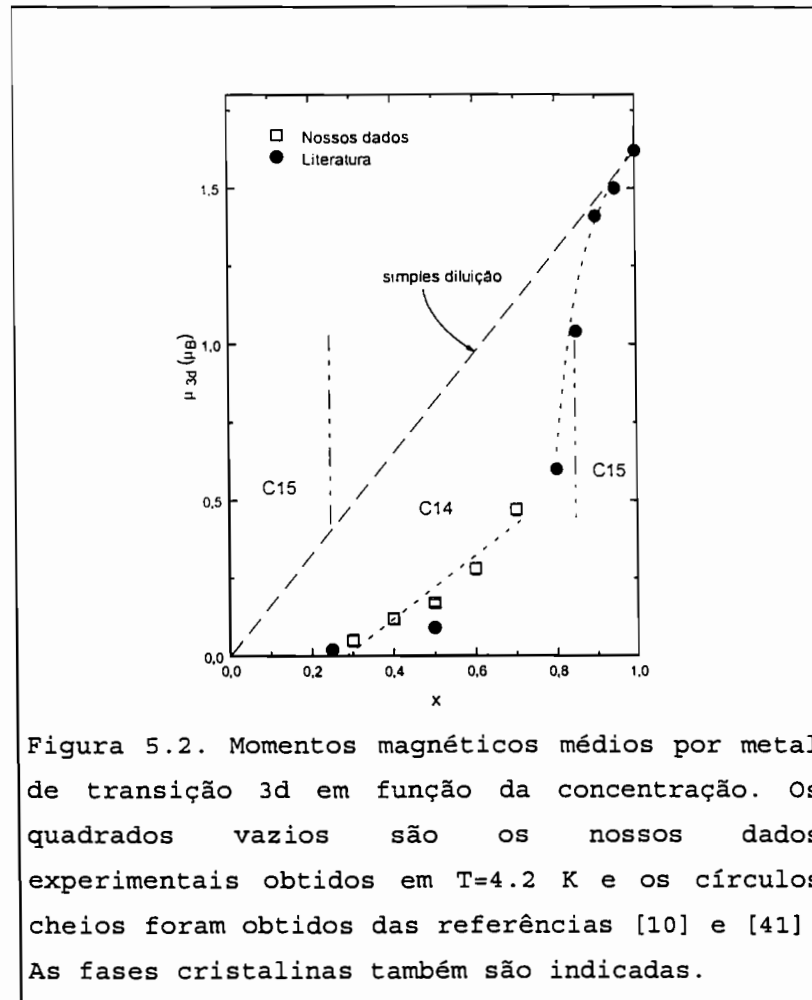
Tabela 5.1. Momentos magnéticos das amostras obtidos na região de altos campos magnéticos. O momento magnético por metal de transição 3d (Fe, Cr) foi obtido supondo que o Zr não apresenta momento. As incertezas são indicadas entre parênteses.

x	M_s (emu/g)	$\mu_{f.u.} (\mu_B)$	$\mu_{3d} (\mu_B)$
0.3	2.94	0.10 (4)	0.05 (2)
0.4	6.70	0.24 (4)	0.12 (2)
0.5	9.61	0.34 (4)	0.17 (1)
0.6	15.43	0.56 (2)	0.28 (1)
0.7	25.90	0.94 (4)	0.47 (2)

O valor do momento magnético na amostra com $x=0.5$ é bem maior que o valor obtido por Jacob e colaboradores [41], os quais relatam um momento de $0.18\mu_B/f.u.$ para esta liga. Acredita-se que o valor que nós obtivemos seja um melhor valor para o momento magnético, já que o campo de saturação que Jacob e colaboradores usaram foi bastante pequeno (12-17 kOe) e a curva de magnetização está longe da saturação.

Os momentos magnéticos por fórmula unitária, na fase de Laves C14, crescem com a concentração de Fe a uma taxa $\frac{d\mu_{sat}}{dx} = 2.0\mu_B$. A taxa para o momento magnético médio por metal de transição 3d é de $1.0\mu_B$, (menor que a taxa de $1.62\mu_B$ obtida supondo $\mu_{Cr}=0$ e que o Fe conserva o momento que tem no $ZrFe_2$). Por extrapolação, estes momentos magnéticos tendem a

desaparecer na concentração $x_c=0.28(8)$. Esta concentração é maior que no caso da para a liga binária Cr-Fe de estrutura bcc ($x_c \approx 0.12$) [136].



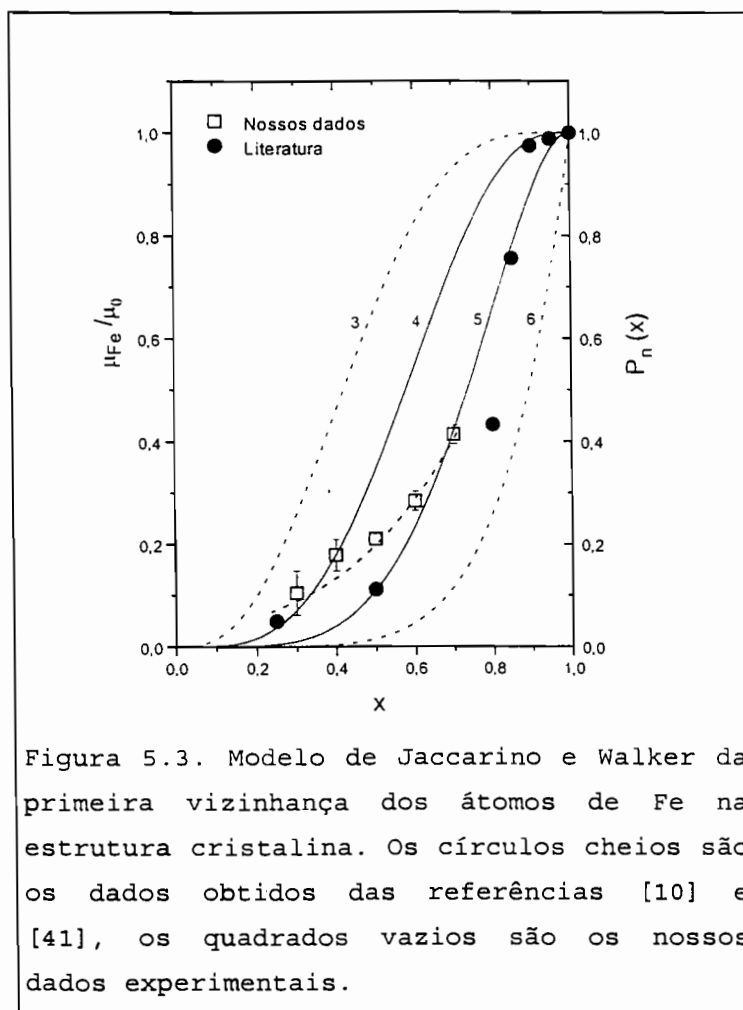
Na figura 5.2, apresenta-se o gráfico dos momentos por metal 3d onde são incluídos os dados encontrados na literatura. Aparentemente, as mudanças de fase cristalográfica têm um papel importante no comportamento magnético da fase de Laves $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$. Assim, a transição de fase de C15 para C14, que acontece em $x \approx 0.85$ [27], encontra-se perto da concentração $x_c=0.75(5)$ onde o sistema perde a ordem de longo alcance. Do mesmo modo, é perto do retorno à fase C15 ($x \approx 0.25$, [27]) onde o momento magnético desaparece.

Esta influência de mudança de fase não poderia estar associada ao comportamento magnético nos sistemas como $Zr(Fe_xCo_{1-x})_2$ [35], já que neste sistema não existe transição cristalográfica.

Por outro lado, os momentos magnéticos podem ser interpretados em termos da vizinhança local dos átomos de Fe. Como os átomos de Fe e Cr estão aleatoriamente distribuídos na subrede "B" da estrutura cristalina (tanto C14 como C15), existirá uma distribuição discreta de momentos magnéticos nos sítios do Fe. Esta distribuição pode ser interpretada em termos do modelo proposto por Jaccarino e Walker [135]. Neste modelo, se em um ambiente de um átomo o número de vizinhos não magnéticos excede um certo valor (n_0), o momento passará descontinuamente do seu valor máximo para zero. Uma expressão que quantifica este modelo, considerando só os primeiros vizinhos, é dada por [34,134,135]:

$$\bar{\mu}_{Fe} = 1.62P_n(x) = 1.62 \sum_{n=n_0}^6 \binom{6}{n} x^n (1-x)^{6-n} \quad (5.2)$$

Na figura 5.3, apresenta-se o gráfico dos momentos normalizado ao momento do átomo de Fe $1.62 \mu_B$ no sistema $ZrFe_2$, em função da concentração de Fe. Momentos obtidos por Kanematsu e Fujita [10] e Jacob e colaboradores [41], também são incluídos. Observa-se que os pontos experimentais encontram-se distribuídos entre $n_0=4-5$. Isto indica que os átomos de Fe apresentam momento quando eles têm como primeiros vizinhos 4 ou 5 átomos de Fe. A ausência de um valor único para n_0 sugere que as contribuições das camadas vizinhas mais afastadas (segunda, terceira, etc.) são importantes, fazendo com que os momentos magnéticos variem linearmente com o número de Fe vizinhos.



Medidas da suscetibilidade inicial $\chi_{DC} = (M/H)_{H \rightarrow 0}$ em altas temperaturas e em campos em torno de 2 kOe foram realizadas para todas as amostras. As curvas de χ_{DC} vs T, em altas temperaturas, sugerem um comportamento Curie-Weiss, como é mostrado na figura 5.4. Os valores dos momentos efetivos (μ_{ef}) e temperaturas de Curie paramagnéticas (θ) foram obtidas utilizando a seguinte relação [41]:

$$\chi_{DC} = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta} \quad \text{com} \quad C = \frac{N\mu_{ef}^2}{3k_B} \quad (5.3)$$

onde χ_0 é a suscetibilidade independente da temperatura, N é o número de átomos 3d e μ_{ef} é o momento efetivo por metal 3d. O ajuste da amostra com $x=0.3$ fornece um valor de $8.5(6) \times 10^{-6}$ emu/gOe. Este valor é compatível ao obtido pelas curvas de magnetização mencionado anteriormente e é quatro vezes maior que o valor 2×10^{-6} emu/gOe obtido por Jacob e colaboradores [41] para o sistema $ZrCr_2$. Este valor foi usado como constante para as outras amostras. Os valores dos parâmetros obtidos destes ajustes são apresentados na tabela 5.2. Na tabela 5.3, apresentam-se valores encontrados na literatura para este mesmo sistema.

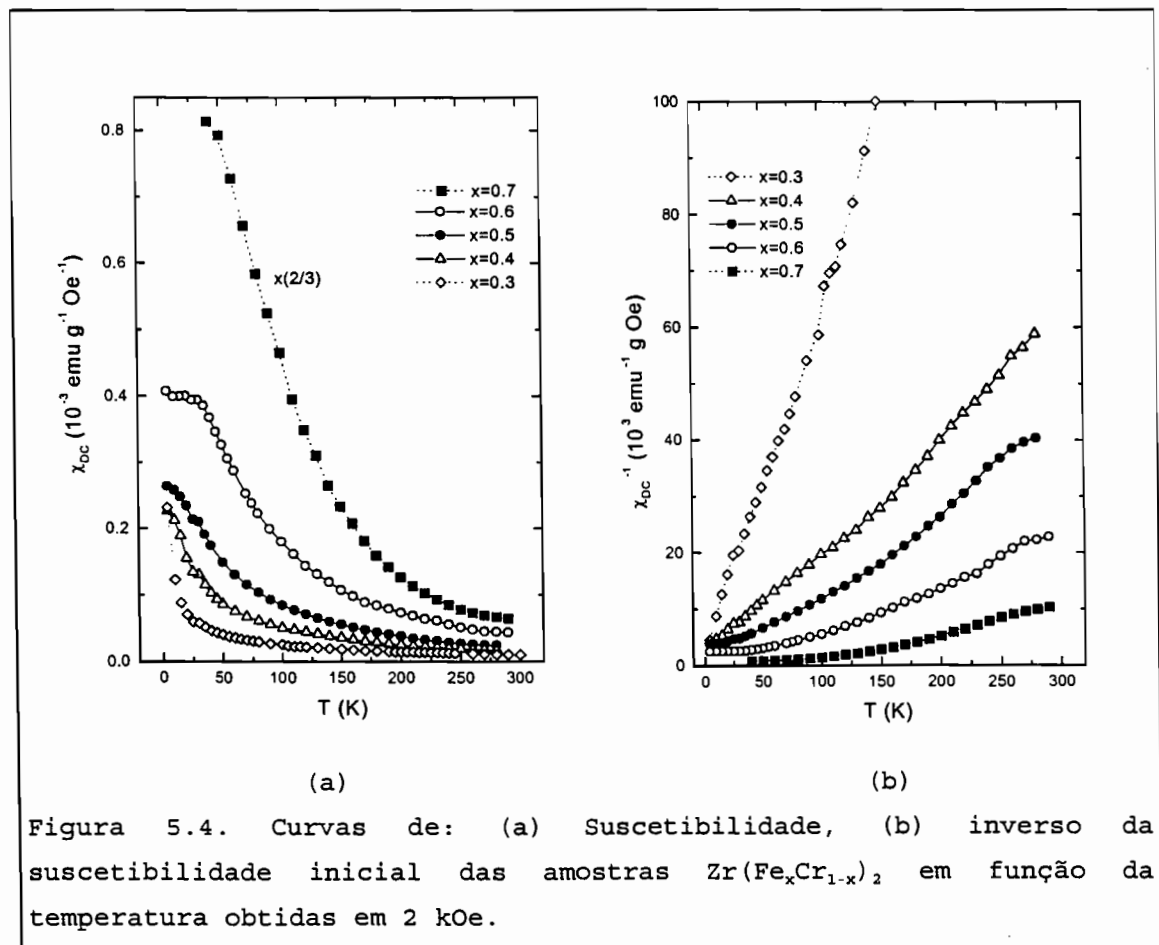


Tabela 5.2. Valores dos momentos efetivos (μ_{ef}) e temperaturas de Curie (θ) obtidos das curvas de suscetibilidade inicial na faixa de temperatura 150-300 K. Os momentos efetivos por átomo de Fe foram obtidos supondo que só o Fe apresenta momento. As incertezas são indicadas entre parênteses.

x	$\mu_{ef} (\mu_B/3d)$	$\mu_{ef} (\mu_B/Fe)$	θ (K)
0.3	1.1(1)	2.0(3)	-2.5(3)
0.4	1.8(2)	2.8(3)	36(2)
0.5	2.1(1)	3.0(2)	58(4)
0.6	2.7(1)	3.5(1)	77(10)
0.7	3.6(1)	4.3(1)	113(3)

Os valores dos momentos magnéticos efetivos são bem maiores que os momentos magnéticos obtidos da saturação das curvas de magnetização (ver tabela 5.1). Em concentrações altas de Fe, os momentos efetivos são maiores comparados ao momento efetivo da amostra $ZrFe_2$ ($3.1\mu_B/f.u.$). O comportamento destes momentos efetivos com a concentração de Fe sugere a presença de um valor máximo em torno da concentração onde o sistema deixa de apresentar ordem de longo alcance, como é mostrado na figura 5.5. Os dados encontrados na literatura também foram incluídos.

Tabela 5.3. Valores de momentos efetivos, temperaturas de Curie paramagnéticas (θ) e ferromagnéticas (T_c) do sistema $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ encontrados na literatura.

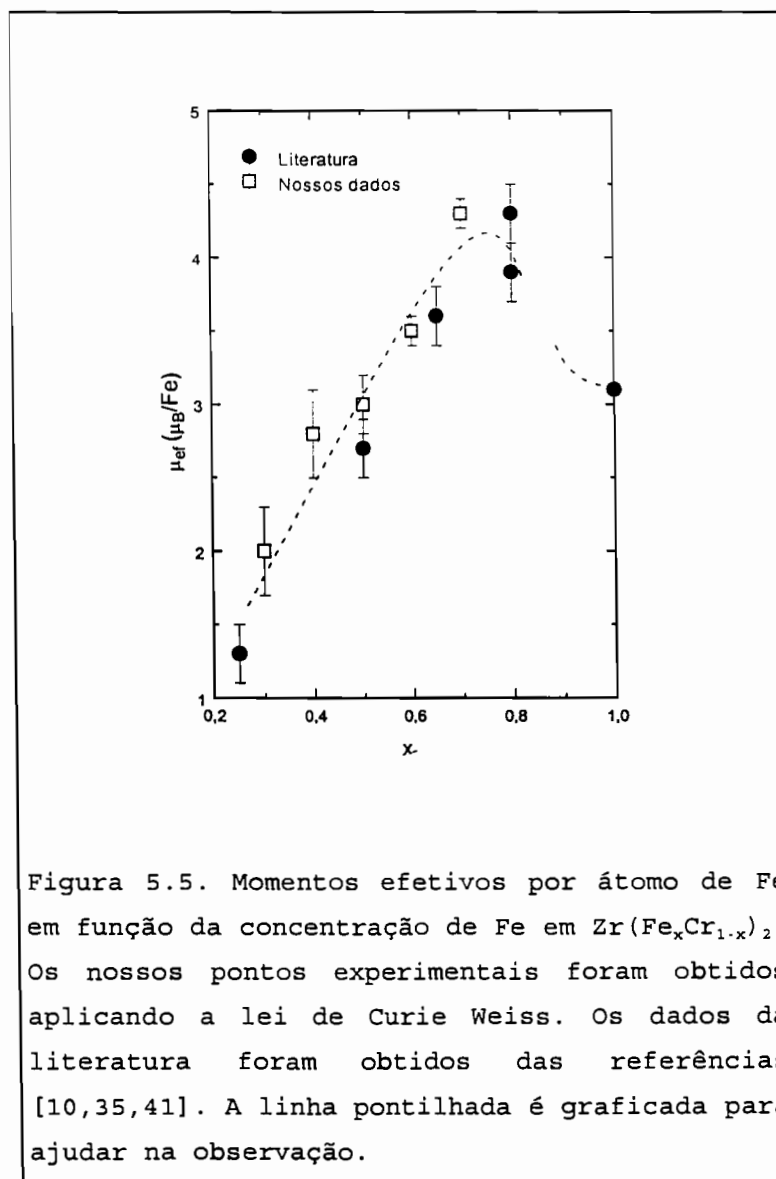
x	$\mu_{\text{ef}} (\mu_B/\text{Fe})$	θ (K),	T_c (K)
0.25	1.3 ^a	-6(3) ^a	-
0.5	2.7 ^a	30(3) ^a	30(3) ^a
0.65	3.6(2)	100(10) ^b	-
0.8	3.9 ^a	190(3) ^a , 180(10) ^b	160(3) ^a
0.85	-	-	220(20) ^b
0.9	-	-	480(20) ^b
0.95	-	-	550(20) ^b
1.0	3.1 ^c	643 ^c	630 ^c

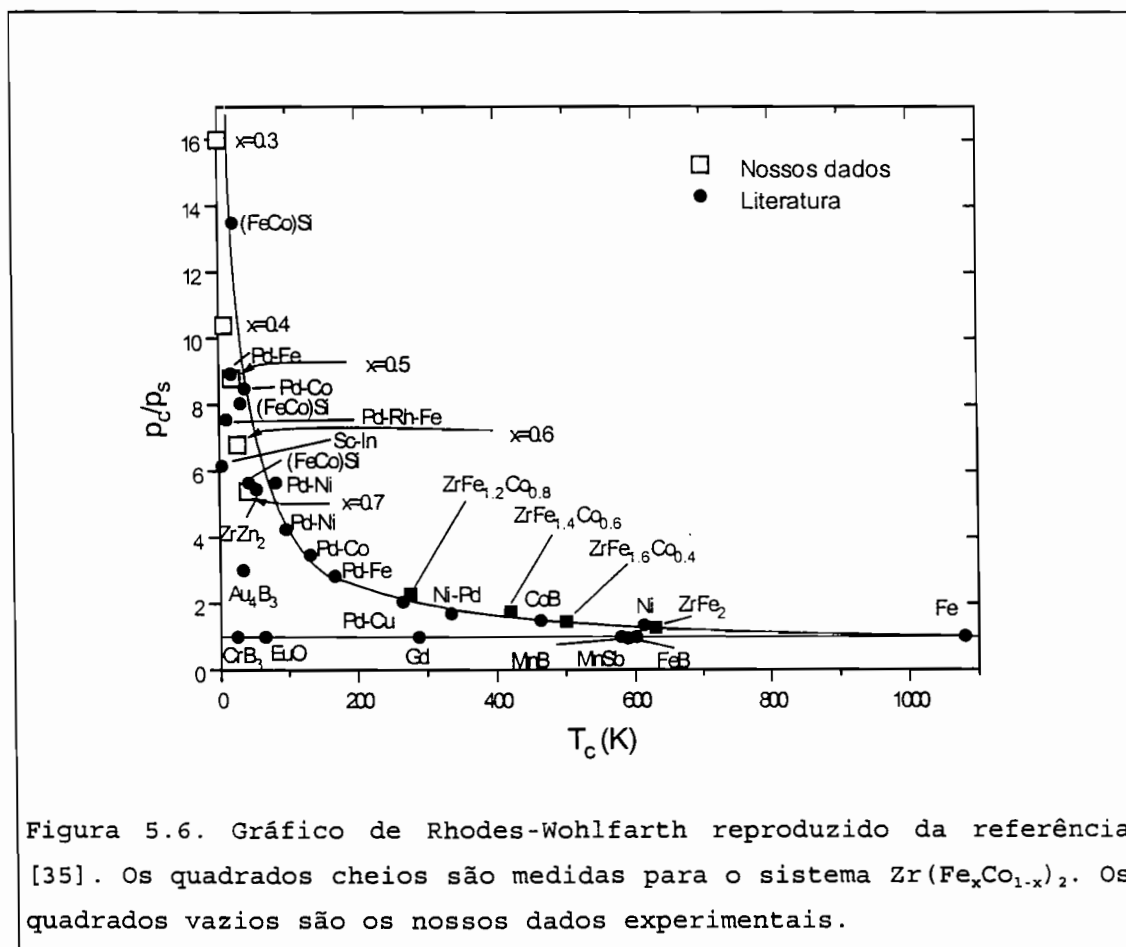
^a referência [41], ^b referências [10,33], ^c referência [35].

Os valores altos dos momentos efetivos poderiam ser devidos à resposta de átomos magnéticos correlacionados localmente, isto é, que para ter-se valores de momentos efetivos de átomos individuais precisa-se de medidas em temperaturas mais elevadas. No entanto, esta possibilidade pode ser descartada, já que os momentos efetivos obtido por Jacob e colaboradores foram em temperaturas de até 600K.

Jacob e colaboradores [41], interpretaram o comportamento Curie-Weiss das curvas de suscetibilidade magnética em altas temperaturas, como uma indicação de momentos magnéticos bem localizados. Por outro lado, a possibilidade de explicar-se as propriedades magnéticas destes intermetálicos $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ por meio de elétrons itinerantes é caracterizada pelo gráfico de Rhodes-Wohlfarth, apresentado na figura 5.6, onde os nossos pontos

experimentais posicionam-se ao longo da ramificação correspondente a substâncias ferromagnéticas descritas por elétrons itinerantes. Este comportamento itinerante das amostras estudadas é compatível com resultados obtidos por Muraoka e colaboradores [35] para a fase de Laves pseudobinária $Zr(Fe_xCo_{1-x})_2$.





O termo ferromagnetismo deve ser tratado com cuidado nos sistemas estudados, já que estes estão na região abaixo do limite de percolação magnética, ou seja, que no lugar de ter-se ordem de longo alcance tem-se aglomerados magnéticos com ordem de curto alcance. Contrário aos resultados de Jacob, não foi possível encontrar uma temperatura de Curie ferromagnética. Para incluir os nossos pontos experimentais foi admitido T_c sendo a temperatura do pico que apresentam as curvas de suscetibilidade inicial em função da temperatura descritas mais em diante. A temperatura T_c encontrada por Jacob para a amostra com $x=0.5$, corresponderia ao valor da

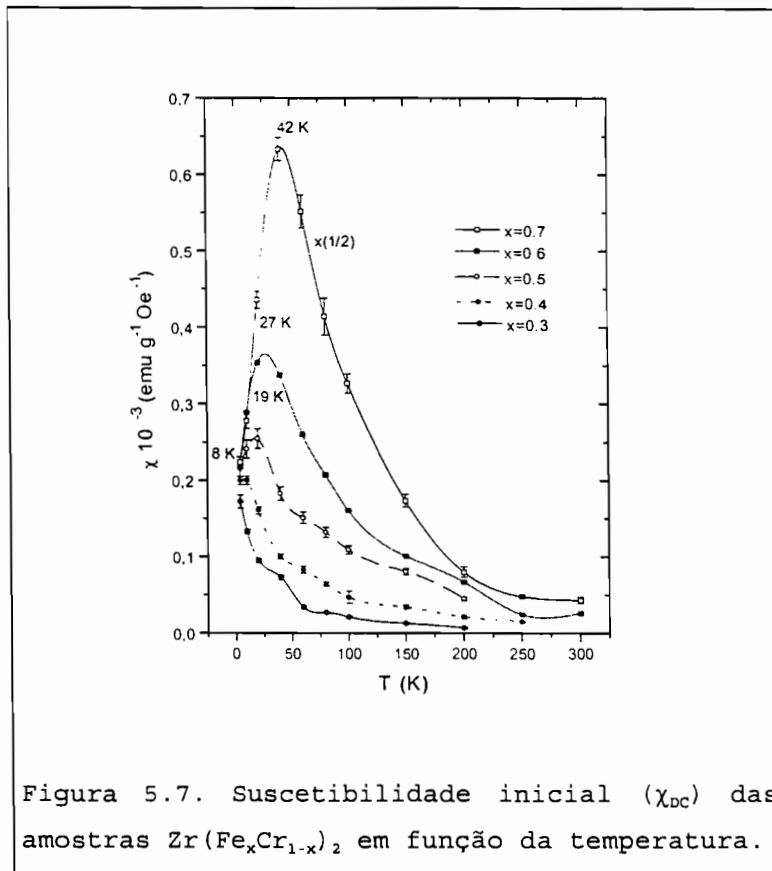
temperatura do pico da suscetibilidade encontrada nas nossas medidas para esta amostra.

A análise anterior dos momentos magnéticos é uma evidência que o magnetismo no sistema $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ pode ser abordado pelos dois modelos: momentos localizados, cuja interação de troca entre spins é do tipo Heisenberg, ou pelo modelo de elétrons itinerantes da camada com caráter 3d.

b) Comportamento Vidro de Spin do Sistema $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$

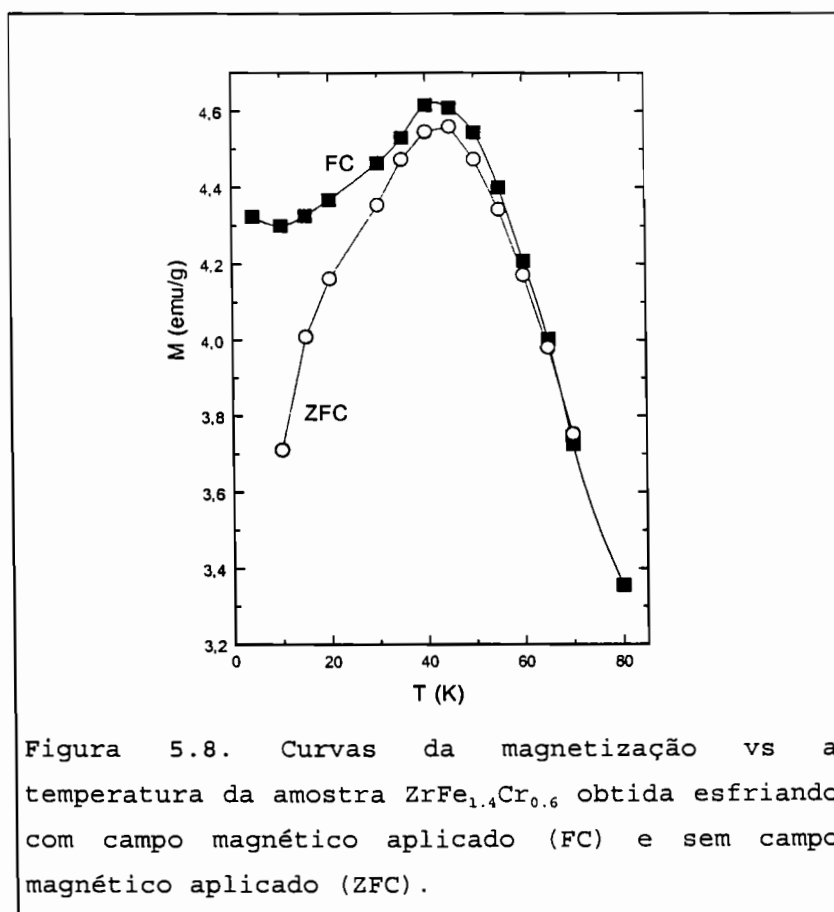
A suscetibilidade inicial das amostras definida como $\chi_{DC} = (M/H)_{H \rightarrow 0}$, quando graficada em função da temperatura, sugere um comportamento de vidros de spin, já que apresenta um pico pronunciado similar ao apresentado pelos vidros de spin canônicos como as ligas binárias de Au-Fe em baixas concentrações de Fe [62]. Na figura 5.7, apresentam-se as curvas de χ_{DC} vs T obtidas em campo magnético $H=2$ kOe. Observa-se que apenas a amostra com menor concentração de Fe ($x=0.3$) não apresenta esse pico no intervalo de temperaturas de nossas medidas. O pico para esta amostra deveria ocorrer a $T_p=1.0K$ (isto é obtido ao extrapolar o comportamento quadrático da posição dos picos das outras amostras em função da concentração de Fe).

Este pico característico na posição T_p , chamado de temperatura de bloqueio, marca a separação de dois estados magnéticos diferentes [63-66]. Acima do pico tem-se um comportamento paramagnético e abaixo um estado de congelamento dos spins em direções ao acaso. Neste estado, é possível observar-se propriedades como: remanência magnética, irreversibilidades, etc.



Na figura 5.8, é observada uma evidência dos spins em estado congelado. A curva FC foi obtida esfriando a amostra a partir de uma temperatura acima de T_p com um campo magnético constante ($\sim 2kOe$). A curva ZFC foi obtida com a amostras esfriada também a partir de temperaturas maiores que T_p , porém, em campo nulo. Observa-se que a curva ZFC mostra um pico pronunciado em T_p . A curva FC mostra um ligeiro pico em T_p e decai a um valor constante para temperaturas inferiores a T_p . Este comportamento pode ser entendido em termos das componentes reversível e irreversível da magnetização [50,51,75]. A componente reversível é a resposta à excitação externa dos aglomerados não congelados que conseguem acompanhar o campo. Já a componente irreversível é a resposta dos aglomerados que estão em estado congelado. A curva ZFC é uma medida da componente reversível, enquanto a curva FC é

uma medida das duas componentes a qual abaixo do pico é independente da temperatura. O ligeiro pico observado na curva FC, poderia ser devido ao pequeno campo aplicado, que não consegue estabilizar os aglomerados na sua direção. Tholence [59] relatou que este ligeiro pico na curva FC é esperado em sistemas com comportamento vidro de spin. Na região de altas temperaturas a resposta é paramagnética, desaparecendo as irreversibilidades.



O estado de congelamento dos spins também pode ser caracterizado pela presença de histerese magnética abaixo da temperatura de bloqueio, como pode ser observado na figura 5.9. Omari e colaboradores [53] obtiveram curvas de histerese

similares no sistema Cu-Mn. A amostra com menor concentração de Fe ($x=0.3$) não apresenta uma histerese tão claramente como apresentam as outras amostras. Na figura inserida, pode observar-se que as larguras (ΔH_c) das curvas de histerese aumentam com x . Este incremento da largura é esperado, uma vez que o tamanho dos aglomerados cresce com a concentração de Fe, fazendo com que seja mais difícil orientar essas regiões de correlação magnética.

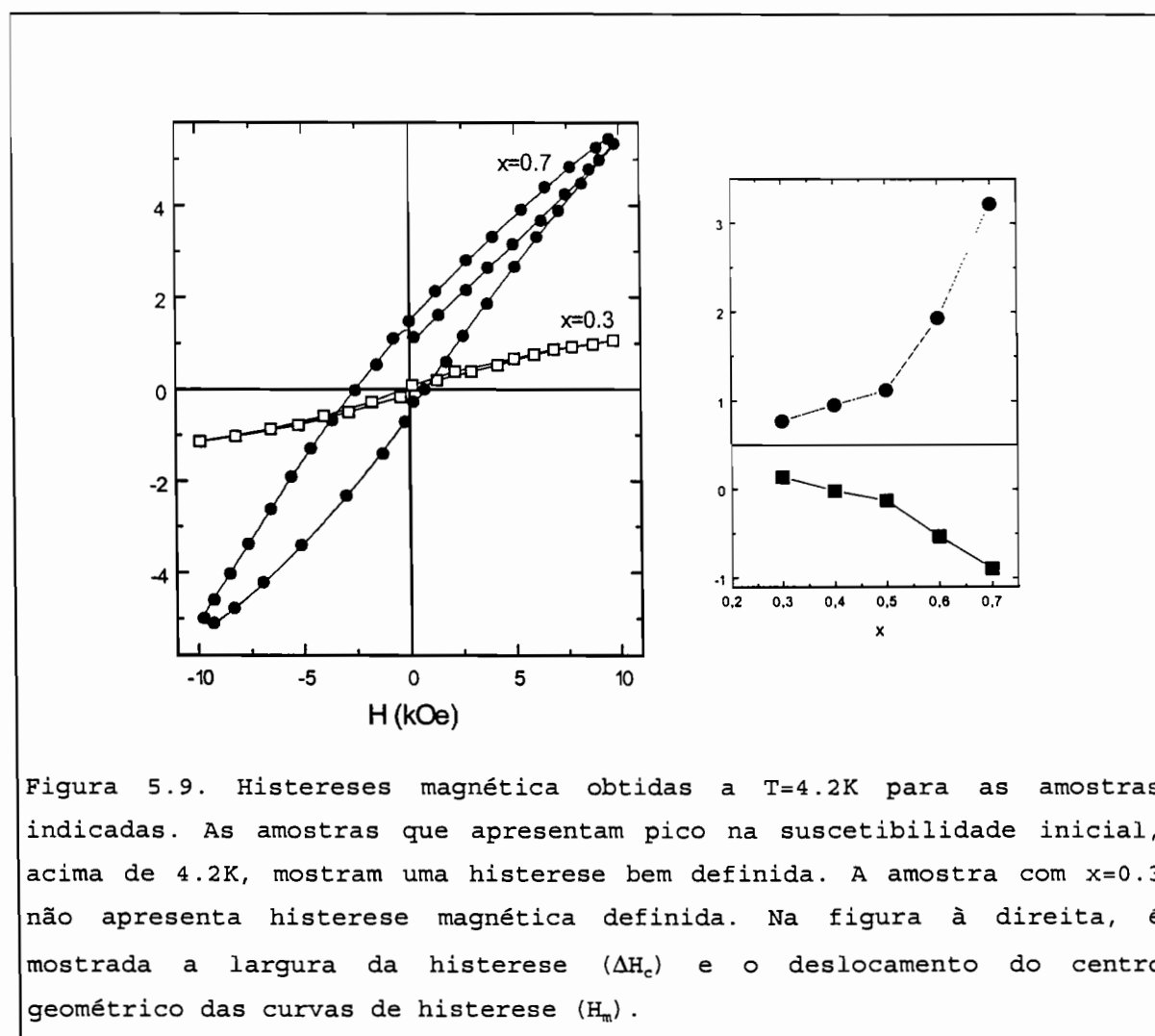


Figura 5.9. Histereses magnética obtidas a $T=4.2K$ para as amostras indicadas. As amostras que apresentam pico na suscetibilidade inicial, acima de $4.2K$, mostram uma histerese bem definida. A amostra com $x=0.3$ não apresenta histerese magnética definida. Na figura à direita, é mostrada a largura da histerese (ΔH_c) e o deslocamento do centro geométrico das curvas de histerese (H_m).

Por outro lado, o centro geométrico (H_m) das curvas de histerese é ligeiramente positivo para a amostra com $x=0.3$ e desloca-se para campos negativos quando a concentração de Fe aumenta, como pode observar-se na parte inferior da figura inserida. Este deslocamento da curva de histerese é observado em materiais com comportamento vidro de spin quando o sistema é esfriado com campo magnético aplicado [63,66].

Estas amostras também apresentam remanência magnética abaixo da temperatura de bloqueio. A remanência inicial depende do campo magnético previamente aplicado. Estas remanências foram obtidas em $T=4.2$ K e aplicando previamente um mesmo campo magnético de 80 kOe em todas as amostras. A remanência observada segue uma relação logarítmica com o tempo (para tempos maiores que $t=10$ s) e pode ser descrita pela relação proposta por Street and Woolley [53,55,67]:

$$M_r(x,t) = M_r(0) - S \log(t/t_0) \quad (5.4)$$

onde $M_r(0)$ depende da concentração de Fe. O coeficiente S chamado de viscosidade magnética depende da concentração e da temperatura de medida. Na figura 5.10, apresenta-se um gráfico da remanência em função do tempo em escala logarítmica. A concavidade negativa em tempos pequenos da curva de remanência tem sido observada em outros sistemas de vidros de spin para temperaturas inferiores a T_p [64,92].

O comportamento logarítmico é uma evidência da existência de uma distribuição de tempos de relaxação e correspondentemente de uma distribuição de temperaturas de bloqueio [50,76,91-93], que será discutida mais em diante. À direita da figura 5.10, está graficado o coeficiente de viscosidade magnética em função da concentração de Fe nas amostras. Este coeficiente é pequeno para concentrações abaixo de $x=0.5$ e cresce rapidamente para concentrações

maiores. Como era esperado, a amostra com $x=0.3$ não apresenta remanência nesta temperatura ($T=4.2K$).

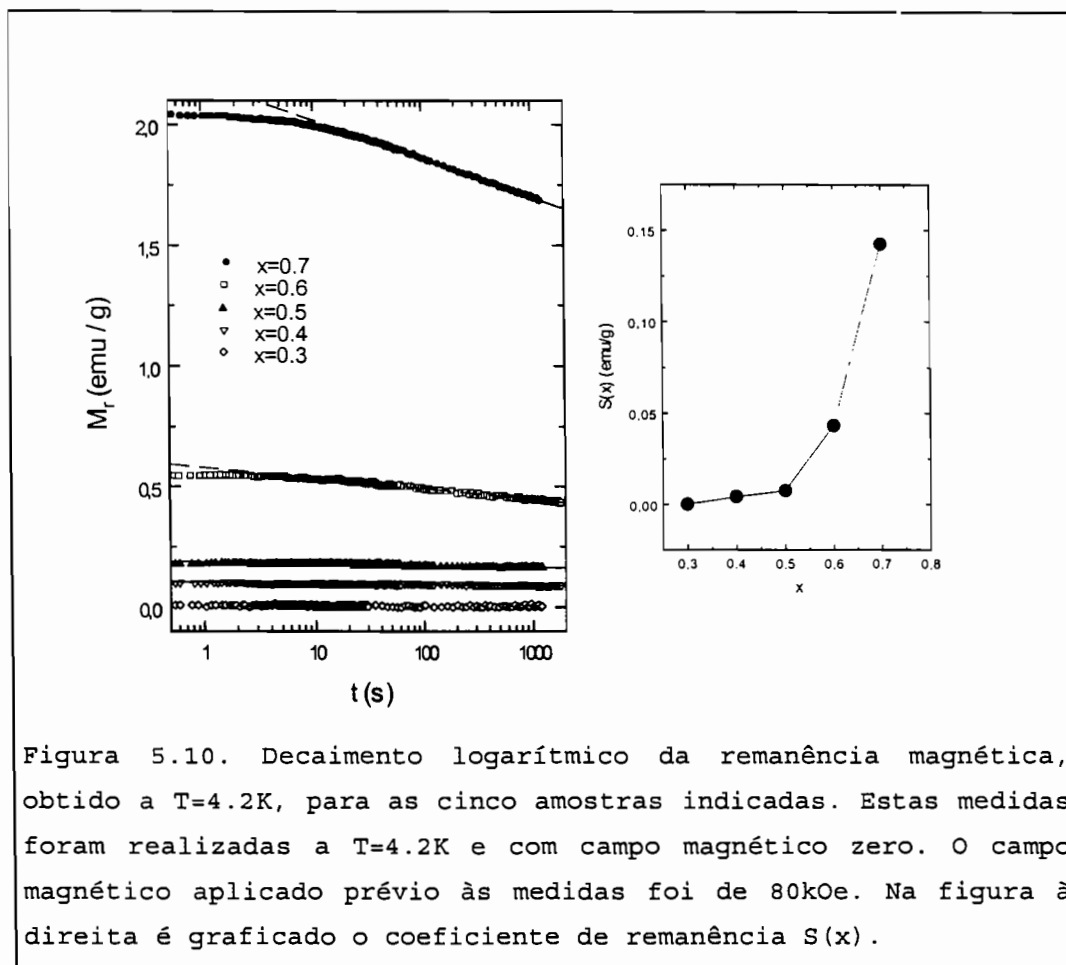
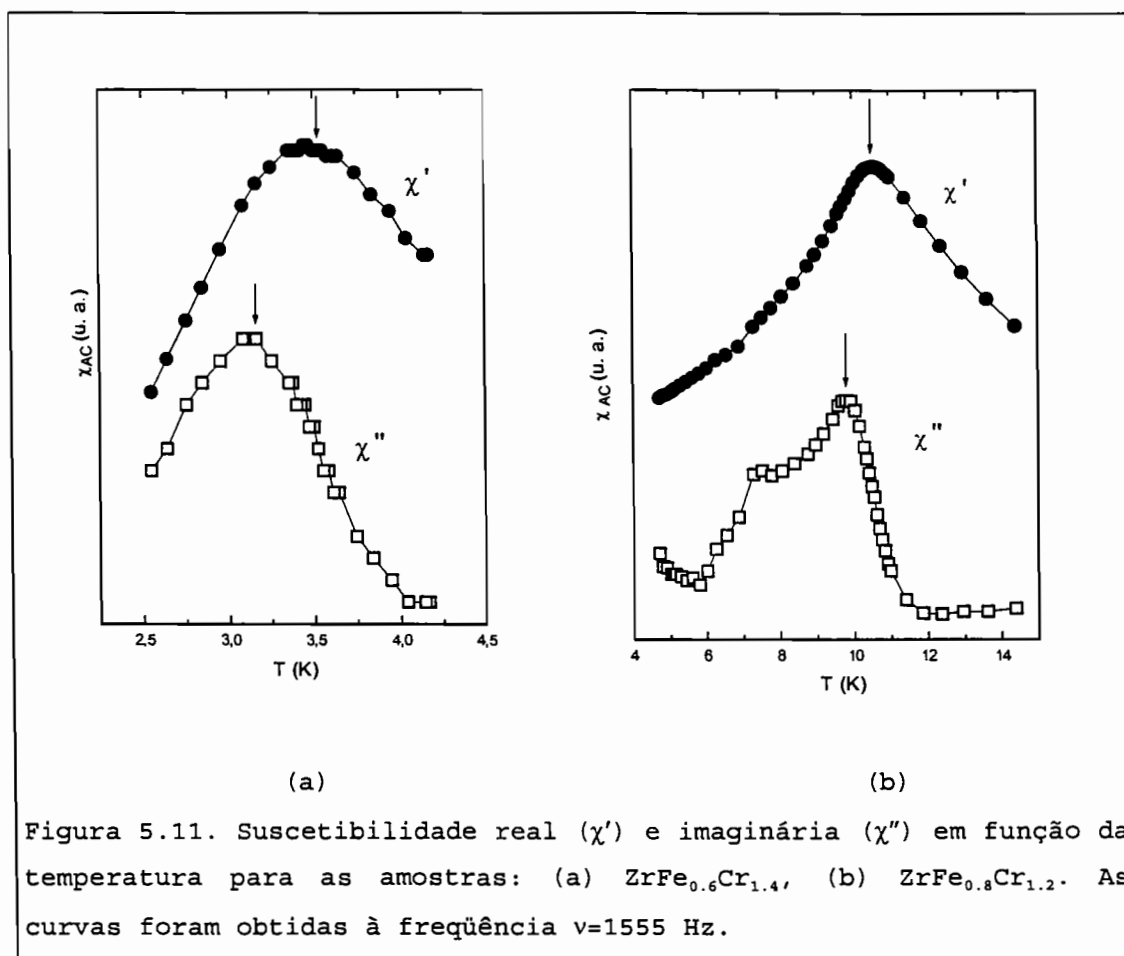


Figura 5.10. Decaimento logarítmico da remanência magnética, obtido a $T=4.2K$, para as cinco amostras indicadas. Estas medidas foram realizadas a $T=4.2K$ e com campo magnético zero. O campo magnético aplicado prévio às medidas foi de $80kOe$. Na figura à direita é graficado o coeficiente de remanência $S(x)$.

5.2. MEDIDAS DE SUSCETIBILIDADE EM CAMPO ALTERNADO

Antes de apresentar os resultados de suscetibilidade em campo alternado, será feita uma distinção entre um vidro de spin canônico e os aglomerados magnéticos chamados de "cluster glass" por Coles e colaboradores ou de um ponto de vista metalúrgico, "mictomagnetismo", nomeado por Beck [65], como citado no primeiro capítulo. Um sistema de vidros de spin é composto de átomos magnéticos que interagem indiretamente entre si por meio da interação de troca RKKY.

Esta interação é feita através dos elétrons de condução da matriz não magnética. Isto só pode acontecer em baixas concentrações, de tal forma que não existe a interação direta entre átomos magnéticos. Quando a concentração é aumentada, existe uma grande chance de ter-se átomos magnéticos vizinhos de primeira ordem (primeiros, segundos, etc.), dando lugar aos aglomerados magnéticos. Ambos os sistemas têm características muito semelhantes. Em uma determinada temperatura (abaixo de T_p), os aglomerados são congelados em direções ao acaso, ou seja, sem uma ordem magnética de longo alcance. Segundo Mydosh e Nieuwenhuys [65], o estado vidro de spin é uma nova fase que não existe em um sistema com invariância de translação.



Nos sistemas $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$, acredita-se que as características de vidros de spins, sejam devido aos aglomerados magnéticos formados pela distribuição estatística dos átomos de Fe nas concentrações estudadas. A possível existência do estado vidro de spin em baixas concentrações será discutida mais adiante.

As medidas de suscetibilidade em campo alternado (χ_{AC}) foram realizadas com campos de amplitude $h \approx 30e$ para as cinco amostras. Foram obtidos dois sinais chamados de "em fase" (parte real, χ') e "em quadratura" (parte imaginária, χ''). Na figura 5.11, apresentam-se as curvas de suscetibilidade dos dois sinais em função da temperatura para as amostras indicadas. Como pode ser observado nessa figura, ambas as componentes apresentam um pico bem definido. O pico da componente imaginária está deslocado para temperaturas ligeiramente menores com relação ao pico da componente real. Resposta similar foi obtida em outros sistemas com comportamento vidro de spin [70,72,76].

As curvas de suscetibilidade AC para todas as amostras obtidas na mesma frequência (155 Hz), são apresentadas na figura 5.12.

Como era previsto, a amostra com menor concentração de Fe ($x=0.3$) que não apresentava pico nas medidas de magnetização DC, aqui mostra um pico bem definido na temperatura 3.27 K. A posição dos pico é deslocada para temperaturas maiores com relação à posição do pico encontrado nas medidas de χ_{DC} . Na tabela 5.4, são apresentadas as posições dos picos obtidos pelas duas técnicas para comparação. As medidas de suscetibilidade AC foram obtidas à frequência $\nu=155$ Hz.

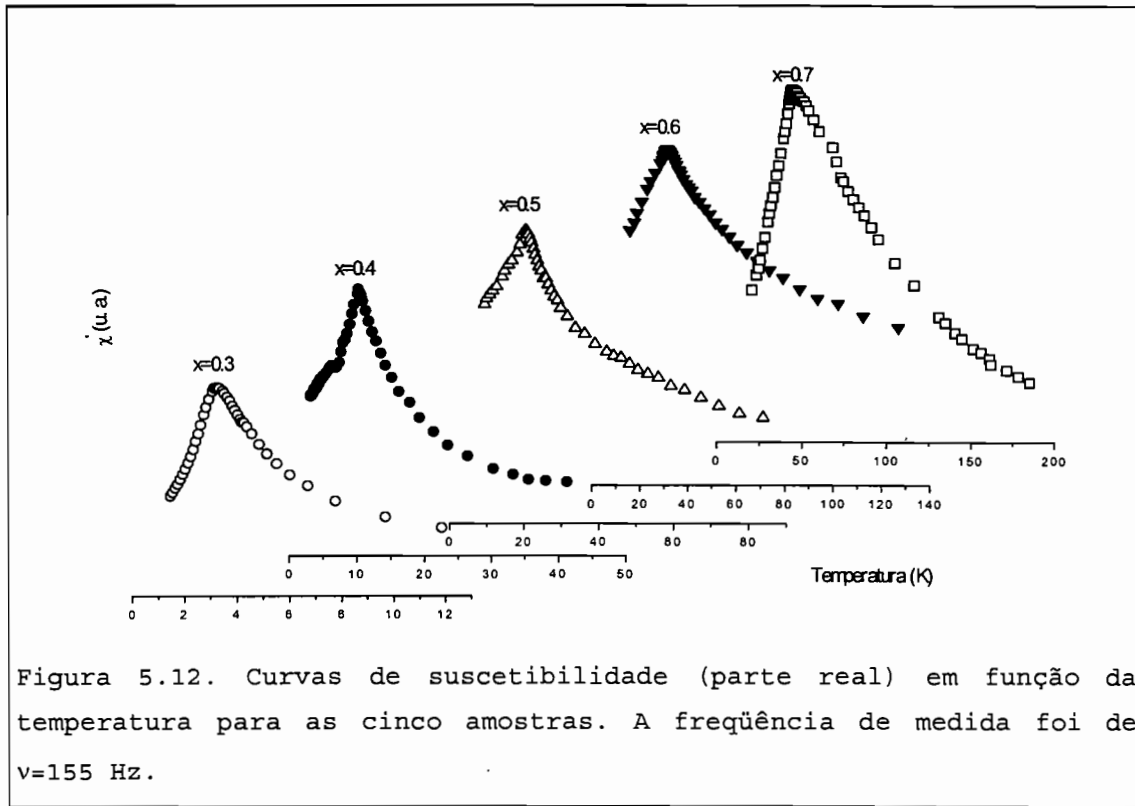


Figura 5.12. Curvas de suscetibilidade (parte real) em função da temperatura para as cinco amostras. A frequência de medida foi de $\nu=155$ Hz.

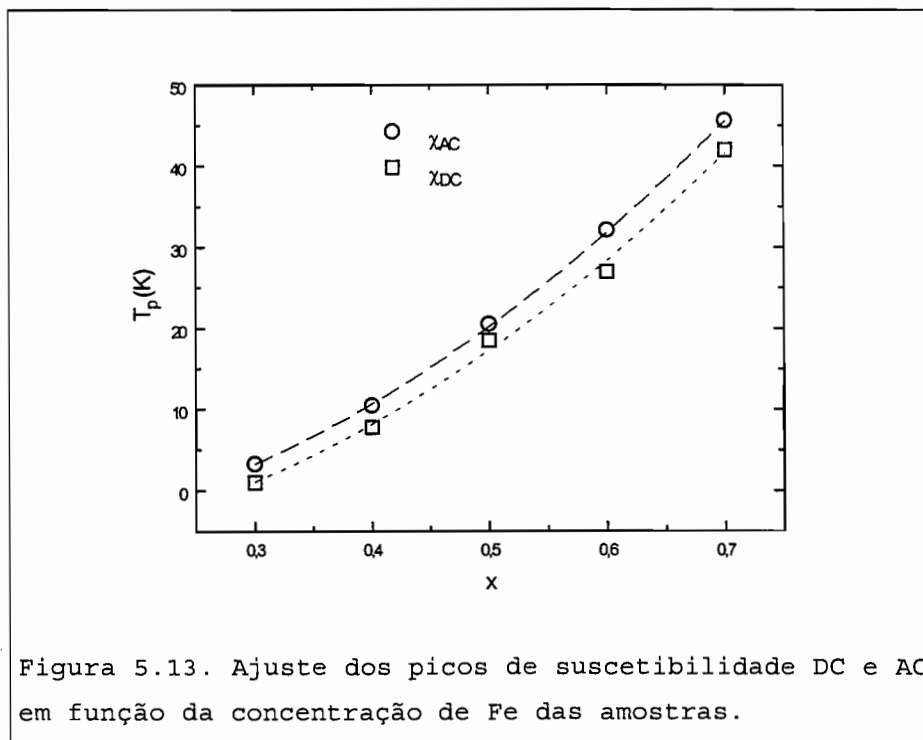
Tabela 5.4. Posição do pico da suscetibilidade inicial obtidas por medidas de magnetização e suscetibilidade AC na frequência $\nu=155$ Hz. As incertezas são apresentadas entre parênteses.

x	T_p (K), χ_{DC}	T_p (K), χ_{AC}
0.3	1.0(5) ¹	3.27(1)
0.4	8.0(5)	10.45(1)
0.5	19.0(5)	20.5(1)
0.6	27.0(5)	32.1(1)
0.7	42.0(5)	45.6(1)

A posição do pico T_p , quando graficada em função da concentração de Fe, mostra um comportamento proporcional a x^2 , como pode ser observado na figura 5.13. Do ajuste dos

¹ Valor obtido por extrapolação da posição do pico das outras amostras.

pontos obtidos da suscetibilidade AC, a posição do pico em $T_p=0K$ é obtida para a concentração de Fe $x_0=0.24(1)$. A dependência quadrática da posição do pico é diferente do esperado para os vidros de spin canônicos onde o comportamento é proporcional a x [52] ou a $x^{2/3}$ [56,83].



O pico na suscetibilidade pode ser explicado fenomenologicamente. Em altas temperaturas ($T \gg T_p$), os átomos magnéticos comportam-se paramagneticamente, sendo o sinal proporcional ao inverso da temperatura (lei de Curie). Quando a temperatura é decrescida para $T > T_p$, estes átomos magnéticos associam-se formando aglomerados fortemente correlacionados e a suscetibilidade é desviada do comportamento inicial. Na posição do pico ($T = T_p$), estes aglomerados são bloqueados ou congelados em direções ao acaso. Em temperaturas menores que T_p , os aglomerados bloqueados não acompanham a dinâmica introduzida pelo campo alternado e a suscetibilidade

decrece. Devido à distribuição aleatória dos átomos de Fe e Cr na estrutura, os aglomerados magnéticos formados nas amostras têm uma distribuição de tamanhos que se traduz como uma distribuição de temperaturas de bloqueio (T_B), similar à distribuição observada em sistemas de nanopartículas [76-79,82] (modelo superparamagnético proposto por Néel [89]). Esta distribuição de temperaturas de bloqueio pode ser obtida usando a relação proposta por Wohlfarth [57,90]:

$$f(T_B) = \frac{1}{C} \frac{d}{dT} (T\chi) \quad (5.5)$$

onde C é uma constante relacionada com a constante de Curie.

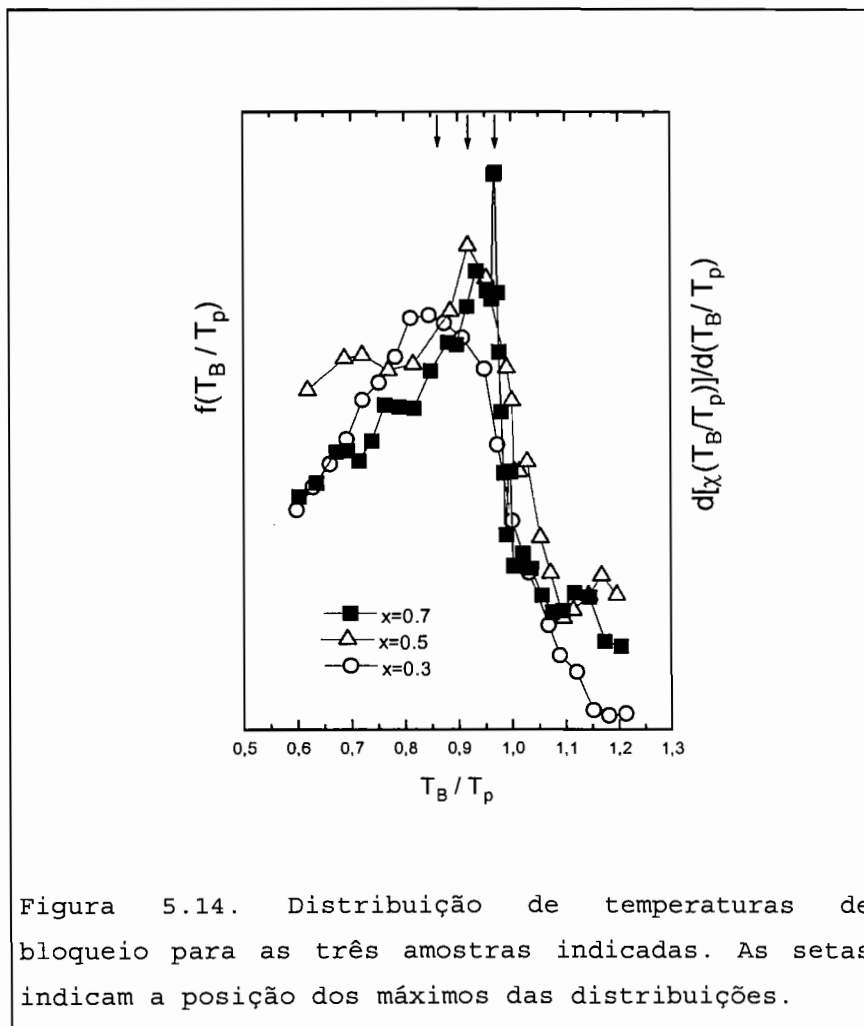


Figura 5.14. Distribuição de temperaturas de bloqueio para as três amostras indicadas. As setas indicam a posição dos máximos das distribuições.

Usando as curvas anteriores foram obtidas as distribuições de temperaturas de bloqueio das amostras. Na figura 5.14, são apresentadas as distribuições de três amostras para comparação. Na amostra mais rica em Fe ($x=0.7$), esta distribuição de T_B mostra uma cúspide estreita com um máximo ligeiramente deslocado para baixas temperaturas com relação à posição do pico de suscetibilidade T_p ($T_{B,máx} \approx 0.96T_p$). Quando a concentração de Fe diminui, a distribuição chega a ser mais arredondada (mais larga) e o máximo é cada vez mais afastado da posição do pico, como pode observar-se na figura 5.14 para a amostra com $x=0.3$, cujo pico da distribuição está em $T_{B,máx} \approx 0.85T_p$. Uma distribuição arredondada e larga similar à encontrada na amostra com $x=0.3$ foi encontrada por Bitoh e colaboradores [60] na liga binária $Cu_{97}Co_3$.

Este comportamento das distribuições das temperaturas de bloqueio deduzido do modelo superparamagnético (aglomerados magnéticos não interagentes) sugere uma transição mais cooperativa ao estado congelado para a amostra mais rica em Fe. Já na amostra com menos concentração de Fe, a distribuição sugere um sistema mais próximo do estado superparamagnético [76]. Este congelamento em conjunto pode ter origem nas possíveis interações entre os aglomerados, interações similares às observadas em sistemas de nanopartículas [77-81].

Foram feitas medidas em várias freqüência do campo alternado na faixa de 17 até 6000 Hz para todas as amostra. A posição do pico das curvas de suscetibilidade depende da freqüência do campo alternado, sendo os picos menos agudos e deslocados para maiores temperaturas quando a freqüência é incrementada, como pode ser observado na figura 5.15. Este comportamento é observado em outros sistemas de vidros de spin [54,56-59,72,74-76].

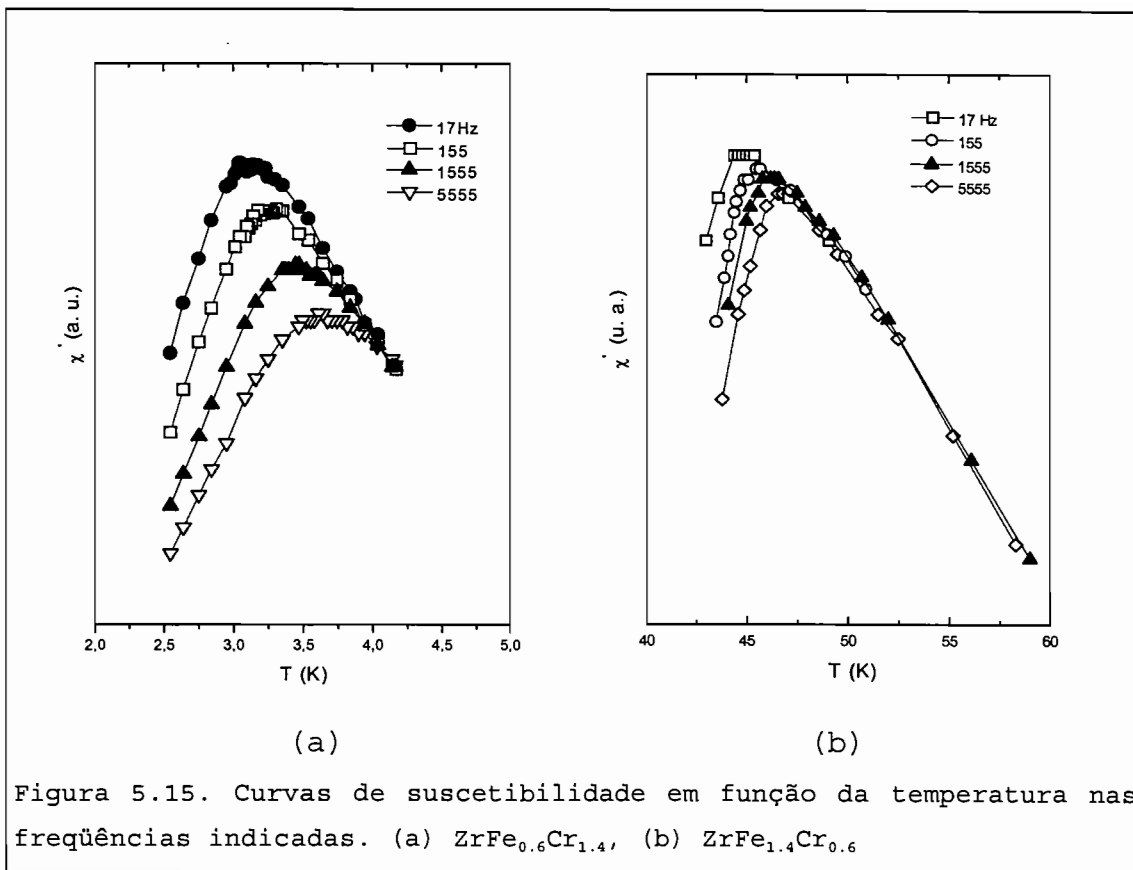


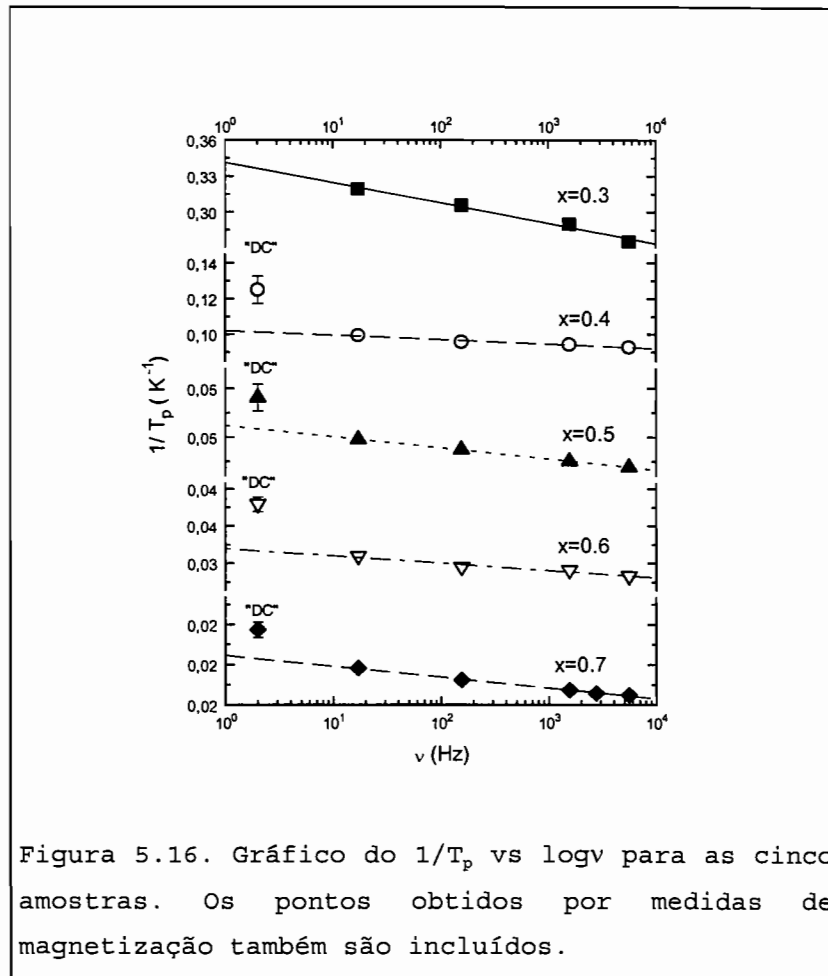
Figura 5.15. Curvas de suscetibilidade em função da temperatura nas frequências indicadas. (a) $\text{ZrFe}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}$, (b) $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$

A dinâmica observada nas medidas de suscetibilidade para várias frequências pode ser quantificada considerando a dependência da posição do pico T_p em função da frequência da medida. No modelo superparamagnético, o estado dinâmico de cada aglomerado é caracterizado por um tempo de relaxação dado pela lei de Arrhenius [52,67]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (5.6)$$

onde τ_0 é um tempo constante intrínseco, E_a é a energia de anisotropia a qual pode ter diferentes origens: acoplamento

dipolar, acoplamento de troca, anisotropia de superfície, etc. [52,74,94].



No caso da distribuição de τ 's, ou seja, de E_a , o aglomerado com maior energia de anisotropia será bloqueado em mais altas temperaturas. Este bloqueamento dá origem ao máximo na suscetibilidade em T_p para uma determinada frequência ν . Uma forma de estimar esta energia de anisotropia é fazendo o gráfico $1/T_p$ vs $\log \nu$, onde a inclinação da reta que descreve os pontos será proporcional a $\frac{E_a}{k_B}$. Na figura 5.16, são apresentados os gráficos para todas as amostras. Os dados obtidos pelas medidas de magnetização

também são incluídos assumindo um tempo de medida $t=0.5s$, que é o tempo de variação do campo magnético aplicado. A temperatura do pico obtido das medidas de magnetização, para cada amostra, é bem menor que o valor esperado para essa frequência. Isto pode ser explicado em função de que o campo em que foram obtidas as medidas de magnetização (2 kOe) bem maior que a amplitude do campo alternado 3.0 Oe. Este campo faz que a posição do pico se desloque para temperaturas menores como será discutido mais adiante. Na tabela 5.5, apresentam-se os valores dos parâmetros obtidos do ajuste linear.

Os valores dos tempos τ_0 , obtidos, usando a lei de Arrhenius como tempo de relaxação, são inaceitáveis do ponto de vista físico. Isto indica que o modelo de relaxação superparamagnético (aglomerados sem interação) não é suficiente para explicar o comportamento observado.

Tabela 5.5. Valores dos parâmetros obtidos do ajuste das temperaturas do pico em função da frequência do campo alternado usando o tempo de relação da equação 5.6. As incertezas são indicadas entre parênteses.

x	E_a/k_B (K)	τ_0 (s)
0.3	140 (10)	10^{-20}
0.4	920 (100)	10^{-41}
0.5	2000 (40)	10^{-45}
0.6	3390 (600)	10^{-48}
0.7	5760 (300)	10^{-57}

Uma melhor descrição dos dados experimentais pode ser obtida usando a seguinte expressão [54,59,72,94]:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{E_a}{k_B(T - T_0)} \right] \quad (5.7)$$

também chamada de lei de Vogel-Fulcher. Nesta expressão, T_0 é a medida das interações que ocorrem entre os aglomerados magnéticos [94], os outros parâmetros têm o mesmo significado anterior da lei de Arrhenius.

A interação mencionada é compatível com o observado nas funções de distribuição de temperaturas de bloqueio, que sugere uma interação entre aglomerados magnéticos.

Os parâmetros T_0 e E_a podem ser obtidos diretamente ao graficar T_p em função de $1/\ln(\tau/\tau_0)$, assumindo o valor de $\tau_0=10^{-13}$ s para todas as amostras, valor comumente usado na literatura [54,72,94]. Estes gráficos são apresentados na figura 5.17.

Os valores dos parâmetros obtidos do ajuste linear dos pontos experimentais são bastante razoáveis no sentido de que as energias de anisotropia são fisicamente mais aceitáveis que as energias obtidas pela lei de Arrhenius. Estes valores são apresentados na tabela 5.6. O parâmetro T_0 que caracteriza a interação entre aglomerados magnéticos é menor que a temperatura da posição do pico obtido com medidas de magnetização para todas as amostras e aumenta quadraticamente com a concentração de Fe ($T_0 \approx x^2$), como pode ser observado na figura 5.18a. Por extrapolação, a concentração na qual os aglomerados podem ser considerados como superparamagnetos livres, sem interação entre eles, é $x_s=0.27(1)$.

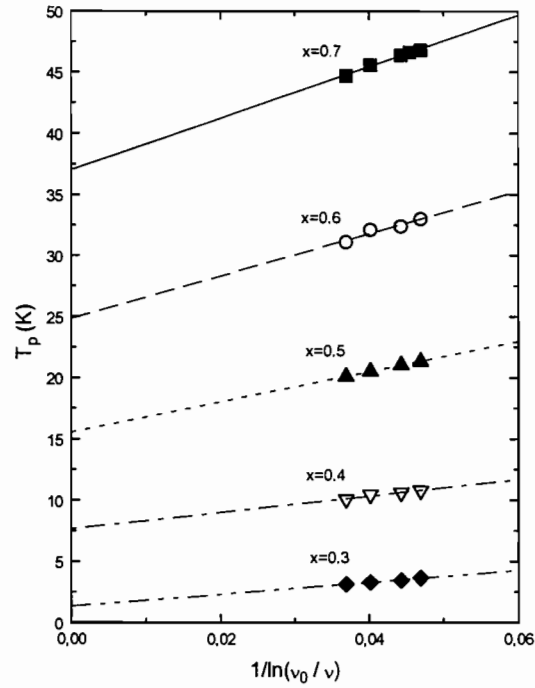


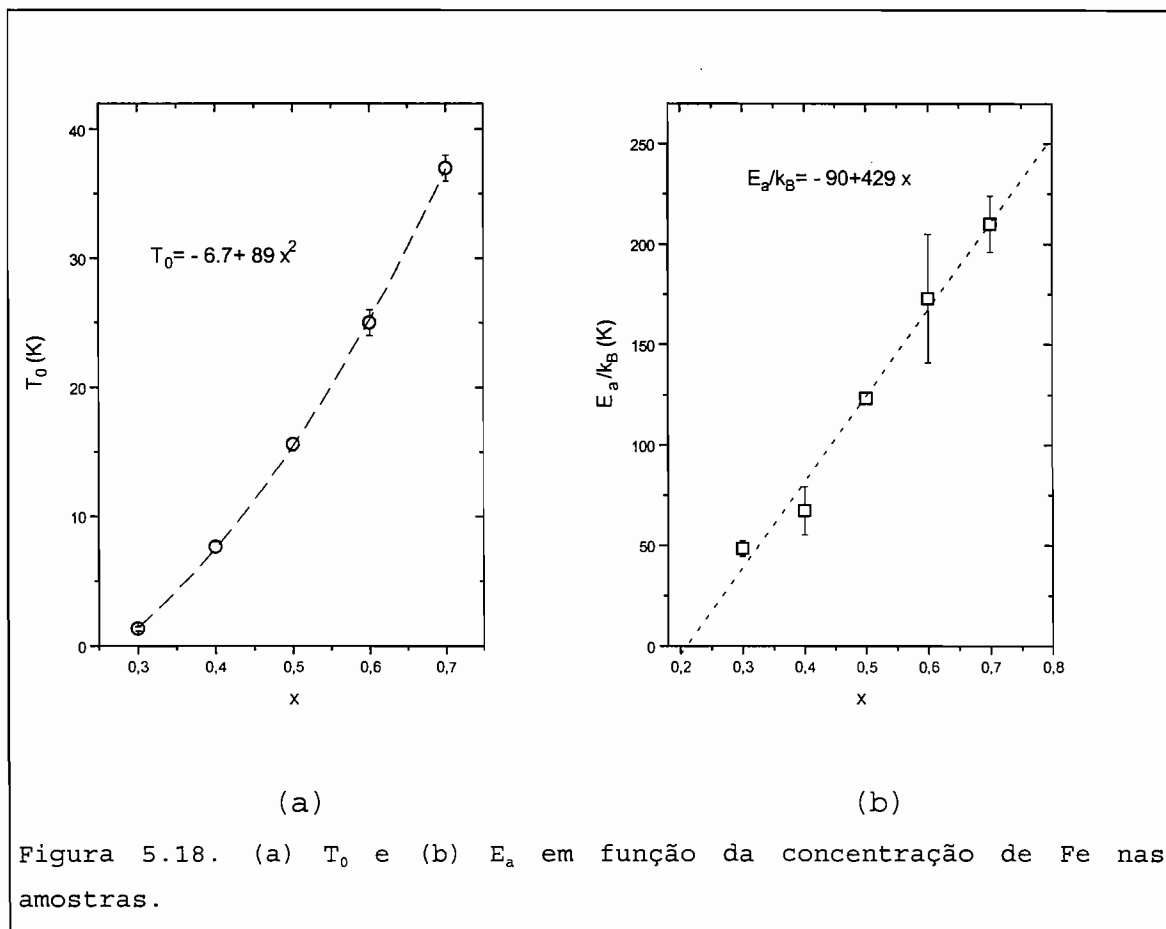
Figura 5.17. T_p vs $1/\ln(\tau_0/\tau)$. O valor usado para τ_0 foi 10^{-13} s. O ponto de cruzamento no eixo vertical é o T_0 e a inclinação fornece diretamente E_a/k_B .

Tabela 5.6. Valores dos parâmetros obtidos usando a lei de Vogel-Fulcher. As incertezas são indicadas entre parênteses.

x	T_0 (K)	E_a/k_B (K)
0.3	1.3 (2)	49 (4)
0.4	7.6 (5)	67 (10)
0.5	15.6 (1)	123 (3)
0.6	25 (1)	174 (30)
0.7	37 (1)	210 (15)

Por outro lado, a energia de ativação E_a apresenta um comportamento linear crescente com a concentração de Fe, como pode ser visto na figura 5.18b. A energia de ativação

corresponde à energia de anisotropia dos aglomerados, isto é, quanto maior o aglomerado maior será a energia de anisotropia. Acredita-se que, nas amostras estudadas, a origem desta energia seja devido à interação de troca entre os átomos magnéticos vizinhos. Por extrapolação, a concentração onde esta anisotropia tem valor zero é em $x_a=0.21(4)$. Esta concentração corresponde a uma média de um átomo de Fe como primeiro vizinho ou de três a quatro átomos de Fe considerando a segunda camada da vizinhança do átomo de Fe em referência, supondo uma distribuição binomial. Isto favorece a idéia de que os átomos de Fe apresentam momento magnético quando eles têm um número mínimo de outros átomos de Fe como vizinhos mais próximos.



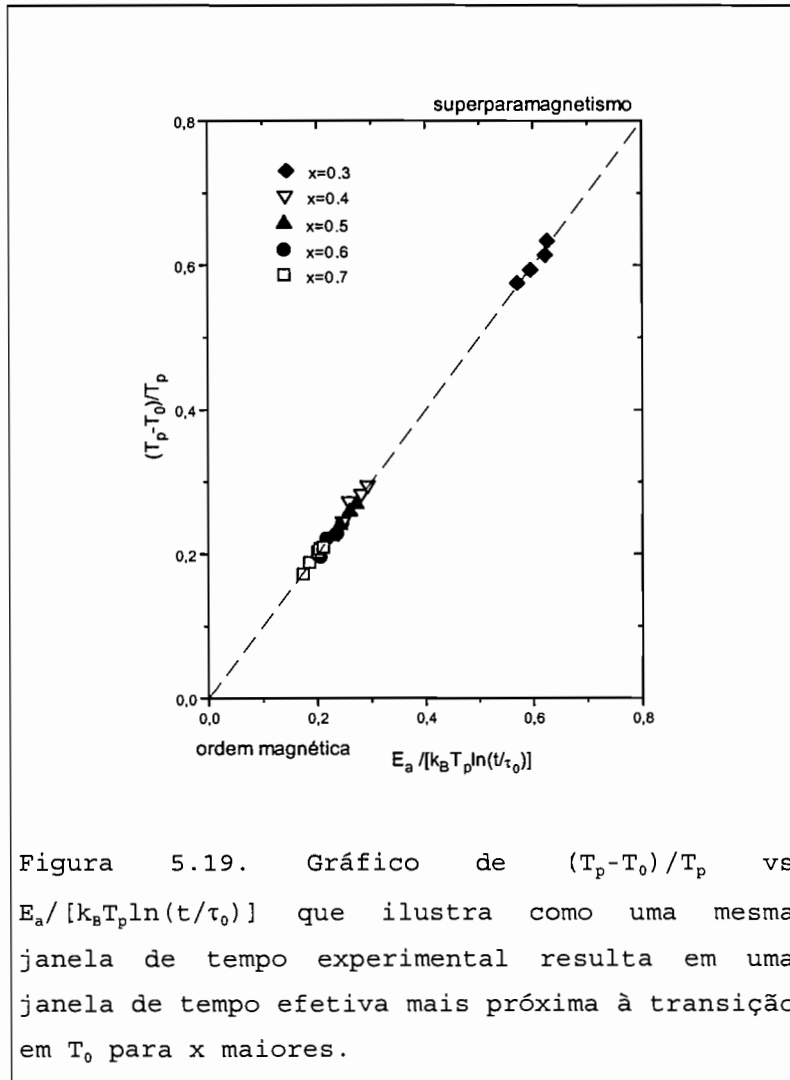
Tholence [54,59] classificou os materiais com comportamento vidro de spin em duas categorias: (a) os vidros de spin com interações RKKY de sistemas metálicos diluídos como CuMn, AgMn, AuFe, etc. [62,65,89], os quais apresentam características independentes da concentração (para $1\% < x < 10\%$) e com T_p variando muito pouco com a frequência e (b) os vidros de spin com interações de curto alcance, onde as interações dos primeiros, segundo, ... vizinhos são responsáveis pelo comportamento vidro de spin (chamados também de vidros de spin frustrados segundo a referência 54), como os sistemas isolantes ($\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$, Mn-aluminossilicato) ou sistemas metálicos diluídos com terras raras com pequenas interações RKKY ($\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_2$, amorfo AlGa, etc.). A característica destes sistemas é que T_p depende da concentração.

Nas fase de Laves $\text{Zr}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2$ a barreira de energia é linear com a concentração. A posição dos picos varia com o quadrado da concentração de Fe nas amostras. Logo, a relação $E_a/k_B T_p$ é proporcional a $1/x$ e o valor de T_p/T_0 está em torno do valor 1.3, exceto para a amostras com menos Fe que tem um valor de ~ 2.4 . Estas características são próprias de sistemas vidros de spins frustrados segundo Tholence [59].

Outra maneira de interpretar o modelo de Vogel-Fulcher é assumindo o valor do parâmetro T_0 como sendo a temperatura de transição associada ao estado vidro de spin. Tholence [59], argumentou fenomenologicamente que: esfriando o sistema desde altas temperaturas o sistema deixa o estado paramagnético e forma poços de barreiras de energia no espaço de fase cuja altura é dada por:

$$W(T) = \frac{E_a T_p}{T_p - T_0} = k_B T_p \ln(t / \tau_0) \quad (5.8)$$

O sistema é armadilhado no fundo de um desses poços quando a temperatura é abaixada. A transição em $T=T_0$ implica que a altura da barreira de energia $W(T)$ dada pela equação 5.8, diverge em T_0 .



Segundo estes argumentos, um gráfico interessante pode ser montado com $\frac{T_p - T_0}{T_p}$ em função de $\frac{E_a}{k_B T_p \ln(t/\tau_0)}$, similar ao obtido por Tholence [59], mostrado na figura 5.19. Esse gráfico ilustra como a mesma janela de tempo experimental resulta em uma janela de tempo efetiva mais próxima da

transição em T_0 quando a concentração x é incrementada. A amostra com menor concentração de Fe ($x=0.3$), está bem mais afastada da transição para a janela de tempo utilizada e mostra uma maior proximidade de um sistema descrito por argumentos de superparamagnetismo. Esta sugestão é compatível a uma distribuição de temperaturas de bloqueio mais alargada, ou seja, sem congelamento coletivo dos aglomerados magnéticos, descrevendo um sistema quase-superparamagnético em baixas temperaturas. Na amostra com maior concentração de Fe ($x=0.7$), a situação é um tanto diferente já que ela está bem próxima da transição em T_0 , abaixo da qual existirá a ordem magnética como descrito na figura 5.19.

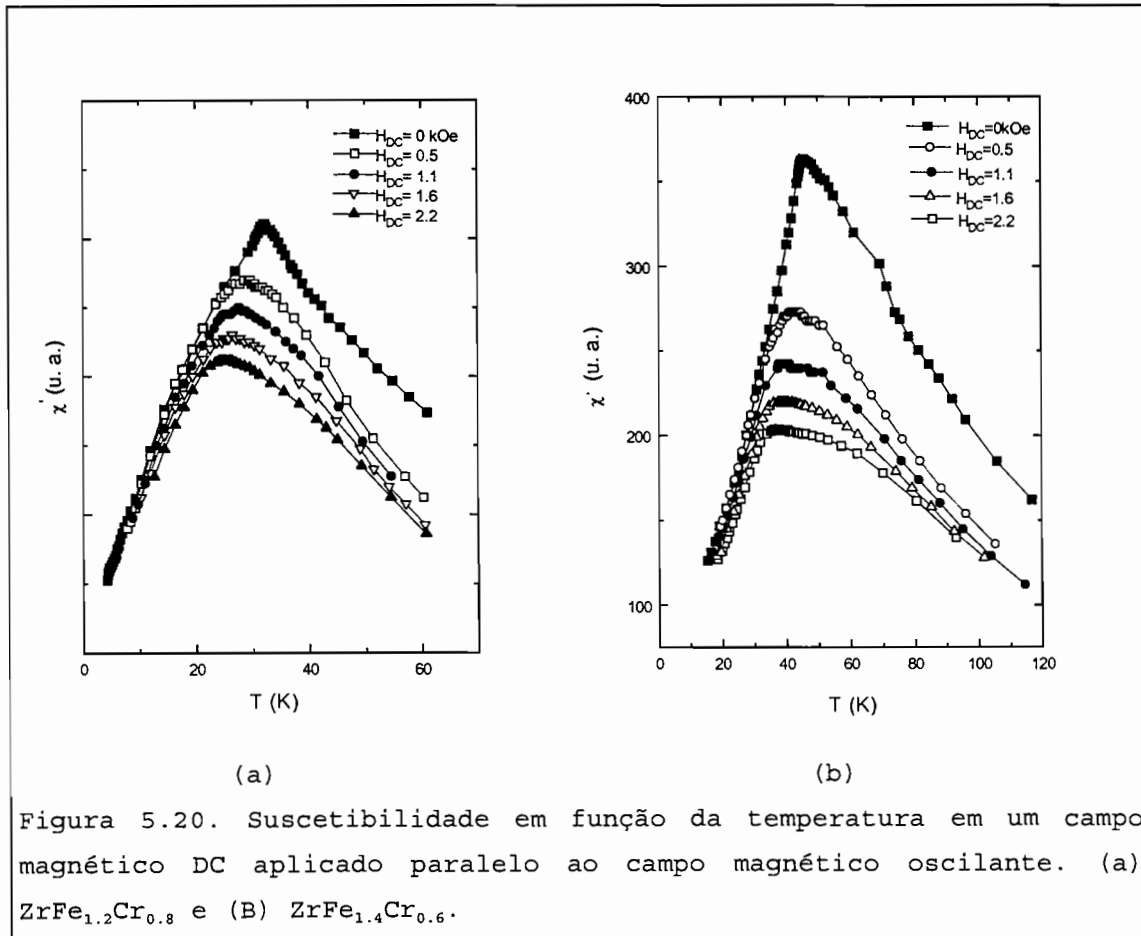


Figura 5.20. Suscetibilidade em função da temperatura em um campo magnético DC aplicado paralelo ao campo magnético oscilante. (a) $ZrFe_{1.2}Cr_{0.8}$ e (B) $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$.

A discussão anterior mostra, pelo menos qualitativamente, que os argumentos fenomenológicos da lei de Vogel-Fulcher conseguem interpretar razoavelmente os resultados experimentais da variação do pico com o tempo de medida obtidos nos sistemas $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ estudados. Para explicar a existência de transição de fase, existem outras teorias mais sofisticadas [69,70,72,73,84-86,137], as quais serão utilizadas para analisar os resultados em trabalhos seguintes.

Foram realizadas medidas de suscetibilidade AC aplicando vários campos magnéticos H_{DC} na faixa de 0 até 2.2 kOe nas amostras mais ricas em Fe ($x=0.6$ e 0.7). Este campo é aplicado paralelo ao campo alternado h . Quando este campo é aplicado, a posição do pico da suscetibilidade (tanto χ' como χ'') fica menos aguda e deslocada para temperaturas menores, como pode observar-se na figura 5.20. Este deslocamento da posição do pico com um campo constante aplicado foi observado em outros sistemas vidros de spin [72]. Na amostra com maior concentração de Fe, figura 5.20b, é possível observar um ligeiro desdobramento do pico em dois. Isto é possível uma vez que a amostra está perto do limite de percolação ($x \approx 0.75$, ver seção 5.1) onde é possível ter-se uma mistura de fases magnéticas [87], como será discutido mais em diante.

Os pontos experimentais foram ajustados com a seguinte relação:

$$T_{p,H} = a + bH^c \quad (5.9)$$

onde a , b , e c estão relacionados com a posição do pico em ausência do campo magnético, campo de anisotropia e índice crítico do estado vidro de spin, respectivamente. O ajuste dos pontos experimentais é mostrado na figura 5.21 e os

valores dos parâmetros obtidos são apresentados na tabela 5.7.

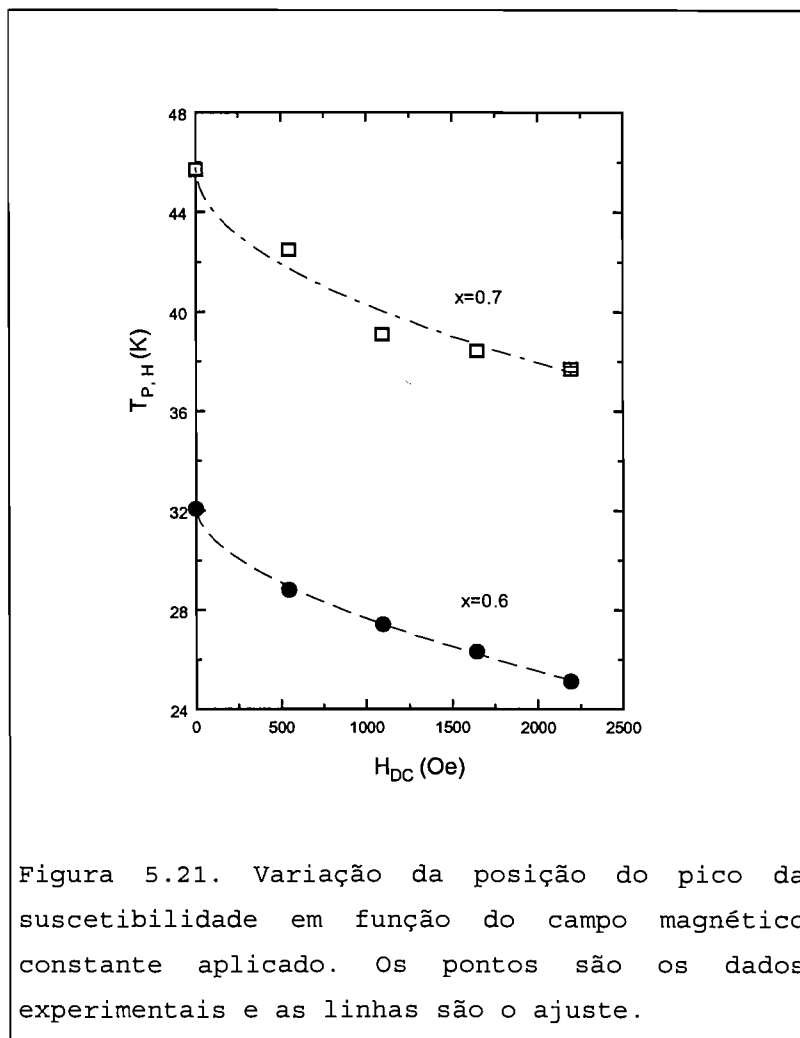


Tabela 5.7. Parâmetros obtidos do ajuste dos pontos experimentais com a equação 5.9. As incertezas são indicadas entre parênteses.

x	a (K)	b (K Oe ^{-c})	c
0.6	32.1(1)	-0.09(2)	0.57(4)
0.7	45.8(2)	-0.16(4)	0.51(3)

As linhas de transição críticas obtidas considerando as teorias de campo médio fornecem valores para o parâmetro $c=2/3$ (linha de Almeida-Thouless) e $c=2$ (linha Gabay-Toulouse) [72,87,88]. Os valores obtidos para os sistemas estudados estão mais próximos do valor esperado pela linha de Almeida-Thouless na faixa de campos aplicados. Este resultado é consistente com $c=0.56$ obtido por Vincent e colaboradores [72], para o sistema vidro de spin $\text{CdCr}_{2 \times 0.85} \text{In}_{2 \times 0.15} \text{S}_4$.

5.3. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Os espectros Mössbauer obtidos em $T=4.2$ K para todas as amostras sugerem a presença de um número grande de sextetos magnéticos. Estes espectros foram analisados pelo programa NORMOS assumindo distribuição de campos hiperfinos nas amostras. Os espectros foram ajustados com três tipos de distribuições: histograma, binomial e gaussiana. Na figura 5.22 são mostrados os espectros ajustados com a distribuição histogrâmica de campos hiperfinos. Espectros similares foram obtidos para o sistema $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Co})_2$ em altas concentrações de Co [35]. Os espectros das amostras com $x=0.3$ e 0.4 foram ajustados incluindo um dubleto quadrupolar não mostrado na figura.

Na figura 5.23 são mostrados os ajustes da amostra $\text{ZrFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}$ com as três distribuições. O primeiro ajuste dos espectros foi realizado com a distribuição histogrâmica. Este ajuste sugeriu a presença de uma distribuição assimétrica de campos hiperfinos do tipo binomial. O segundo ajuste, com distribuição binomial, foi feito considerando até os segundos vizinhos tipo "B" do Fe na estrutura cristalina C14. Como pode observar-se na figura 5.23, o ajuste binomial requer que

sejam consideradas camadas mais afastadas do átomo de Fe, ou seja, vizinhos de ordem superior aos segundos vizinhos tipo "B". Isto levaria a uma distribuição mais contínua de campos hiperfinos.

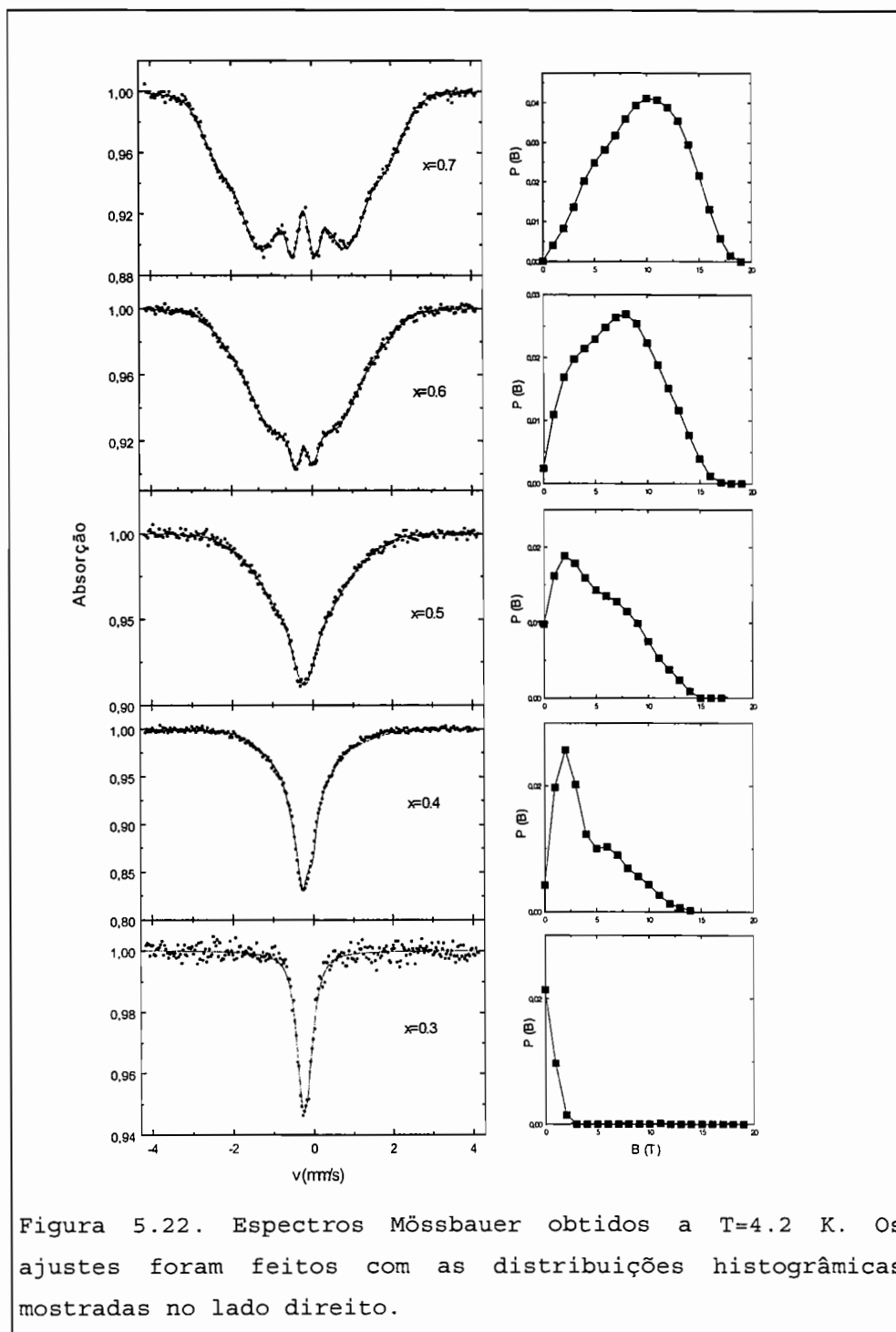


Figura 5.22. Espectros Mössbauer obtidos a $T=4.2$ K. Os ajustes foram feitos com as distribuições histográficas mostradas no lado direito.

Um terceiro ajuste foi feito com duas distribuições gaussianas, onde os parâmetros das duas distribuições foram ajustados independentemente. A escolha do ajuste com duas distribuições gaussianas foi arbitrária.

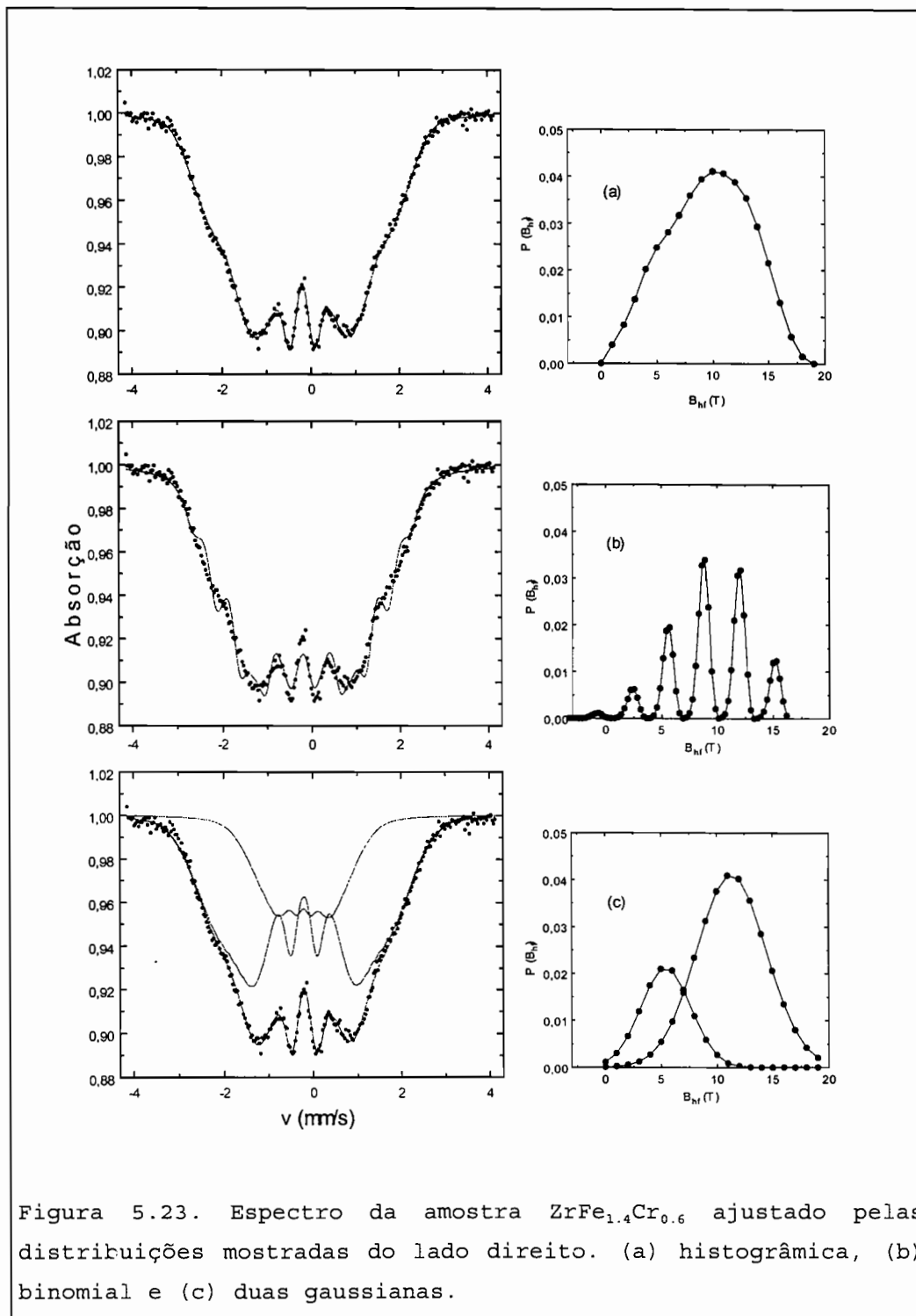
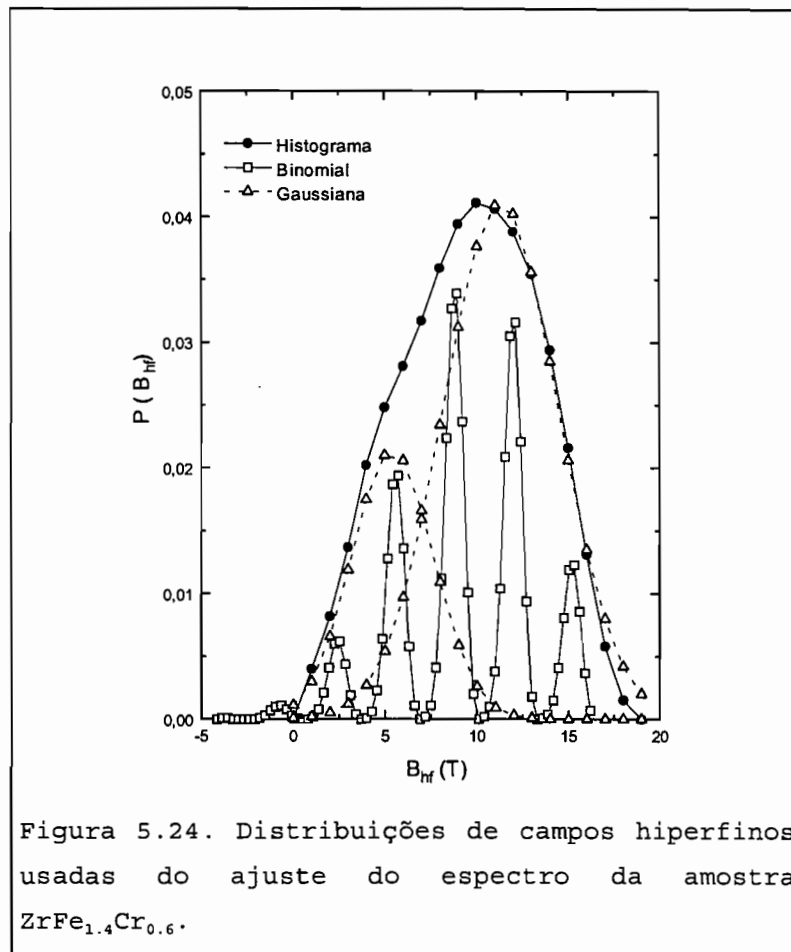
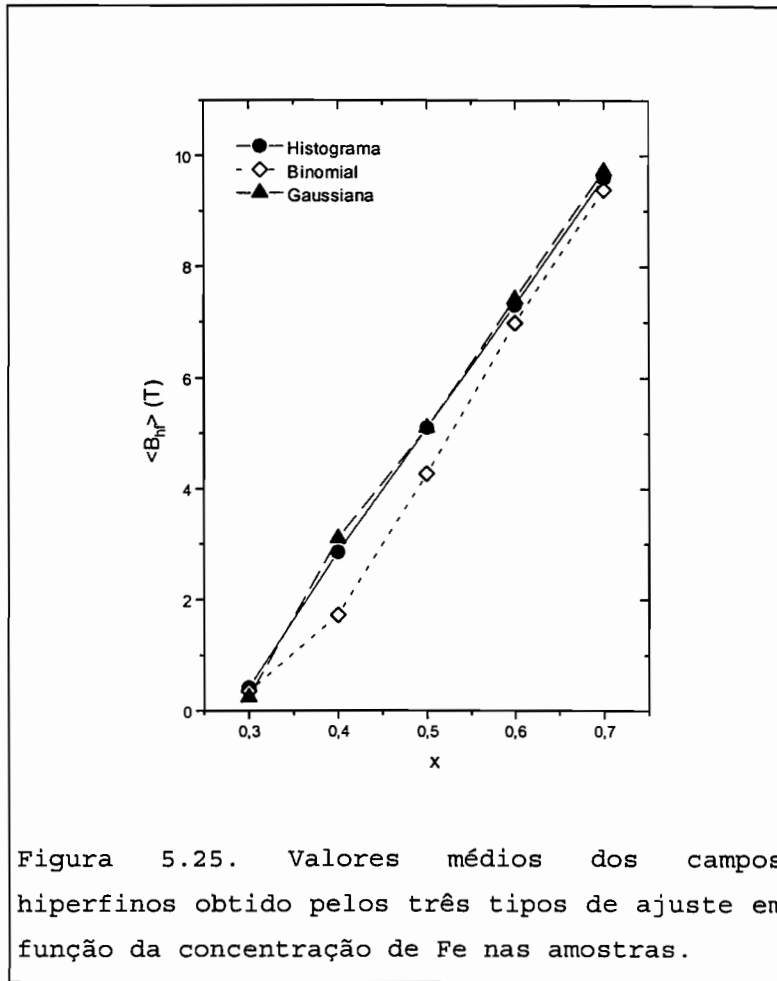


Figura 5.23. Espectro da amostra $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ ajustado pelas distribuições mostradas do lado direito. (a) histograma, (b) binomial e (c) duas gaussianas.



Na figura 5.24, mostram-se as três distribuições de campos hiperfinos com as quais foi ajustada a amostra $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$. Como pode observar-se, a distribuição histogrâmica de campos hiperfinos envolve muito bem as duas gaussianas, indicando que essa distribuição é uma soma das duas gaussianas. A distribuição binomial mostra as mesmas características da distribuição histogrâmica na região central da distribuição de campos hiperfinos.

Os valores dos campos hiperfinos médios são essencialmente os mesmos para os ajustes feitos com distribuição histogrâmica e gaussiana, como mostrado na figura 5.25. O valor médio do campo hiperfino desaparece na concentração $x_0=0.28(2)$.



A concentração crítica onde o campo magnético hiperfino médio desaparece é consistente com a concentração onde o momento magnético médio por metal de transição desaparece e é maior que a concentração onde o momento por átomo de Fe desaparece (ver seção 5.1), como pode observar-se na figura 5.26a. Os campos hiperfinos graficados na figura 5.26a e 5.26b foram obtidos pelo ajuste com distribuição gaussiana. A relação do campo hiperfino médio com o momento magnético por átomo de Fe é apresentado na tabela 5.8.

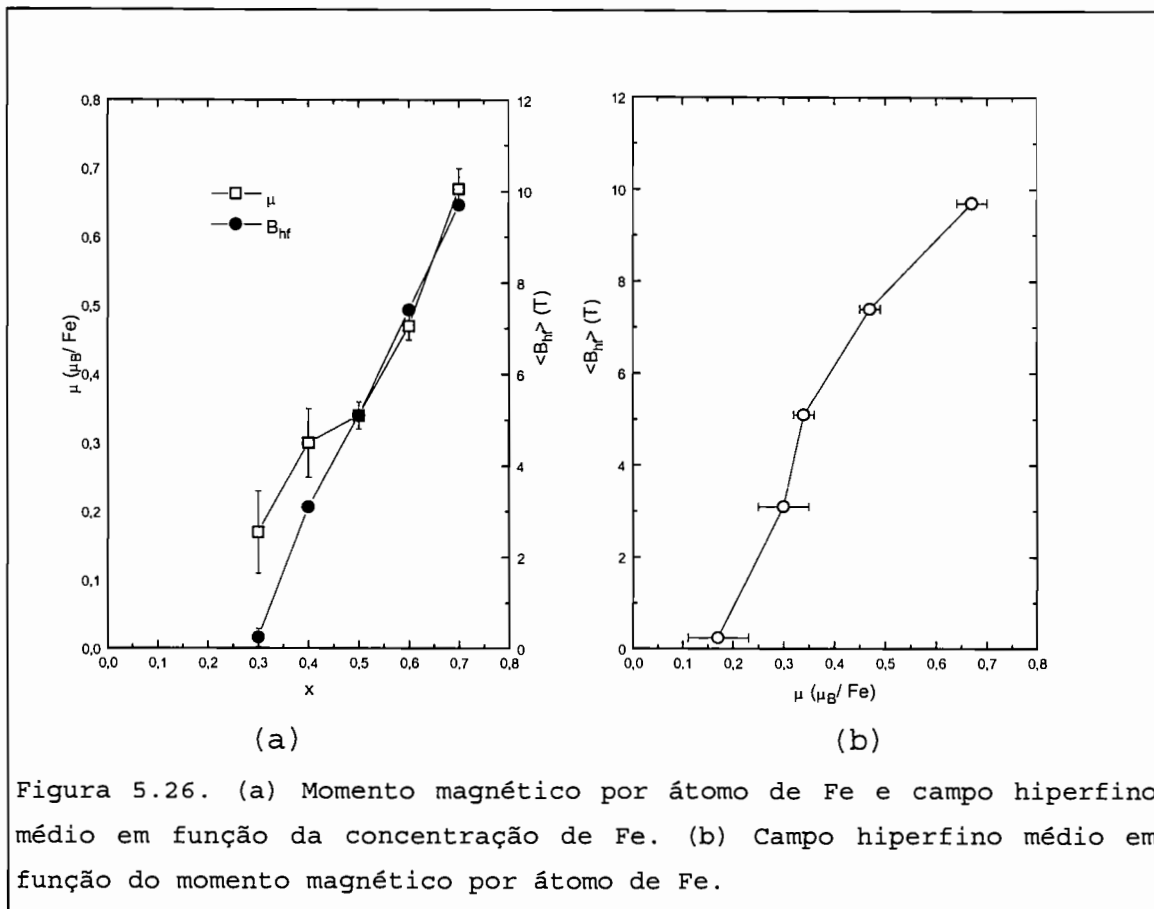


Figura 5.26. (a) Momento magnético por átomo de Fe e campo hiperfino médio em função da concentração de Fe. (b) Campo hiperfino médio em função do momento magnético por átomo de Fe.

Tabela 5.8. Relação do campo hiperfino médio com momento magnético por átomo de Fe em unidades (T/μ_B) para as amostras estudadas.

x	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
$\frac{\langle B_{hf} \rangle}{\mu_{Fe}}$	1.4	10.3	15.0	15.7	14.5

Foram feitas medidas de espectroscopia Mössbauer, variando a temperatura, para todas as amostras. Na figura 5.27, apresentam-se espectros Mössbauer da amostra $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}$ ajustados com duas distribuições gaussianas. Na região de temperaturas perto da transição magnética, foi incluído um dubleto quadrupolar. Estes espectros também foram ajustados

com uma distribuição histogramática de campos hiperfinos. Os valores dos campos hiperfinos médios obtidos pelos dois ajustes são consistentes, como pode ser observado na figura 5.28.

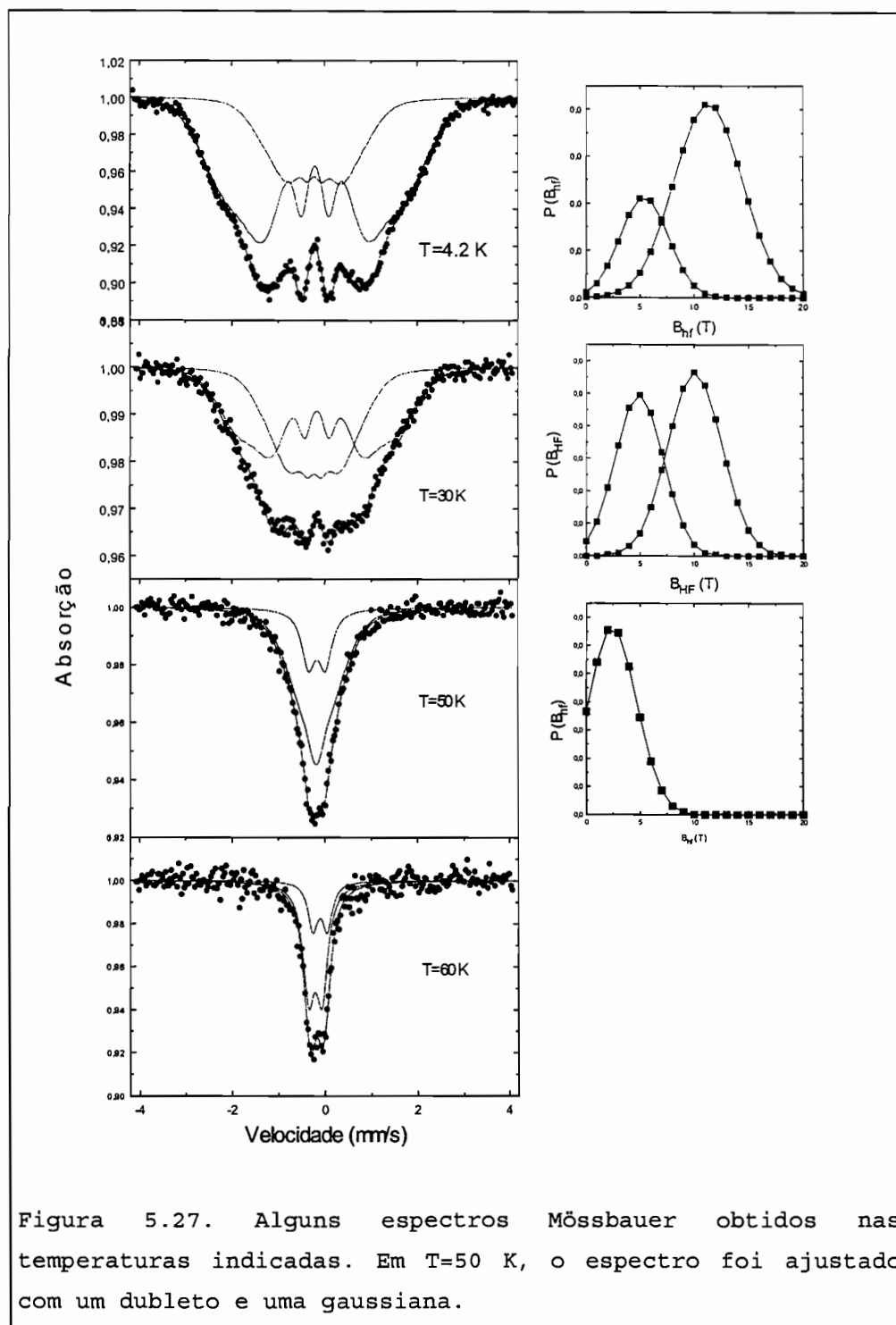
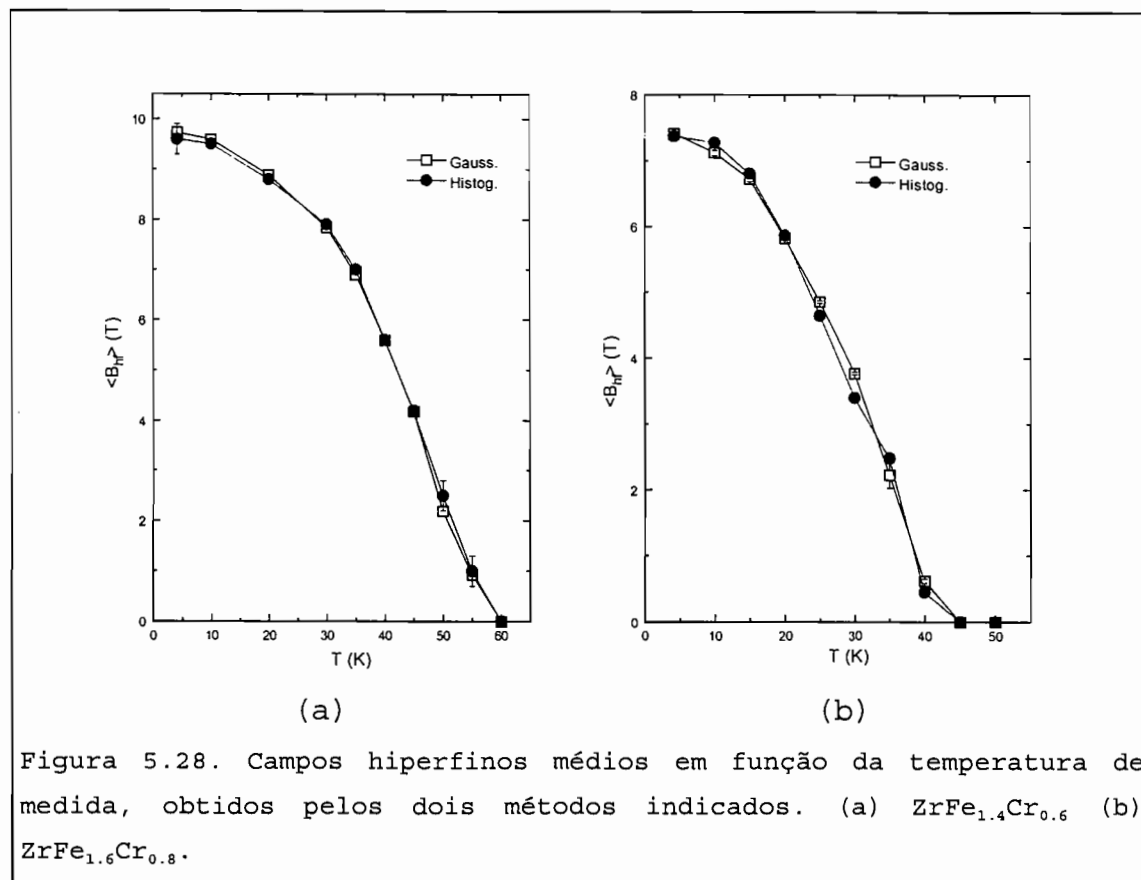


Figura 5.27. Alguns espectros Mössbauer obtidos nas temperaturas indicadas. Em $T=50$ K, o espectro foi ajustado com um dubleto e uma gaussiana.



Os campos hiperfinos médios seguem um comportamento tipo Brillouin em todas as amostras, como pode ser observado na figura 5.29. Este comportamento é similar ao obtido no sistema Au-Fe [138,139]. Como pode observar-se na figura 5.29b, no gráfico normalizado, os pontos experimentais ajustam-se melhor à função de Brillouin com $S \rightarrow \infty$ (função de Langevin). A curva teórica para $S=1/2$ é gráficada para comparação. A discordância com as curvas teóricas na região da transição ($T \rightarrow T_{m0S}$) acredita-se ser devido às correlações de curto alcance que sobrevivem após a transição, sendo estas maiores para as amostras mais pobres em Fe como mostrado na figura 5.29b.

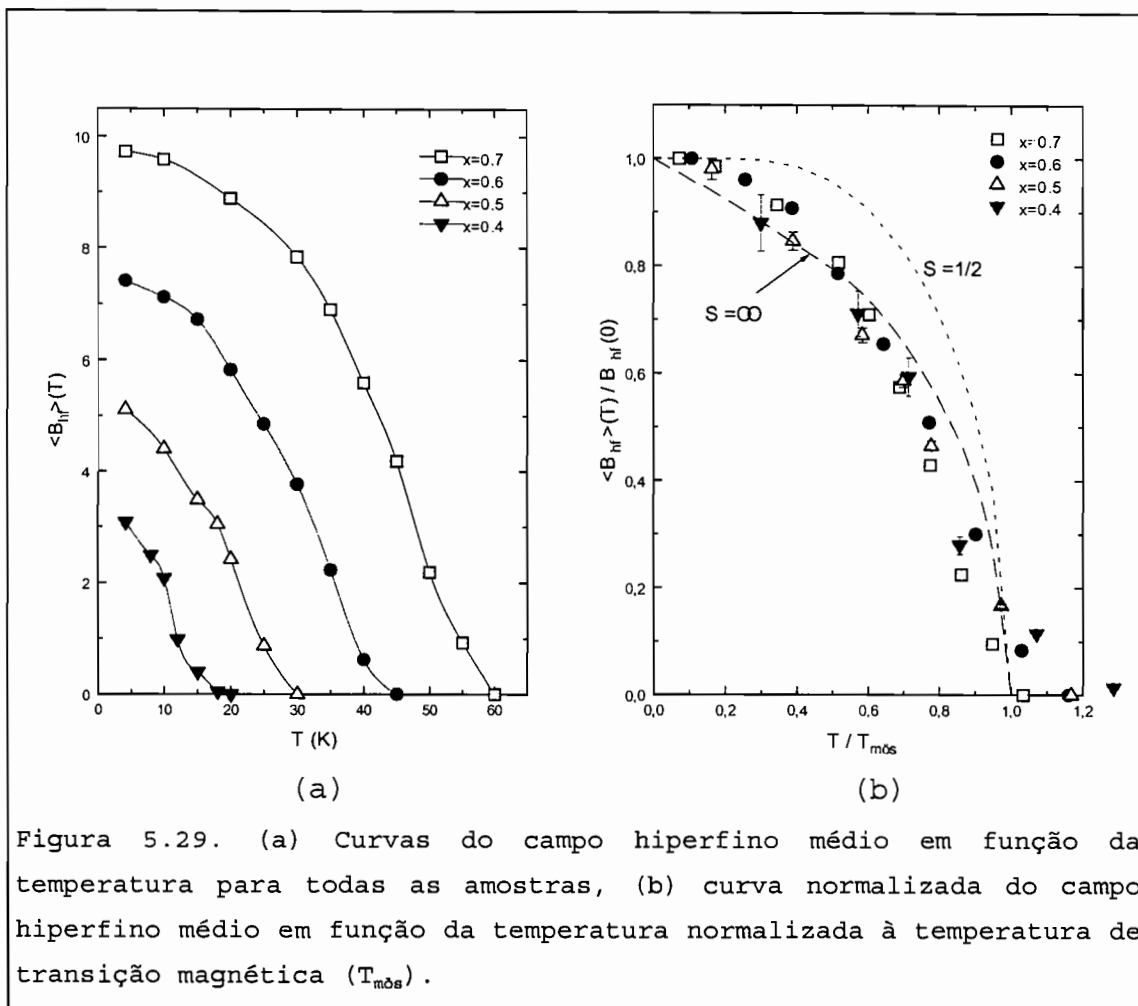
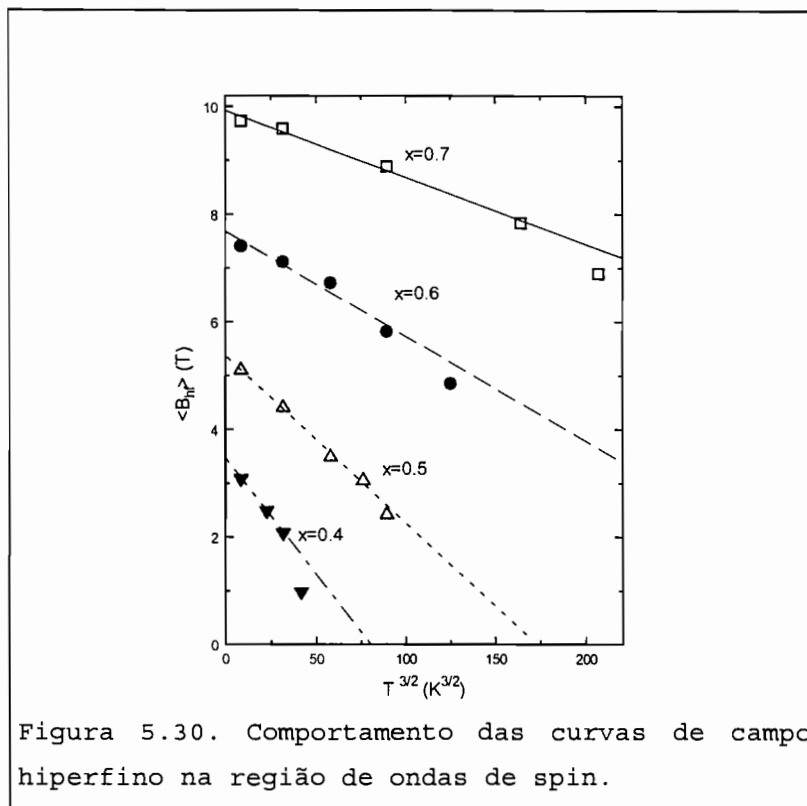


Figura 5.29. (a) Curvas do campo hiperfino médio em função da temperatura para todas as amostras, (b) curva normalizada do campo hiperfino médio em função da temperatura normalizada à temperatura de transição magnética ($T_{m\acute{o}s}$).

Na região de baixas temperaturas ($T < T_{m\acute{o}s}/2$), as curvas de campos hiperfinos seguem um comportamento proporcional a $T^{3/2}$, sugerindo uma influência dominante das ondas de spin nesta região de temperaturas, como pode observar-se na figura 5.30. A inclinação da reta aumenta quando a concentração de Cr é incrementada. Este comportamento é similar ao comportamento observado no sistema $Fe(Fe_xCo_{1-x})_2$ por Wiesinger [36].



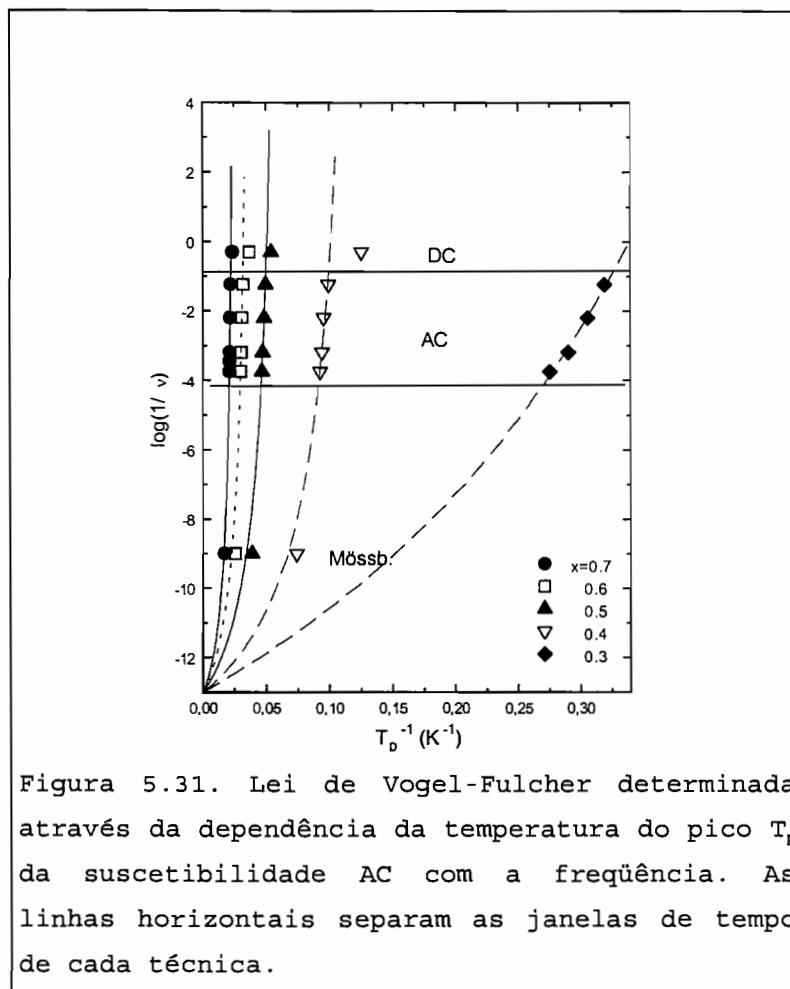
As temperaturas de colapso magnético hiperfino ($T_{m\acute{o}s}$), obtidas das medidas de espectroscopia M\’ossbauer, s\’ao apresentadas na tabela 5.9.

Tabela 5.9. Temperaturas de bloqueio obtidas por espectroscopia M\’ossbauer ($T_{m\acute{o}s}$). As incertezas s\’ao apresentadas entre par\’enteses.

x	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
$T_{m\acute{o}s}$ (K)	-	13 (2)	26 (2)	39 (3)	58 (3)

Estas temperaturas s\’ao significativamente maiores que as temperaturas obtidas por medidas de suscetibilidade AC. Por sua vez, as temperaturas de bloqueio obtidas por medidas de suscetibilidade AC s\’ao maiores que as temperaturas obtidas por medidas de magnetiza\’cao (ver tabela 5.4). Por exemplo, para a amostra com $x=0.7$, a temperatura de bloqueio obtida por medidas de magnetiza\’cao \’e de 42 K, j\’a esta temperatura \’e

de 46 K quando obtida por medidas de suscetibilidade AC e passa a ser de 58 K em medidas de espectroscopia Mössbauer.

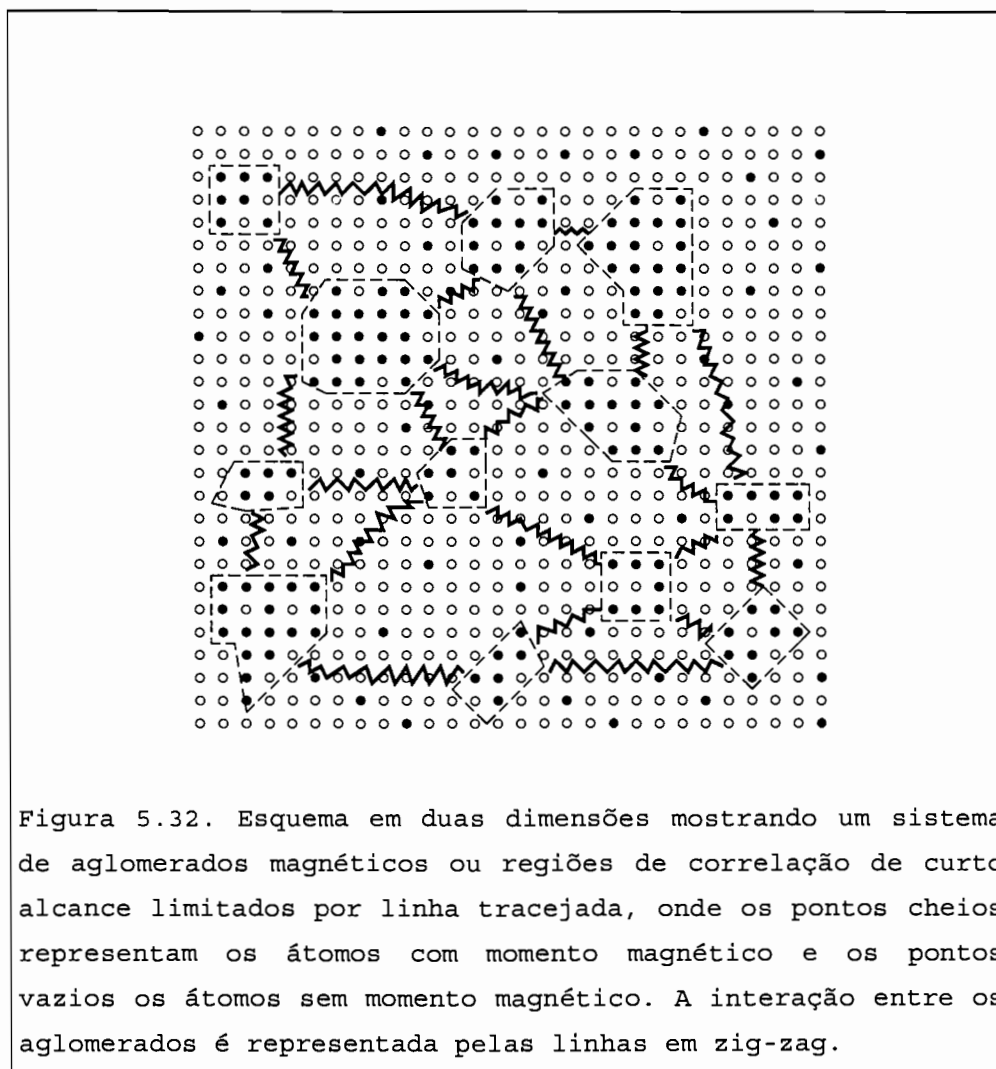


A diferença marcante nas temperaturas de bloqueio obtidas pelas três técnicas, pode ser explicada em função do tempo característico de cada medida. Nas amostras, cada aglomerado ou região de correlação magnética apresenta sua própria temperatura de bloqueio e, por conseguinte, o seu próprio tempo de relaxação. Logo, a uma dada temperatura, para uma excitação externa mais rápida, mais aglomerados estarão congelados. Sendo assim, a temperatura de bloqueio (média da distribuição) obtida por espectroscopia Mössbauer será maior devido ao seu tempo característico (10^{-9} s) ser bem menor que o tempo das medidas de suscetibilidade (10^{-1} -

10^{-4} s, inverso da frequência do campo alternado) e de magnetização ($1-10^2$ s). Esta fenomenologia pode ser melhor visualizada nas curvas da lei de Vogel-Fulcher da figura 5.31, para todas as amostras. Nestas figuras também são indicadas as regiões de tempo (ou janelas de tempo) de cada técnica. Observe-se que as temperaturas obtidas por medidas de espectroscopia Mössbauer sobrepõem-se bem às curvas correspondentes. As temperaturas obtidas das medidas de magnetização não têm uma boa sobreposição com as curvas devido aos campos elevados com que foram obtidos.

Como discutido anteriormente, as amostras estudadas seguem um comportamento de vidros de spin. Diferente dos vidros de spin canônicos, estas amostras têm altas concentrações de Fe sendo bem descritas por sistemas de aglomerados magnéticos que obedecem a lei fenomenológica de Vogel-Fulcher. A "frustração" (competição das interações de troca positivas e negativas) necessária para a origem do comportamento de vidro de spin poderia ser introduzida pelos momentos magnéticos induzidos no Cr e alinhados antiparalelamente, os quais não seriam desprezíveis nos aglomerados. Esta frustração pode ser também devido aos mesmos momentos do Fe que teriam ordem aleatória entre as camadas vizinhas. Este é o modelo proposto por Tholence [54,59], chamado de vidros de spin frustrados ou de curto alcance, usado para distinguir dos vidros de spin tipo RKKY [62,65].

Um esquema em duas dimensões mostrando o comportamento de aglomerados magnéticos que interagem entre si é apresentado na figura 5.32, onde os átomos com momentos magnéticos são mostrados em pontos cheios e os não magnéticos em pontos vazios. Neste esquema não se distinguem átomos Fe e Cr.



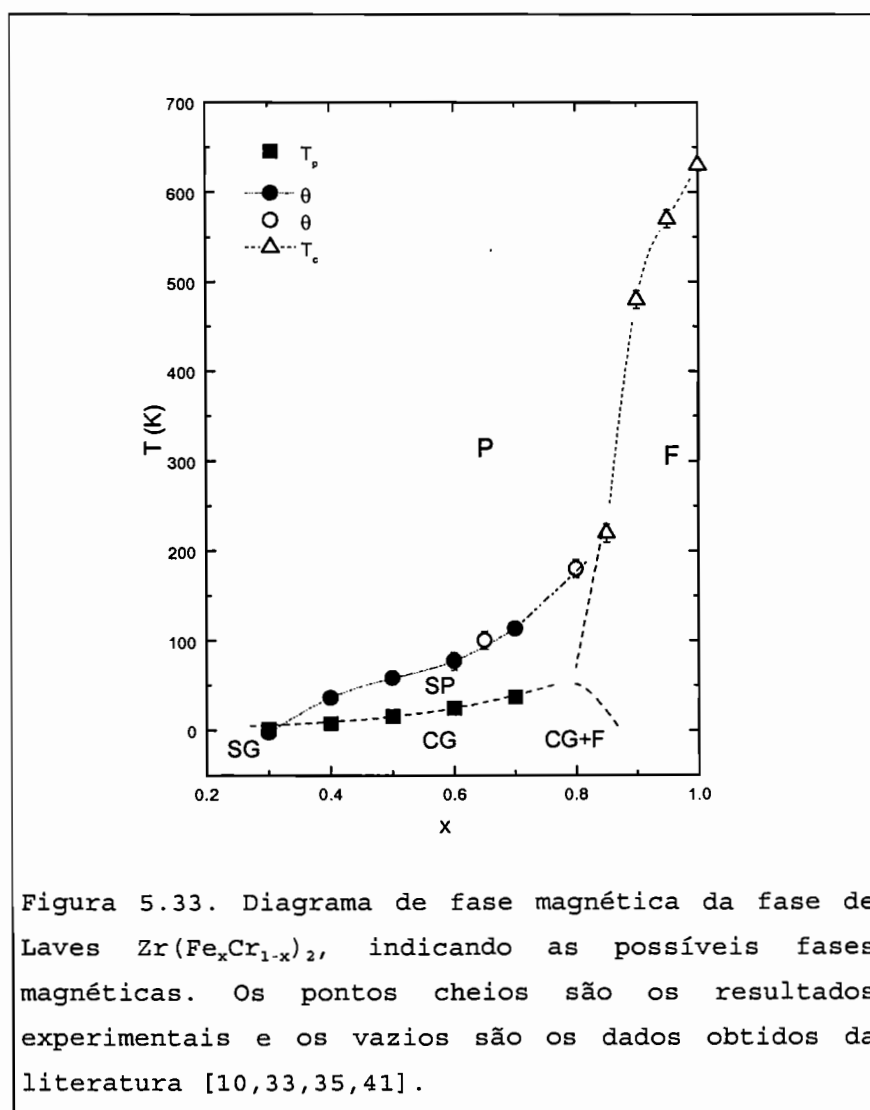
Com todas as informações obtidas destas medidas experimentais é possível fazer um diagrama de fases magnéticas para a fase de Laves $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$. Este diagrama é apresentado na figura 5.33, onde são incluídos dados obtidos das referências [10,33,35,41]. Em baixas concentrações de Fe ($x < 0.3$), existiria a possibilidade de ter-se um sistema de spins interagindo como um sistema RKKY ("spin glass", SG). Este comportamento é limitado pelo desaparecimento do momento magnético em $x_0 \approx 0.28$.

Em concentrações intermediárias, $0.3 < x < 0.75$, o sistema é dominado por acoplamento de vizinhos mais próximos dando origem aos aglomerados magnéticos, que devido à alta

concentração de Fe, interagem entre si em temperaturas inferiores à temperatura de transição ("cluster glass", CG). Em temperaturas logo acima, o sistema comporta-se como um sistema superparamagnético (SP) até a temperatura de Curie paramagnética, onde o sistema passa a ser paramagnético (P).

Em concentrações em torno do limite da percolação ($x=0.75$), o sistema é uma mistura de aglomerados magnéticos finitos e infinitos (CG+F). Esta fase é também chamada de vidro de spin reentrante [71,87].

Acima do limite de percolação ($x>0.8$), o sistema é descrito por uma ordem de longo alcance normal (F).



CAPÍTULO 6

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS HIDRETOS $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2H_n$

Neste capítulo, serão apresentadas e discutidas as propriedades magnéticas dos hidretos $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2H_n$ obtidas pelas três técnicas: magnetização em campo constante, suscetibilidade em campo alternado e espectroscopia Mössbauer.

6.1. MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

As amostras hidretadas em pó foram usadas para obter as curvas de magnetização em $T=4.2$ K e com campos de até ≈ 90 kOe. Diferente das ligas, os hidretos apresentam-se mais próximos da saturação, sobretudo nas amostras mais ricas em Fe, como pode observar-se na figura 6.1a. Na figura 6.1b, apresentam-se os gráficos de Arrott dos hidretos. Observa-se que, depois de ter absorvido hidrogênio, as amostras também não apresentam ordem de longo alcance. O gráfico Arrott do hidreto mais rico em Fe ($x=0.7$ e $n=2.5$) apresenta uma ligeira curvatura em altos campos magnéticos. A extrapolação linear na região de altos campos, cruza o eixo M^2 em um valor positivo. Isto é uma indicação de que o alto valor de campo magnético força uma ordem magnética neste hidreto cuja amostra não hidretada encontra-se perto do limite de percolação.

Os momentos magnéticos foram obtidos na região de saturação (70-90 kOe) usando a mesma expressão usada para obter os momentos magnéticos das ligas (equação 5.1). Estes momentos são apresentados na tabela 6.1. O valor de χ_0 da

amostra mais pobre em Fe foi de $16.0 \cdot 10^{-6}$ emu/gOe. Este valor foi usado nas outras amostras para obter os momentos magnéticos.

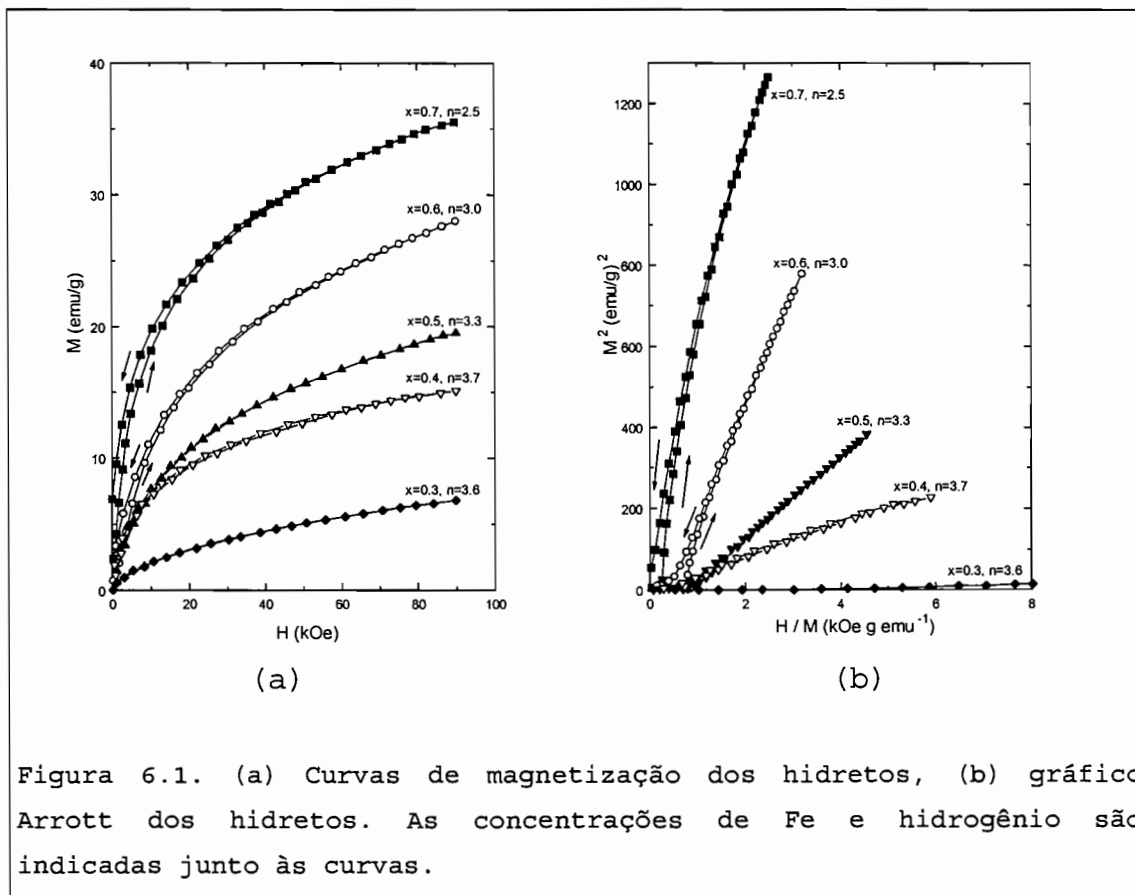


Tabela 6.1. Valores dos momentos magnéticos dos hidretos obtidos da saturação das curvas de magnetização. A última coluna mostra o momento do átomo de Fe, na hipótese do Cr ter momento nulo. As incertezas são indicadas entre parênteses.

x	n	M_s (emu/g)	μ_{3d} (μ_B)	μ_{Fe} (μ_B)
0.3	3.6	7.09	0.13 (1)	0.43 (3)
0.4	3.7	15.64	0.27 (1)	0.68 (3)
0.5	3.3	23.12	0.42 (1)	0.84 (2)
0.6	3.0	33.77	0.62 (1)	1.02 (2)
0.7	2.5	40.75	0.74 (1)	1.06 (1)

Como pode ser observado na tabela 6.1, os momentos magnéticos dos hidretos crescem em relação aos momentos magnéticos das ligas (ver tabela 5.1), com a presença de átomos de hidrogênio na estrutura. O valor do momento magnético do hidreto com $x=0.5$ é maior que o momento magnético ($0.54\mu_B/f.u.$) obtido por Jacob e colaboradores [41]. Esta diferença pode ser devido ao pequeno campo de saturação (17 kOe) usado pelos autores. Na figura 6.2a, apresenta-se o gráfico dos momentos magnéticos por metal de transição 3d das ligas e dos hidretos para comparação. A amostra hidretada com maior conteúdo de Fe é composta de 30% da fase não hidretada (fase α) e de 70% da fase hidretada (fase β). O valor do momento magnético corrigido (momento da fase β), considerando as porcentagens das fases existentes, é apresentado com círculo cheio no figura 6.2a.

Por outro lado, a diferença do momento magnético por metal de transição 3d dos hidretos com relação às ligas mostra uma variação linear com a concentração de Fe, como pode ser observado na figura 6.2b. A taxa de variação é $\frac{d\Delta\mu}{dx} = 1.73(8)\mu_B$ e o ponto onde a diferença é zero está na concentração $x=0.21(2)$. Na figura 6.2b é mostrado, com triângulo cheio, o valor do momento magnético da fase β da amostra com $x=0.7$. Os pontos experimentais obtidos neste trabalho seguem a mesma tendência dos valores obtidos por Jacob e colaboradores [41]. A amostra estudada por Jacob com $x=0.8$ desvia-se notoriamente da tendência dos outros pontos, provavelmente porque esta amostra encontra-se acima do limite de percolação.

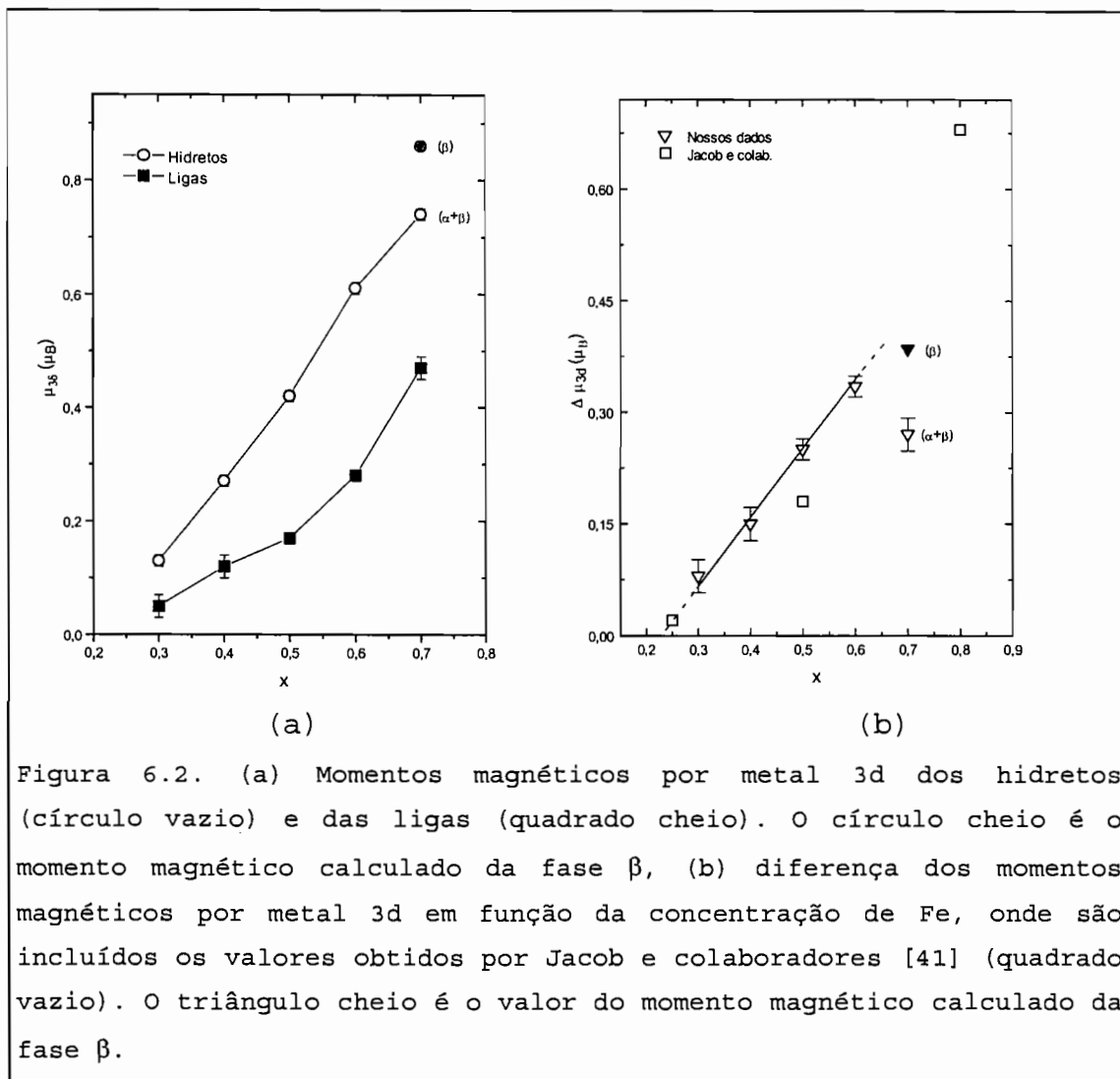


Figura 6.2. (a) Momentos magnéticos por metal 3d dos hidretos (círculo vazio) e das ligas (quadrado cheio). O círculo cheio é o momento magnético calculado da fase β , (b) diferença dos momentos magnéticos por metal 3d em função da concentração de Fe, onde são incluídos os valores obtidos por Jacob e colaboradores [41] (quadrado vazio). O triângulo cheio é o valor do momento magnético calculado da fase β .

Segundo Jacob, o aumento dos momentos magnéticos pode ser interpretado em termos da eletronegatividade. Como a eletronegatividade do átomo de H (2.1) é maior que a do átomo de Fe (1.8), haverá uma transferência de carga da banda 3d do Fe para o H, originando uma maior diferença entre as populações das sub-bandas 3d e incrementando o momento magnético dos átomos de Fe. Esta mesma interpretação foi argumentada por Fujii e colaboradores para os hidretos das fases de Laves $Zr(Fe,Al)_2$ [44] e para os hidretos das fases de Laves $Zr(Fe,V)_2$ [47]. Este tipo de interpretação

conduziria a deslocamentos isoméricos dos hidretos mais negativos que os deslocamentos das ligas. O que se observa é o contrário, os deslocamentos isoméricos dos hidretos são positivos, diferentes dos deslocamentos das ligas que têm valores negativos, como foi discutido no capítulo 4. Uma interpretação mais aceitável para os nossos resultados pode ser feita usando o modelo proposto por Gupta [125]. Nesse modelo, através de cálculos teóricos de densidades de estados no $TiFeH_n$, Gupta propôs um esvaziamento de estados 4s do Fe para formar uma banda metal-hidrogênio de baixa energia, cujos resultados dão uma excelente concordância com resultados experimentais nesse hidreto. Este tipo de banda foi inicialmente proposta por Switendick [24] mediante cálculos de estrutura de bandas, para explicar a estabilidade de hidretos metálicos binários. A existência desta banda de baixa energia foi determinada experimentalmente por Schlapbach [126] em medidas de XPS do hidreto $ZrMn_2H_3$. Assim, essa transferência de carga 4s do Fe para o H explica o comportamento do deslocamento isomérico dos hidretos sem modificar notavelmente a população da banda 3d.

O incremento do momento magnético nos hidretos pode ser explicado da seguinte forma: o ingresso de átomos de Cr no sistema $ZrFe_2$, para formar o pseudobinário $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$, decresce o "splitting" das sub-bandas 3d do átomo de Fe, diminuindo seu momento magnético. A presença de átomos de H em sítios que rodeiam o sítio do Fe, origina a "quebra parcial da ligação" deste átomo de Fe com os outros átomos 3d (ou átomos de Zr), devolvendo-lhe algo do "splitting" perdido inicialmente e incrementando, desta forma, seu momento magnético. Este tipo de modelo tem sido usado para interpretar o incremento do momento magnético de outros sistemas hidrogenados [120].

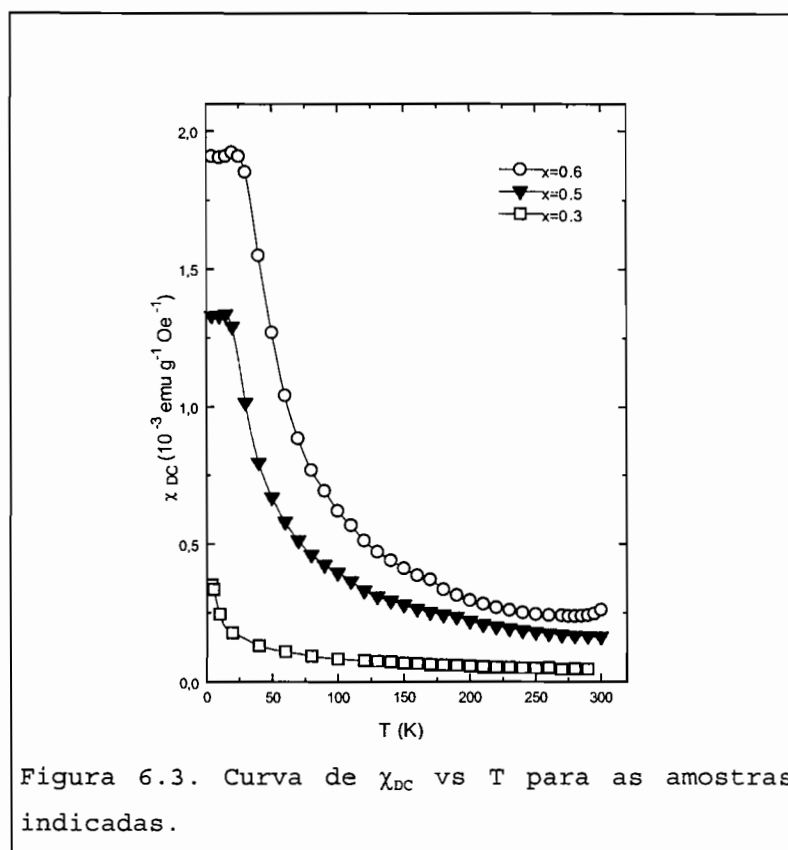
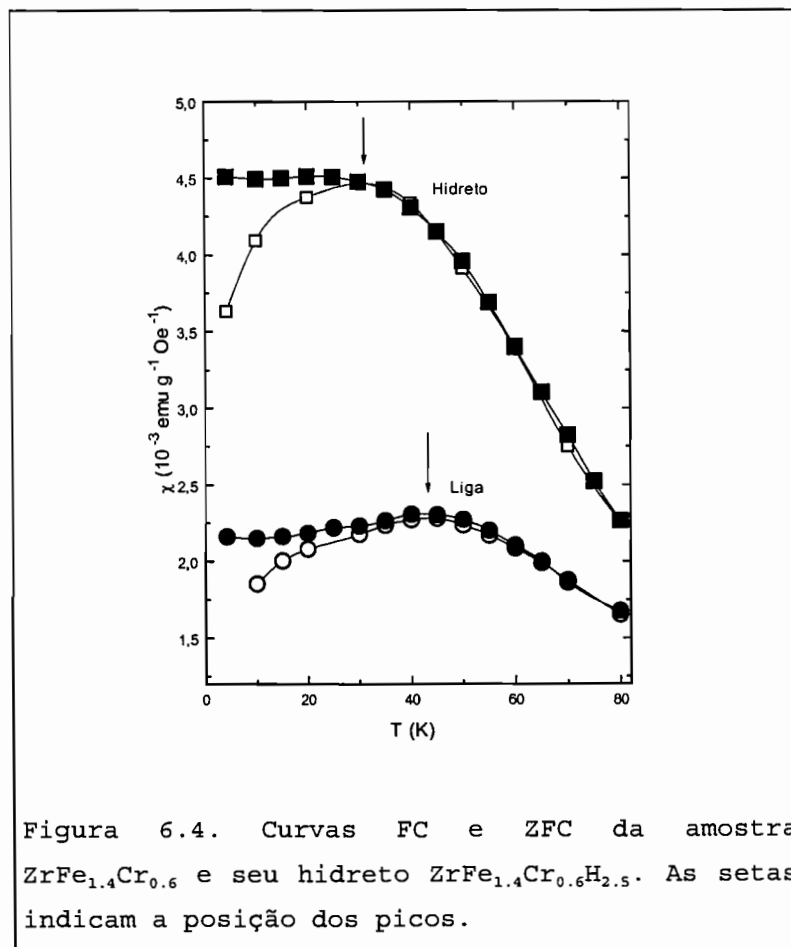


Figura 6.3. Curva de χ_{DC} vs T para as amostras indicadas.

A susceptibilidade inicial dos hidretos $\chi = (M/H)_{H \rightarrow 0}$ em função da temperatura mostra um comportamento Curie-Weiss para temperaturas perto da temperatura ambiente. A susceptibilidade inicial χ_{DC} foi obtida em campos em torno de 2 kOe. Curvas para algumas amostras são apresentadas na figura 6.3. Os momentos efetivos e temperaturas de Curie foram obtidos usando a equação 5.3. Para a amostra hidretada com menor conteúdo de Fe ($x=0.3$) foi obtido um valor de $\chi_0 = 18 \cdot 10^{-6} \text{ emu/gOe}$ do ajuste da curva χ_{DC} vs T. Este valor é compatível com o valor obtido no ajuste para calcular o momento de saturação das curvas de magnetização em altos campos. Esse χ_0 foi usado para o ajuste das curvas de susceptibilidade inicial das outras amostras hidretadas. Os valores dos momentos efetivos por átomo 3d são apresentados na tabela 6.2.

Tabela 6.2. Momentos efetivos por átomo 3d dos hidretos obtidos usando a equação 5.3.

x	n	μ_{ef} ($\mu_B/\text{át. } 3d$)	θ (K)
0.3	3.6	2.7 (1)	-37 (5)
0.4	3.7	5.5 (1)	-32 (4)
0.5	3.3	5.9 (1)	-18 (3)
0.6	3.0	6.5 (1)	18 (4)
0.7	2.5	8.6 (1)	47 (5)



Os momentos efetivos dos hidretos são extremamente grandes comparados aos momentos efetivos obtidos para as ligas. O valor do momento efetivo da amostra hidretada com $x=0.5$ é maior que o valor obtido por Jacob e colaboradores [41] para esta mesma amostra. As temperaturas de Curie (θ) são menores com relação às ligas e, em alguns casos, passam a ser negativas. Este resultado é oposto ao encontrado por Jacob e colaboradores [41] e citado por Fujii e colaboradores [46].

Os hidretos apresentam um comportamento similar ao observado nas ligas. As curvas de suscetibilidade mostram um pico pronunciado na região de baixas temperaturas. Estes hidretos também mostram comportamento similar às ligas nas curvas esfriadas com campo (FC), correspondente à resposta magnética total, e esfriadas sem campo (ZFC), correspondente à resposta reversível (ver seção 5.1), como pode ser observado na figura 6.4. As curvas foram obtidas em campos de 2 kOe. Uma diferença importante com relação às ligas é que a posição do pico da suscetibilidade inicial dos hidretos é deslocada para temperaturas menores. Na amostra com $x=0.7$, a posição do pico é de $T_p=42$ K, já no seu hidreto é de $T_p=32$ K.

Os hidretos também apresentam histerese magnética em temperaturas abaixo do pico da suscetibilidade inicial, como pode ser observado na figura 6.5a. Estas curvas foram obtidas a $T=4.2$ K.

Como pode ser observado na figura 6.5b, a curva de histerese da liga pode ser interpretada como estando na região de Rayleigh (região de campos baixos) [58]. Já o hidreto estaria fora desta região por apresentar uma curva mais próxima da saturação. Por outro lado, as curvas de histerese do hidreto são muito bem centradas na origem, diferente da liga que apresenta um deslocamento para campos negativos. Esta ausência de deslocamento, diferente de um

sistema com comportamento vidro de spin [63,65], é observada para todas as amostras hidretadas. Segundo Wallace e colaboradores [42], o hidreto com $x=0.5$ apresentaria ordem ferromagnética em baixas temperaturas.

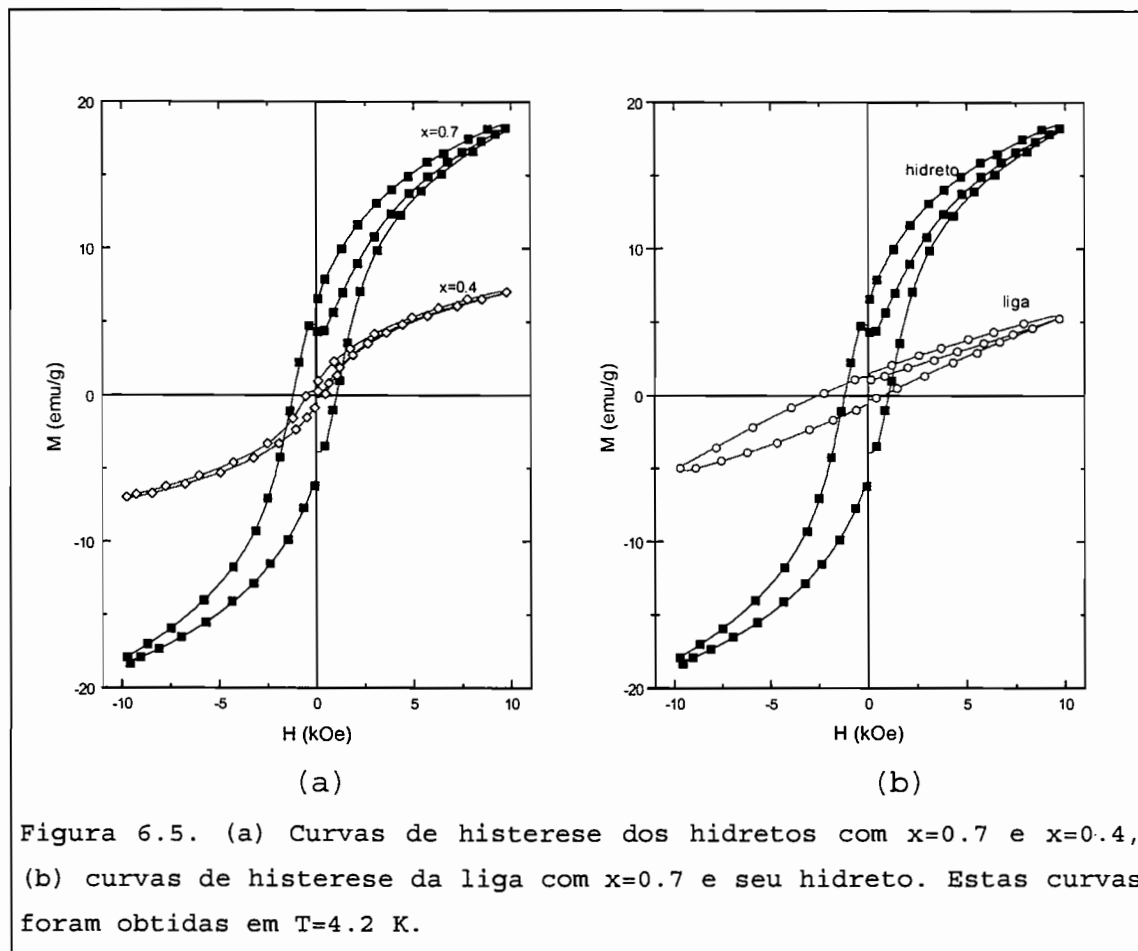
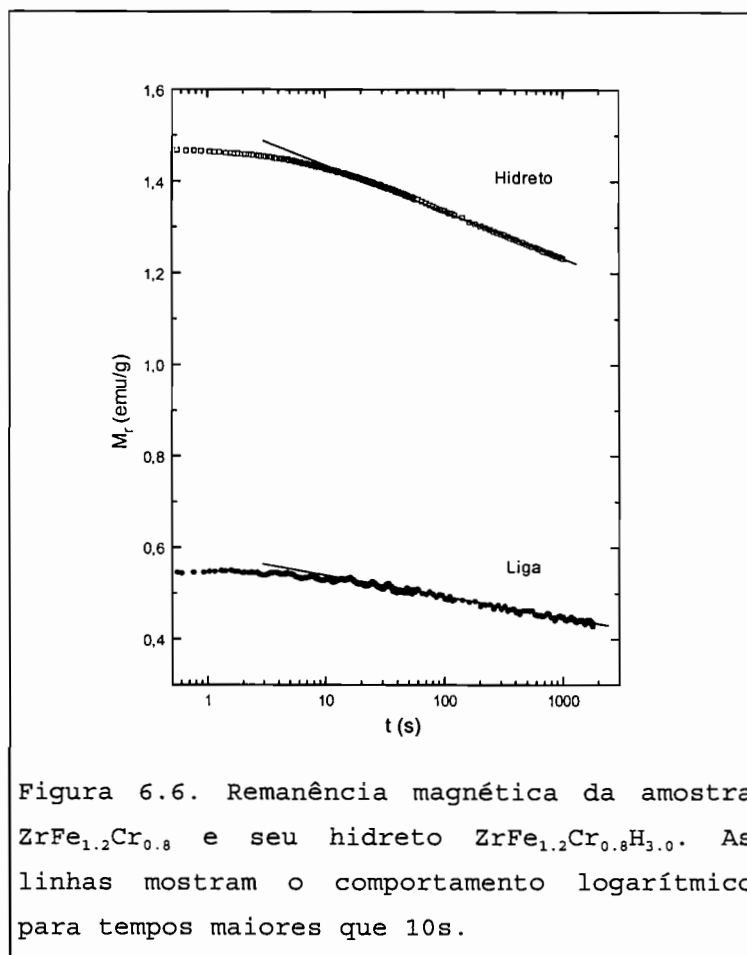


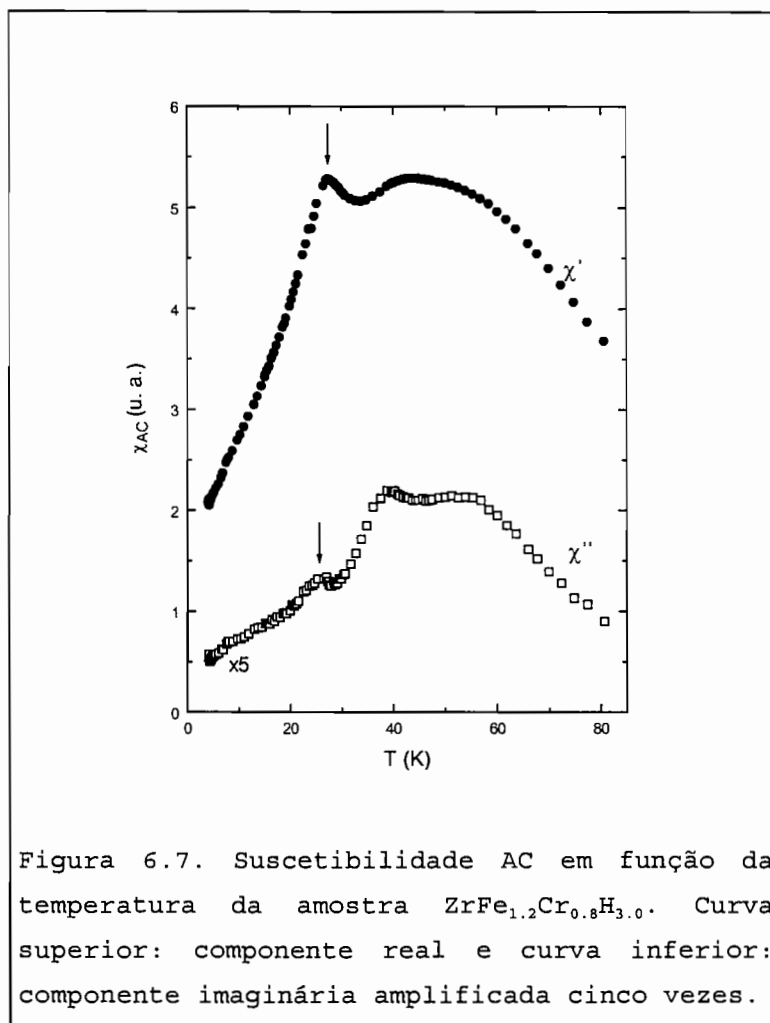
Figura 6.5. (a) Curvas de histerese dos hidretos com $x=0.7$ e $x=0.4$, (b) curvas de histerese da liga com $x=0.7$ e seu hidreto. Estas curvas foram obtidas em $T=4.2$ K.

As amostras hidretadas também apresentam remanência na temperatura $T=4.2$ K. Esta remanência pode ser descrita por uma lei logarítmica do tempo (para tempos acima de 10 s), como no caso das ligas. Na figura 6.6 é apresentada a remanência da liga com $x=0.6$ e seu hidreto para comparação.



6.2. MEDIDAS DE SUSCETIBILIDADE AC

As medidas de suscetibilidade AC das amostras hidretadas foram realizadas em um campo alternado com amplitude do campo magnético de ≈ 3 Oe e temperaturas na faixa de 1.5 a 200 K. As amostras hidretadas apresentam mais de um pico nas duas componentes (real e imaginária). Na figura 6.7 apresentam-se as curvas para a amostra $ZrFe_{1.2}Cr_{0.8}H_{3.0}$, neste caso, a frequência do campo alternado é de 1555 Hz.



Todas as amostras hidretadas apresentam mais de um pico na região de temperaturas trabalhado (1.5-200 K). Na figura 6.8, apresentam-se as curvas de suscetibilidade das amostras hidretadas exceto para a amostra com $x=0.3$.

O primeiro pico, mais intenso, posicionado na menor temperatura, é consistente com a posição do pico observado nas medidas de magnetização. Este pico corresponderia ao comportamento vidro de spin das amostras hidretadas. A posição deste pico, para cada amostra, como observado nas medidas de magnetização, é deslocada para temperaturas menores com relação ao pico encontrado nas amostras sem hidrogênio, exceto para $x=0.3$ que apresenta um pequeno acréscimo em T_p . A posição deste pico, para cada amostra

hidretada, é apresentada na tabela 6.3. Nessa tabela apresenta-se a posição do pico para cada amostra sem hidrogênio para comparação. As medidas nos dois conjuntos de amostras foram realizadas na frequência de 1555 Hz.

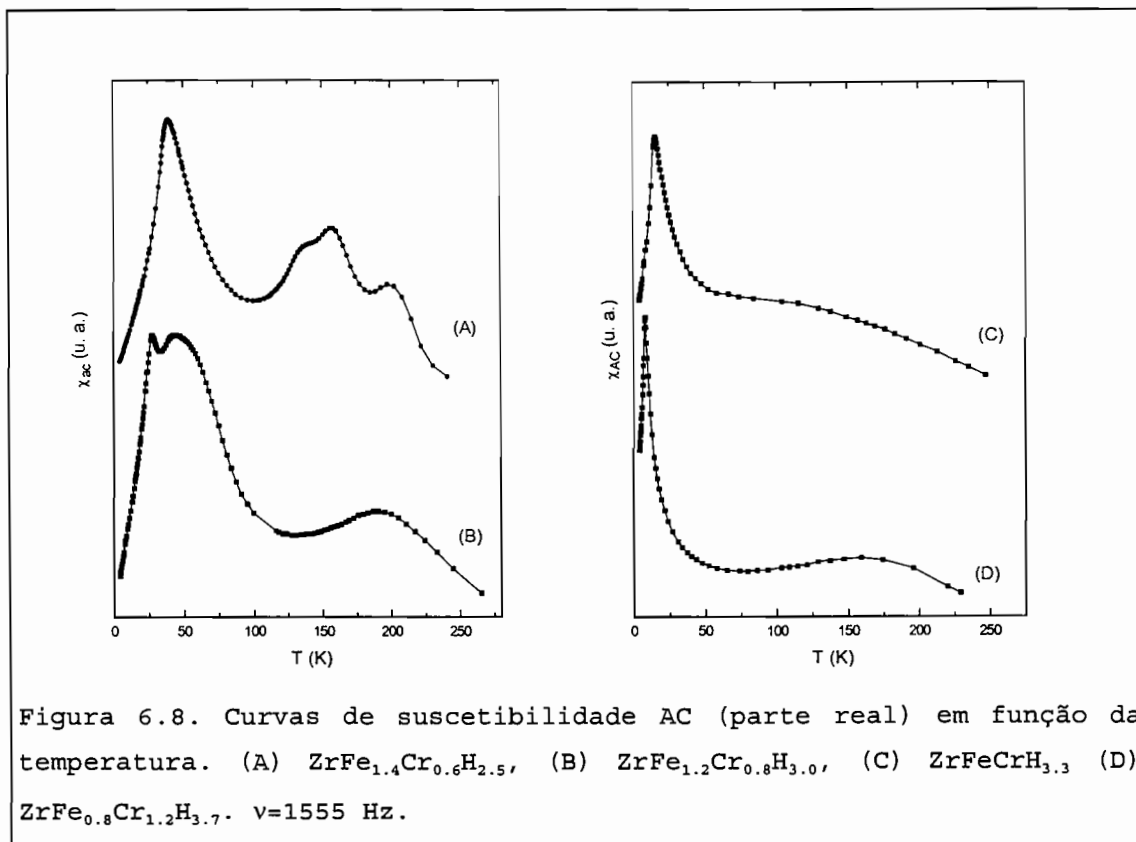
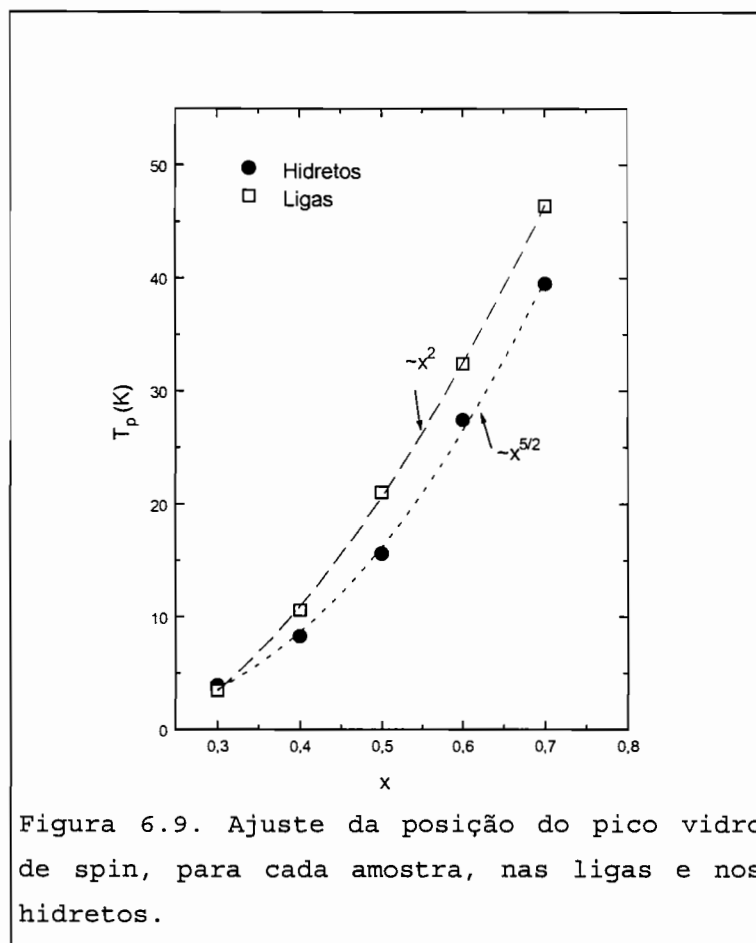


Tabela 6.3. Posição do pico correspondente a um comportamento vidro de spin dos hidretos e das ligas. As incertezas são indicadas entre parênteses.

x	T_p (K) (Liga)	n	T_p (K) (Hidreto)
0.3	3.45 (1)	3.6	3.90 (1)
0.4	10.60 (1)	3.7	8.26 (1)
0.5	21.04 (1)	3.3	15.62 (1)
0.6	32.4 (5)	3.0	27.4 (1)
0.7	46.5 (5)	2.5	39.5 (5)



A dependência de T_p com a concentração de Fe mostra um comportamento com $\approx x^{5/2}$. Este comportamento é diferente do encontrado nas ligas onde T_p mostra um comportamento $\approx x^2$. Os ajustes dos pontos experimentais das ligas e dos hidretos são apresentados na figura 6.9. O comportamento de T_p , tanto das ligas como dos hidretos é diferente dos vidros de spin canônicos cuja posição do pico segue uma relação $\approx x$ ou $\approx x^{2/3}$ [52,56].

Por outro lado, se considerarmos a temperatura do pico como uma medida das interações entre momentos magnéticos nas amostras, o decréscimo seria uma indicação do enfraquecimento

das interações de troca dos momentos magnéticos nos compostos.

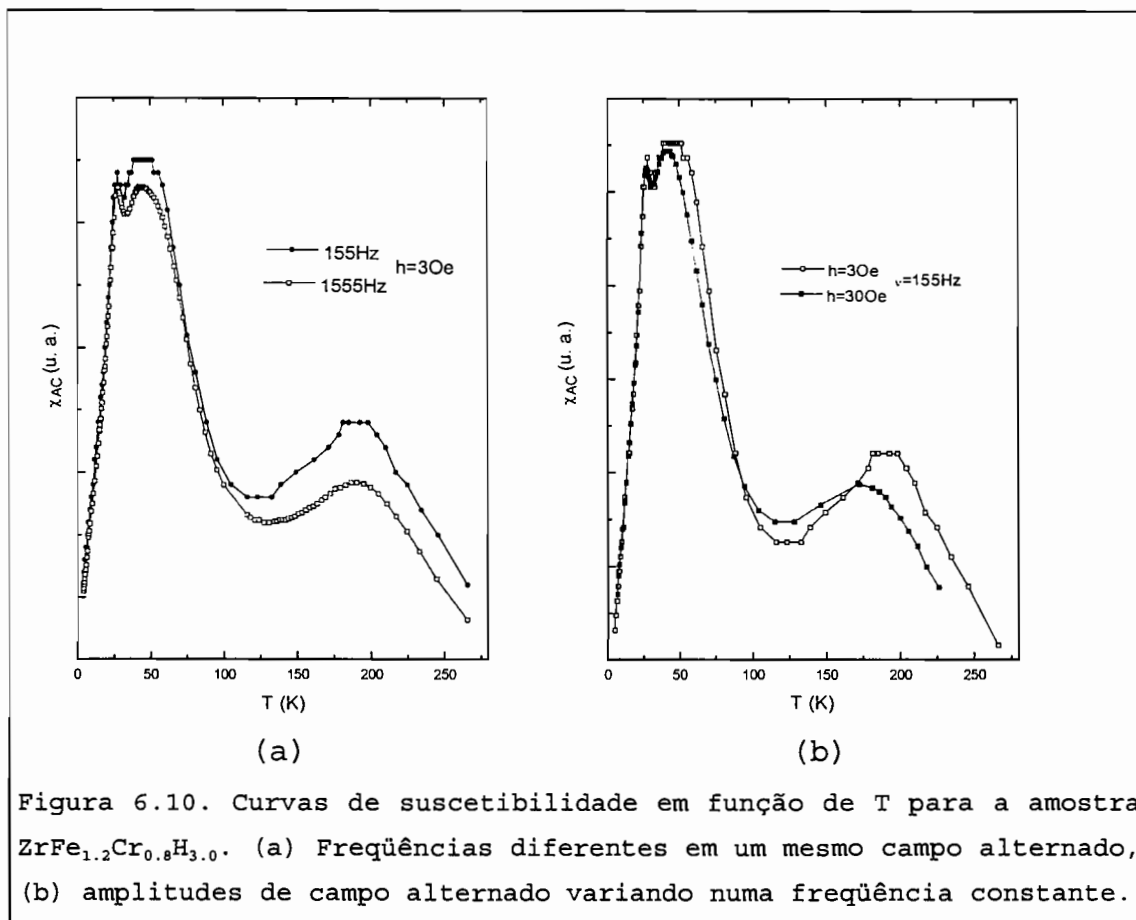


Figura 6.10. Curvas de suscetibilidade em função de T para a amostra $ZrFe_{1.2}Cr_{0.8}H_{3.0}$. (a) Freqüências diferentes em um mesmo campo alternado, (b) amplitudes de campo alternado variando numa freqüência constante.

Todas as amostras, à exceção da amostra hidretada com $x=0.3$, apresentam um ou mais picos acima do pico correspondente ao comportamento de vidro de spin. Nas amostras hidretadas com maior concentração de Fe ($x=0.6, 0.7$) existem até três picos adicionais, como pode ser observado na figura 6.8. A presença de mais de um pico na região de altas temperaturas pode ser associada à presença da fase não hidretada (fase α) determinada pela análise de raios-x destas amostras. Estes picos de altas temperaturas são mais arredondados quando a freqüência do campo alternado é incrementada, como pode ser observado na figura 6.10a para a amostra hidretada com $x=0.6$. Mantendo constante a freqüência

do campo alternado, as posições dos picos são deslocadas para temperaturas menores e os picos são arredondados quando é variado o campo alternado, como pode ser observado na figura 6.10b.

Nas amostras hidretadas com $x=0.5$ é observado um pico bem largo em temperaturas acima do pico vidro de spin, já na amostra com $x=0.4$, o pico em altas temperaturas é mais definido. Na amostra com $x=0.3$ foi difícil identificar algum pico em altas temperaturas.

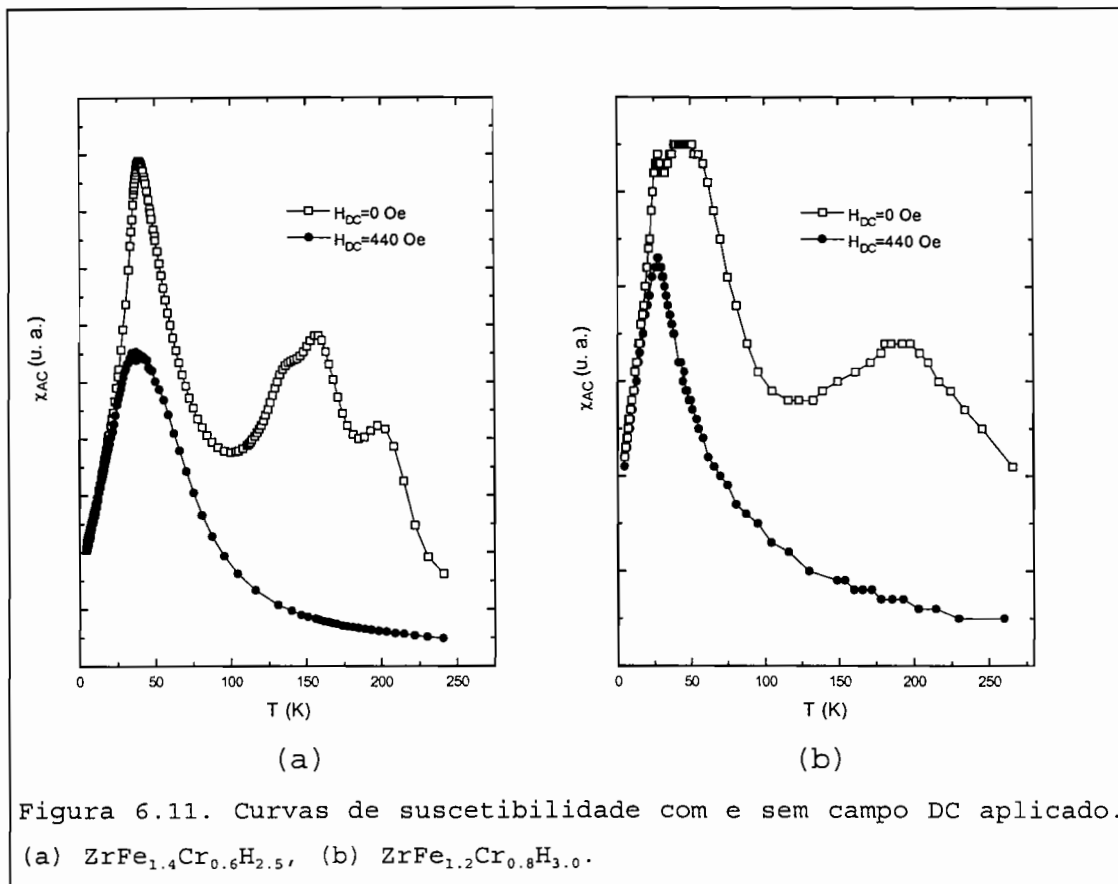


Figura 6.11. Curvas de suscetibilidade com e sem campo DC aplicado. (a) $ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}H_{2.5}$, (b) $ZrFe_{1.2}Cr_{0.8}H_{3.0}$.

Ao aplicar um campo magnético constante de $H_{DC}=440$ Oe, todos os picos, exceto o pico vidro de spin, desaparecem tanto na componente real como na componente imaginária da suscetibilidade AC. O pico correspondente ao comportamento de vidro de spin é arredondado e deslocado para temperaturas menores. As curvas, após aplicar o campo DC, são do tipo

Curie-Weiss. Na figura 6.11 são mostradas as curvas de suscetibilidade AC com e sem campo DC aplicado.

O desaparecimento dos picos com um campo magnético constante pequeno nas curvas da suscetibilidade AC é consistente com o obtido nas medidas de magnetização, onde as curvas de suscetibilidade DC não apresentam esses picos em altas temperaturas. Acredita-se que a ausência dos picos seja devido ao valor do campo em que foram obtidas as suscetibilidade DC (2 kOe), o qual é maior que o valor do campo aplicado nas medidas de suscetibilidade AC (440 Oe).

O desaparecimento do pico das curvas de suscetibilidade AC aplicando um campo magnético pequeno DC, foi também observado nas curvas de suscetibilidade de materiais supercondutores por Thompson e colaboradores [140] e por Jardim e colaboradores [141]. Os autores indicaram duas possíveis origens para esses picos em altas temperaturas: comportamento de ferromagnetismo fraco, resultante de spins incompletamente alinhados, ou distorções locais na estrutura cristalina. Ambos os efeitos são influenciados pela aplicação de um campo magnético pequeno, refletindo-se na ausência do pico de altas temperaturas das curvas de suscetibilidade AC.

Na fase de Laves C14 existem 17 possíveis sítios intersticiais por fórmula unitária a serem ocupados pelos hidrogênios, sendo somente 3 ou 4 sítios ocupados. Esta ocupação é seletiva, isto é, primeiro são ocupados os interstícios tipo A2B2 e em seguida os AB3 (a probabilidade de ocupar o interstício B4 é muito baixa) [19,27]. Respeitando essa ordem, a ocupação de qualquer um destes interstícios é limitada pela regra de seleção proposta por Shoemaker, que diz: "dois interstícios cujas faces sejam compartilhadas não podem acomodar átomos de hidrogênio nos seus centros" [19]. A ocupação incompleta dos interstícios produz assimetrias locais refletindo-se em campos internos

que afetam os átomos de Fe próximos. Um campo magnético constante e suficientemente forte (no caso dos hidretos estudados, menor que 440 Oe), interferirá nesses defeitos locais anulando esses campos internos e, conseqüentemente, fazendo desaparecer o pico correspondente. A possibilidade de ordens tipo ferromagnetismo fraco não pode ser descartada nos hidretos estudados.

Por outro lado, a difusão do hidrogênio pelos sítios intersticiais da estrutura, também pode estar associada à presença destes picos na suscetibilidade AC (principalmente os picos em torno de 200 K). Esta difusão do hidrogênio foi estudada por medidas de espectroscopia Mössbauer da amostra hidretada $ZrFeCrH_{3,3}$, na região paramagnética (ver seção 4.2).

6.3. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Espectros Mössbauer obtidos a $T=4.2$ K dos hidretos em pó, foram analisados com distribuição de sextetos magnéticos hiperfinos com o programa NORMOS. Os ajustes foram feitos de duas formas: com uma distribuição histogrâmica e com duas distribuições gaussianas de campos magnéticos hiperfinos. Os resultados obtidos pelos dois métodos são essencialmente os mesmos.

Na figura 6.12 são apresentados os espectros Mössbauer dos hidretos ajustados com duas gaussianas. O ajuste com duas distribuições gaussianas, igual que no caso das ligas, teve como objetivo de melhorar a qualidade do ajuste obtido só com uma distribuição gaussiana nos hidretos com $x=0.5$ e 0.6 . Nos hidretos com $x=0.3$ e 0.4 , o ajuste com uma distribuição gaussiana e um dubleto quadrupolar é satisfatório. No caso do hidreto com $x=0.7$, as duas distribuições gaussianas foram designadas às fases α e β , cujas porcentagens determinadas

por raios-x são 30% e 70%, respectivamente. As porcentagens determinadas das áreas espectrais das distribuições gaussianas são de 38% e 62%, para as fases α e β , respectivamente.

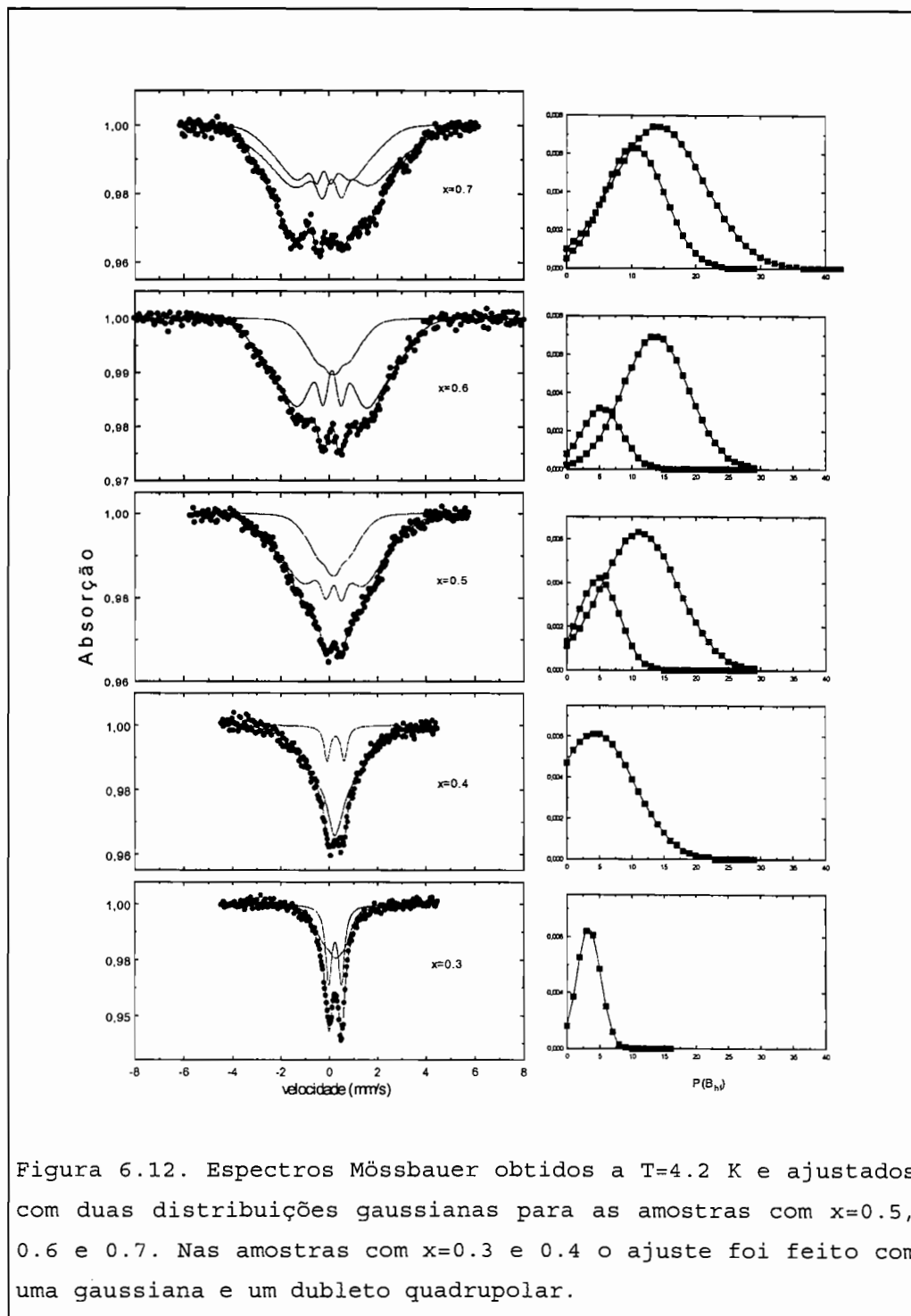


Figura 6.12. Espectros Mössbauer obtidos a $T=4.2$ K e ajustados com duas distribuições gaussianas para as amostras com $x=0.5$, 0.6 e 0.7 . Nas amostras com $x=0.3$ e 0.4 o ajuste foi feito com uma gaussiana e um dubleto quadrupolar.

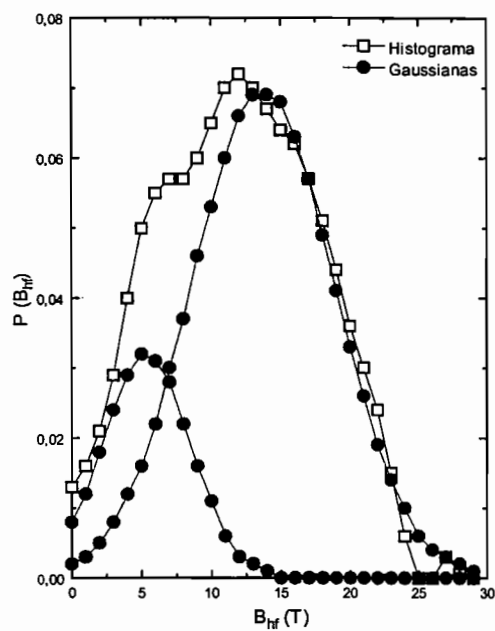


Figura 6.13. Distribuição histogrâmica (quadrados vazios) e duas distribuições gaussianas (círculos cheios). Estas distribuições foram usadas para ajustar o espectro da amostra hidretada $ZrFe_{1.2}Cr_{0.8}H_{3.0}$ obtido a $T=4.2$ K.

Na figura 6.13 apresentam-se juntas as distribuições histogrâmica e gaussianas com que foi ajustado o espectro da amostra hidretada $ZrFe_{1.2}Cr_{0.8}H_{3.0}$. Observa-se que a distribuição histogrâmica corresponde à soma das duas gaussianas.

Os valores dos campos hiperfinos médios dos hidretos e das ligas são apresentados na figura 6.14a. O comportamento dos momentos magnéticos por átomo de Fe, assumindo que o Cr não tem momento, é também apresentado para comparação na figura 6.14b. Como pode ser observado na figura 6.14a, a diferença dos campos hiperfinos dos hidretos e das ligas

cresce quando a concentração de Fe é incrementada nas amostras. Isto é consistente com um crescimento similar da diferença dos momentos magnéticos discutido na seção 6.1. Por outro lado, a relação do campo hiperfino médio com o momento magnético por átomo de Fe das amostras hidretadas tem um valor em torno de $11 \text{ T}/\mu_B$. Estes valores são apresentados na tabela 6.4.

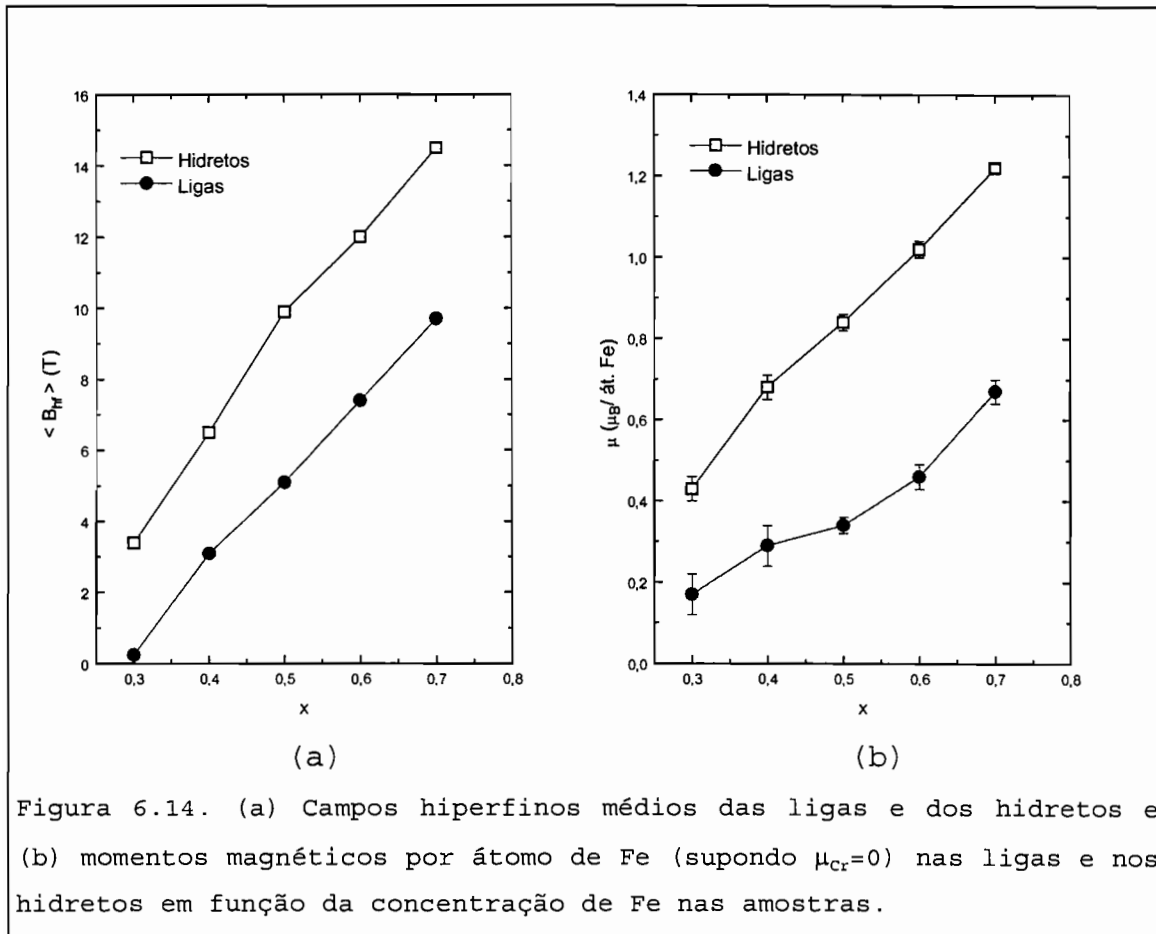


Tabela 6.4. Relação do campo hiperfino médio com o momento magnético por átomo de Fe das amostras hidretadas em unidades de T/μ_B .

x	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
$\langle B_{hf} \rangle / \mu_{Fe}$	7.9	9.6	11.8	11.8	11.9

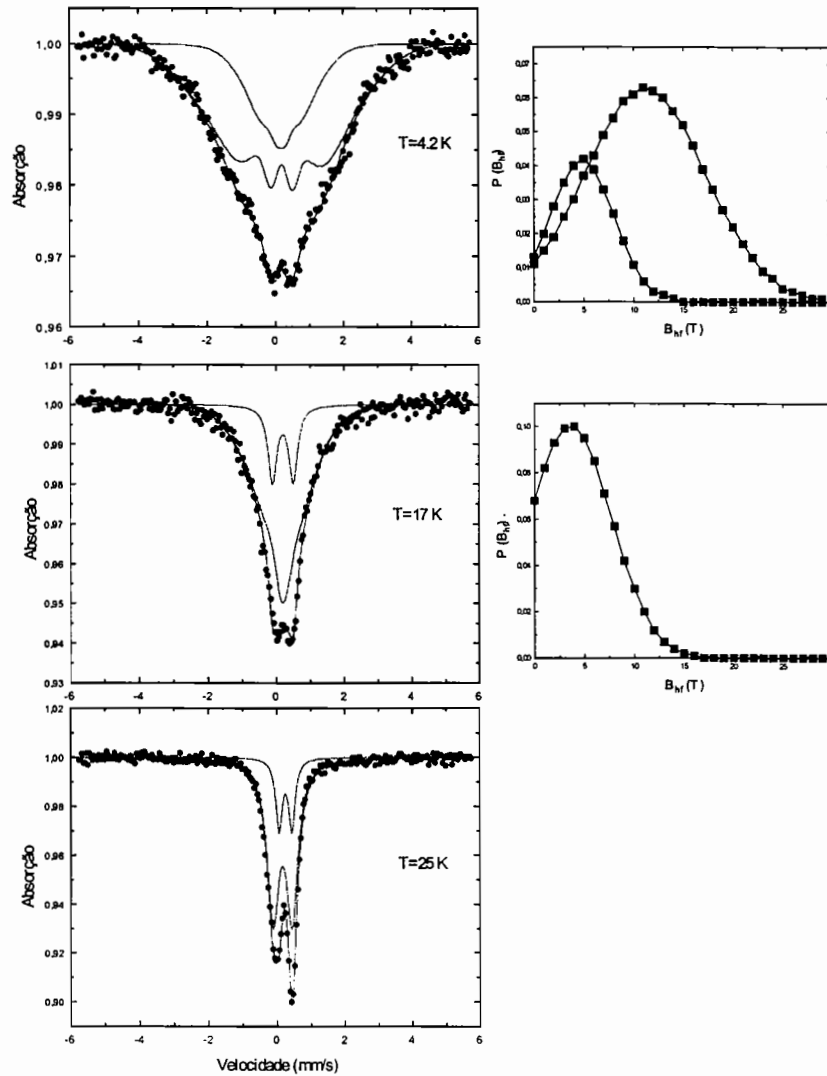
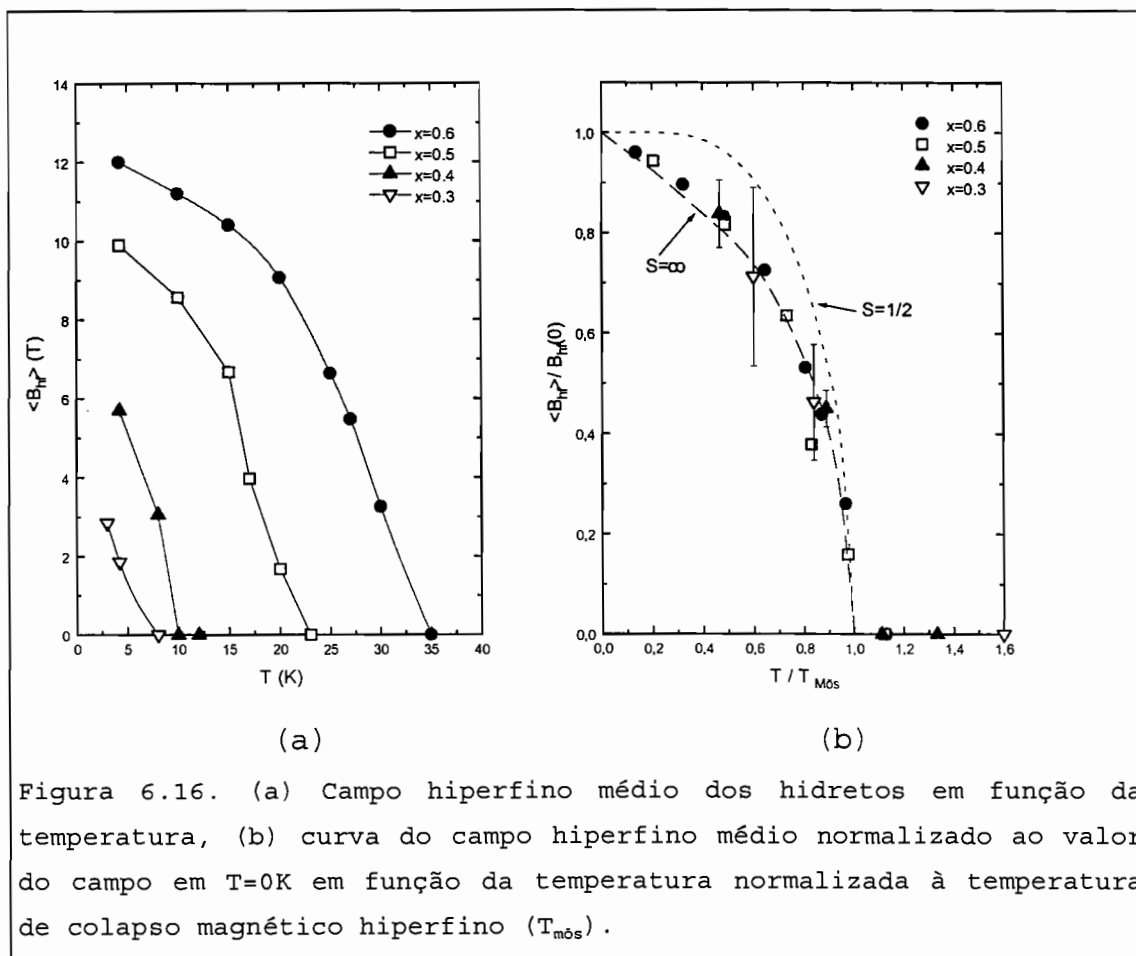


Figura 6.15. Espectros Mössbauer obtidos nas temperaturas indicadas da amostra $\text{ZrFeCrH}_{3.3}$, ajustados com duas distribuições gaussianas de B_{hf} ou uma distribuição gaussiana e um dubleto quadrupolar.

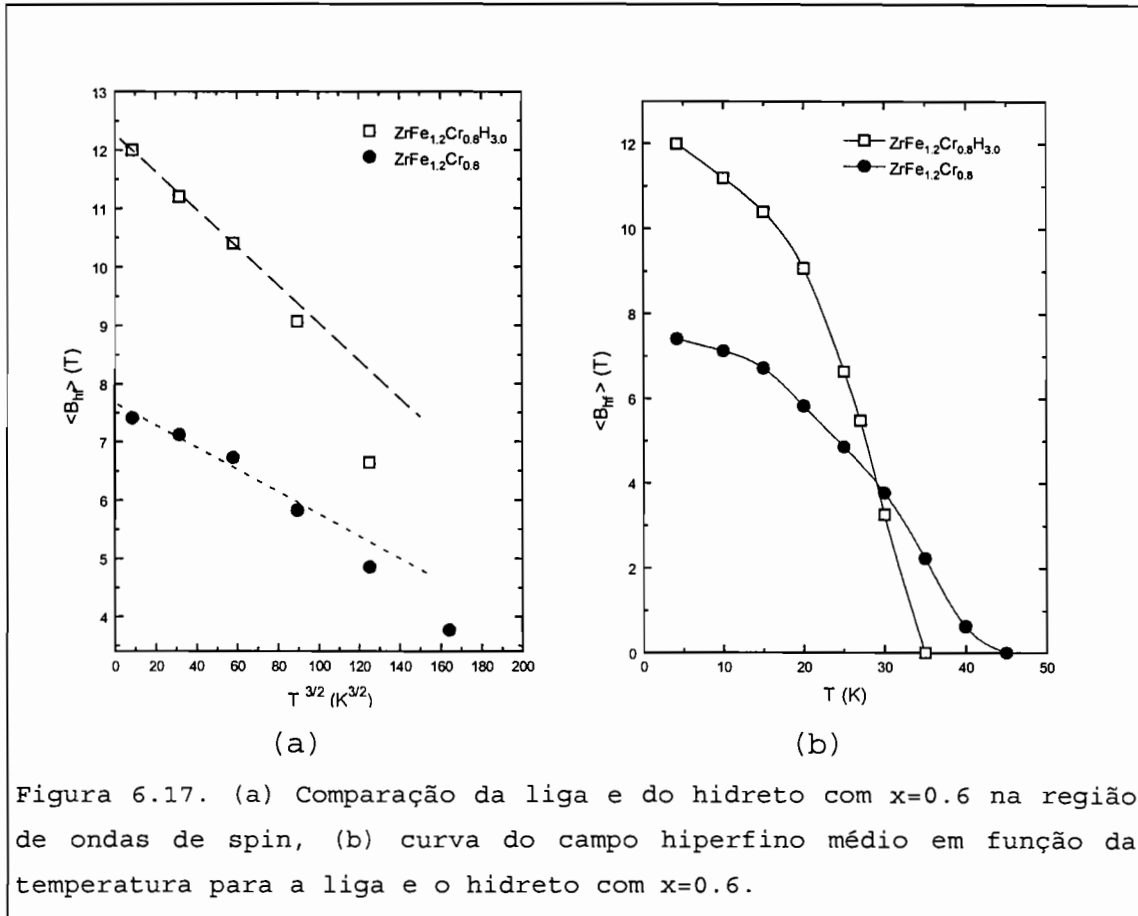
Medidas variando a temperatura acima de 4.2 K foram realizadas em todas as amostras, com exceção da amostra hidretada com $x=0.7$, que apresentou mistura de duas fases (α e β), na qual só foi feita a medida em $T=4.2$ K. Na amostra com $x=0.3$ foi feita uma medida em $T=3.0(1)$ K para obter a

temperatura de transição magnética. Na figura 6.15 são apresentados alguns dos espectros da amostra $ZrFeCrH_{3.3}$, os quais foram ajustados com duas gaussianas. Acima da temperatura onde começa a aparecer um dubleto quadrupolar, os espectros foram ajustados com uma distribuição gaussiana e um dubleto quadrupolar. Todos os espectros obtidos variando a temperatura foram ajustados também com distribuição histogrâmica. Os resultados obtidos pelos dois métodos de ajuste são essencialmente os mesmos.



Como no caso das ligas, os campos hiperfinos médios dos hidretos em função da temperatura seguem um comportamento tipo Brillouin, como pode ser observado na figura 6.16a. Na figura 6.16b é apresentado um gráfico normalizado do campo

hiperfino médio com o valor em $T=0$ K (obtido da extrapolação dos pontos experimentais) em função da temperatura normalizada à temperatura de colapso magnético hiperfino de cada amostra. Neste gráfico também são incluídas as curvas teóricas com $S=1/2$ e $S \rightarrow \infty$. Como pode observar-se os pontos experimentais ajustam-se melhor à função de Langevin ($S \rightarrow \infty$) em toda a região magnética.



Na região de temperaturas baixas ($T < T_{m\acute{o}s}/2$), as curvas da liga $ZrFe_{1.2}Cr_{0.8}$ e seu hidreto $ZrFe_{1.2}Cr_{0.8}H_{3.0}$, mostram um comportamento linear com $T^{3/2}$ (figura 6.17a). A inclinação da reta do hidreto é mais acentuada que a da liga, indicando uma rigidez maior das ondas de spin na liga. Isto pode ser entendido em função da expansão das dimensões da rede que

provoca o hidrogênio ao alojar-se nos sítios intersticiais da estrutura cristalina.

Por outro lado, na figura 6.17b, pode observar-se que a temperatura de colapso do campo hiperfino é deslocada para valores menores quando o hidrogênio entra na estrutura, como foi observado nas medidas de magnetização e suscetibilidade AC em todas as amostras.

A tabela 6.5 mostra as temperaturas de bloqueio ou congelamento dos aglomerados que definem o comportamento de vidro de spin, determinados pelas três técnicas utilizadas. Como já foi descrito anteriormente, a diferença entre os valores obtidos para cada amostra é uma consequência direta das janelas de tempo características de cada técnica.

Tabela 6.5. Temperaturas de transição magnética em (K) dos hidretos obtidas pelas três técnicas utilizadas. As incertezas são indicadas entre parênteses.

x	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
$T_p (\chi_{DC})$	-	-	14 (2)	22 (3)	32 (3)
$T_p (\chi_{AC})$	3.90 (1)	8.26 (1)	15.62 (1)	27.4 (1)	39.5 (5)
$T_{m\ddot{o}s}$	5 (1)	10 (1)	21 (2)	31 (2)	-

CONCLUSÕES

A caracterização das ligas por difração de raios-x indicou que todas as amostras são de fase única C14. A existência de picos não reproduzidos pela estrutura C14 pode ser devido a reflexões de superestruturas, como sugerido por Mestnik e colaboradores. Os parâmetros de rede mostraram um decréscimo linear com a concentração de Fe. Assumindo esferas rígidas que se tocam, foi obtido o volume atômico nos dois sítios cristalográficos, sendo que o volume do sítio 2a é maior que o do sítio 6h.

As amostras hidretadas com $x=0.3$ e 0.4 são de fase hidretada C14 única com um pouco de Fe metálico segregado no processo de absorção. Nas amostras hidretadas com $x=0.5$, 0.6 e 0.7 , além da fase hidretada (β), foi determinada a existência de um pouco da fase não hidretada (α). A porcentagem desta última fase foi muito baixa ($<2\%$) nas amostras com $x=0.5$ e $x=0.6$. Já na amostra com $x=0.7$, a porcentagem da fase α foi alta (em torno de 30%).

A análise dos espectros Mössbauer das ligas, à temperatura ambiente, apresentou "a priori" uma ambigüidade no ajuste com dois dubletos quadrupolares, com vínculo entre populações, correspondentes aos dois sítios cristalográficos ocupados pelo Fe na estrutura. Esta ambigüidade foi resolvida mediante um cálculo simples do gradiente de campo elétrico (GCE) aplicando o modelo de cargas pontuais na primeira vizinhança do átomo de Fe nos dois sítios. O ajuste favorecido por este cálculo é aquele onde o DQ é maior no sítio 2a que no 6h. Este resultado foi reforçado pela análise do deslocamento isomérico.

Os deslocamentos Isoméricos são maiores, em módulo, no sítio 2a que no 6h e ambos negativos. O deslocamento no sítio 2a mantém-se constante com a concentração de Fe, enquanto que no sítio 6h aumenta com esta concentração. O efeito volumétrico do deslocamento se opõe ao efeito eletrônico nos sistemas estudados. Este resultado é oposto ao obtido nos sistemas $Zr(Fe,Co)_2$ ou $Zr(Fe,Al)_2$, onde observa-se que estes efeitos são favorecidos mutuamente.

Os ajustes dos espectros Mössbauer dos hidretos obtidos à temperatura ambiente com dois dubletos quadrupolares também apresentaram ambigüidade. Neste caso, a escolha do ajuste foi baseada no maior efeito que o hidrogênio deve produzir no sítio 6h que no 2a. Isto porque existe uma tendência a que os interstícios formados por átomos de Fe tipo 6h sejam preferencialmente ocupados pelos hidrogênios, produzindo um maior desdobramento quadrupolar neste sítio.

Os deslocamentos isoméricos dos hidretos são positivos e o efeito eletrônico é favorecido pelo efeito volumétrico. Esses valores positivos têm sido observados em outros hidretos de fases de Laves e podem ser interpretados em termos da formação de uma banda metal-hidrogênio de baixa energia, proposta por Switendick. No hidreto com maior conteúdo de Fe têm sido observadas as duas fases (α e β). A área espectral da fase α é de 35%. Esta porcentagem é compatível com o obtido por difração de raios-x.

O comportamento dos deslocamentos isoméricos em função da temperatura tanto na liga com $x=0.5$ como no seu hidreto, na faixa de temperaturas 78-340 K, foi analisado para obter as temperaturas de Debye para cada sítio. Nas ligas estas temperaturas são aproximadamente iguais (em torno de 350 K). Já nos hidretos, estas temperaturas são notavelmente diferentes, sendo de 400 K para o sítio 6h e 260 K para o sítio 2a.

O desdobramento quadrupolar na liga mostrou-se essencialmente constante, nos dois sítios, para temperaturas menores que 270 K. No caso dos hidretos, no sítio 2a este desdobramento era pouco afetado pela variação da temperatura, enquanto no sítio 6h foi observada uma dependência bem definida com a temperatura. Essa dependência é associada ao efeito de difusão de hidrogênio pelos sítios intersticiais da estrutura cristalina. Uma análise dessa variação do desdobramentos quadrupolares foi feita usando o modelo semi-empírico proposto por Negita e colaboradores, onde assume-se que o tempo de permanência do hidrogênio nos sítios intersticiais é dado pela lei de Arrhenius. Os valores da energia de ativação estão em torno de 450-700 K. Estes resultados são compatíveis com a energia de ativação (630 K) obtida do incremento da largura de linha com a temperatura.

No estudo à temperatura ambiente do $Zr(Fe_{0.5}Cr_{0.5})_2H_n$ variando o teor de hidrogênio (n) observou-se que a área espectral da fase β mostra duas regiões de crescimento. Este crescimento é maior para $n < 0.5$. Esta concentração está em torno da concentração que separa as região α e $\alpha + \beta$, que pode ser observada em um diagrama da pressão vs n.

Das curvas de magnetização em $T = 4.2$ K pode-se concluir que as ligas estudadas estão abaixo do limite de percolação ($x = 0.75(5)$). Os momentos magnéticos do Fe, obtidos da saturação, decrescem quando a concentração de Fe é diminuída. Os momentos magnéticos por metal de transição 3d tendem a zero para $x = 0.28(8)$. Os momentos magnéticos do Fe, supondo que o Cr não tem momento, não podem ser explicados satisfatoriamente pelo modelo de Jaccarino e Walker, considerando só os primeiros vizinhos. Os valores dos momentos efetivos e as temperaturas de Curie (θ) obtidos do comportamento Curie-Weiss na região de altas temperaturas

(200-300 K), são compatíveis com os obtidos por Jacob e colaboradores. A possibilidade de explicar o comportamento magnético por meio de elétrons itinerantes, não pode ser descartada.

O pico nas curvas de suscetibilidade DC foi obtido também nas curvas de suscetibilidade AC. Abaixo deste pico foram observados efeitos de histerese e remanência com decaimento lento no tempo. A temperatura do pico mostra um comportamento quadrático com a concentração de Fe, e desloca-se para temperaturas maiores quando a frequência do campo alternado é incrementada. Este comportamento é razoavelmente interpretado pelo modelo de aglomerados magnéticos proposto por Tholence e Wohlfarth. Estes aglomerados (regiões de correlação de curto alcance) são formados pela distribuição aleatória dos átomos de Fe e Cr na estrutura cristalina. Os tempos de relaxação dos aglomerados descritos pela lei de Arrhenius, fornecem valores fisicamente aceitáveis para as barreiras de energia, quando é considerada a interação entre os aglomerados (lei de Vogel-Fulcher). Esta interação é maior na amostra mais rica em Fe ($x=0.7$) e é quase nula para a amostra com $x=0.3$. Estas interações mostram um comportamento quadrático com x , enquanto que a barreira de energia é linear com x .

A diferença nas temperaturas de bloqueio (T_p para χ_{DC} e χ_{AC}) e $T_{m\ddot{o}ss}$ para medidas de Mössbauer, pode ser explicada em termos das janelas de tempo característico de cada técnica, sendo esta temperatura maior para tempos característicos menores.

A dependência da temperatura do pico da χ_{AC} com o campo DC aplicado fornece um expoente crítico perto do valor $2/3$ próprio da linha crítica de Almeida-Thouless.

Os campos hiperfinos médios seguem um comportamento da lei de Langevin, enquanto que na região de temperaturas $T < T_{m\acute{o}s}/2$ a variação é linear com $T^{3/2}$.

Os momentos magnéticos dos hidretos obtidos da saturação e os momentos efetivos obtidos da lei de Curie-Weiss são maiores que os das ligas. As temperaturas θ e as temperaturas dos picos T_p das curvas da suscetibilidade DC, que descrevem o comportamento vidro de spin nos hidretos, são deslocados para temperaturas menores. Isto indica que a presença do hidrogênio incrementa os momentos magnéticos do Fe, supondo $\mu_{cr} \approx 0$, enquanto que as interações de troca são enfraquecidas.

Nos hidretos também é observada remanência e histerese, com as curvas de histerese mais saturadas que as das ligas em temperaturas abaixo de T_p .

Nas curvas de suscetibilidade AC, é observado, além do pico de vidro de spin, outros picos em altas temperaturas, os quais podem estar associados a algum tipo de ferromagnetismo fraco ou às distorções locais produzidas pela absorção de hidrogênio. Estes picos secundários podem também estar associados à difusão do hidrogênio, o qual produz alterações nas propriedades hiperfinas nessa região de temperatura (200 K). Estes picos desaparecem com a aplicação de um campo DC pequeno.

Os campos hiperfinos médios dos hidretos são maiores que os das ligas e seguem as tendências dos momentos magnéticos. As temperaturas onde acontece o colapso magnético hiperfino ($T_{m\acute{o}s}$) são diminuídas com relação às temperaturas das ligas, da mesma forma que as temperaturas dos picos T_p .

TRABALHOS FUTUROS

- Realizar medidas de espectroscopia Mössbauer nos hidretos em temperaturas acima de 340 K.
- Estudar as propriedades magnéticas em baixas temperaturas de amostras com $x < 0.3$ com técnicas sensíveis, como magnetômetro SQUID.
- Realizar um estudo das propriedades magnéticas e hiperfinas de ligas com concentrações em torno do limite de percolação, principalmente para caracterizar uma possível fase vidro de spin reentrante.
- Realizar medidas de espectroscopia Mössbauer das ligas na região magnética, aplicando campo magnético para caracterizar a dinâmica das regiões de correlação magnética.
- Realizar medidas de suscetibilidade AC nas amostras hidretadas, principalmente em altas temperaturas, aplicando campos DC baixos ($H < 400$ Oe) para entender a origem dos picos em torno de 200 K.
- Estudar o comportamento vidro de spin dos hidretos.

APÊNDICE A

Sabendo que o potencial elétrico no ponto $|\vec{r}|$, criado por uma carga pontual fixa em $|\vec{R}|$, é dado por:

$$V(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0|\vec{R}-\vec{r}|} = \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\right) \cdot \left[(x_1 - X_1)^2 + (x_2 - X_2)^2 + (x_3 - X_3)^2\right]^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{A.1})$$

Os elementos do tensor gradiente de campo elétrico (GCE), fazendo $\frac{q}{4\pi\epsilon_0}=1$, são dados por:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial X_i \partial X_j} = V_{ij} = \frac{3X_i X_j - R^2 \delta_{ij}}{R^5} \quad (\text{A.2})$$

No sítio 2a, a posição das cargas pontuais são dadas na figura A.1a, logo:

$$V_{11} = 2\left(\frac{-1}{a^3}\right) + 2\frac{3\left(\frac{-b}{2}\right)^2 - a^2}{a^5} + 2\frac{3\left(\frac{b}{2}\right)^2 - a^2}{a^5} = 3\frac{b^2}{a^5} - \frac{6}{a^3} \quad (\text{A.3})$$

$$V_{22} = \frac{3\left(\frac{b}{\sqrt{3}}\right)^2 - a^2}{a^5} + 4\frac{3\left(\frac{b}{2\sqrt{3}}\right)^2 - a^2}{a^5} = 3\frac{b^2}{a^5} - \frac{6}{a^3} \quad (\text{A.4})$$

e

$$V_{33} = 6\frac{3h^2 - a^2}{a^5} = 6\frac{2a^2 - b^2}{a^5} \quad (\text{A.5})$$

Os elementos não diagonais do tensor são todos nulos.

Pode-se conferir que $|V_{33}| > |V_{22}| = |V_{11}|$, logo o gradiente de campo elétrico é dado por $eq = V_{33}$.

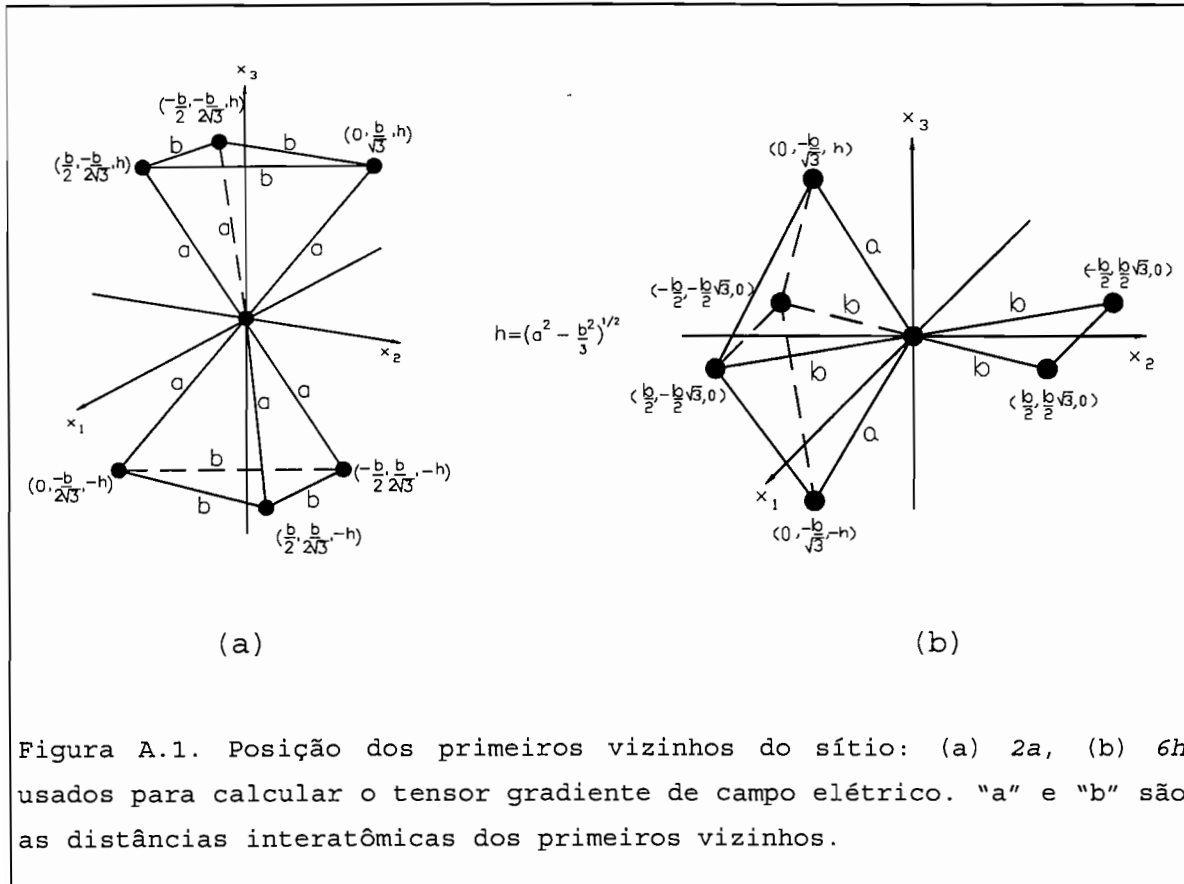


Figura A.1. Posição dos primeiros vizinhos do sítio: (a) $2a$, (b) $6h$ usados para calcular o tensor gradiente de campo elétrico. "a" e "b" são as distâncias interatômicas dos primeiros vizinhos.

No sítio $6h$, cuja distribuição das cargas vizinhas é apresentada na figura A.1b, os elementos do tensor GCE é dado por:

$$V_{11} = 4 \frac{\frac{3}{4}b^2 - b^2}{b^5} + 2 \frac{-a^2}{a^5} = \frac{-1}{b^3} - \frac{2}{a^3} \quad (\text{A.6})$$

$$V_{22} = 4 \frac{3 \left(\frac{b\sqrt{3}}{2} \right)^2 - b^2}{b^5} + 2 \frac{3 \left(\frac{-b}{\sqrt{3}} \right)^2 - a^2}{a^5} = \frac{5}{b^3} + 2 \frac{b^2 - a^2}{a^5} \quad (\text{A.7})$$

$$V_{33} = \frac{-4}{b^3} + 2 \frac{2a^2 - b^2}{a^5} \quad (\text{A.8})$$

Os eixos da figura para este sítio, também correspondem aos eixos principais do tensor GCE.

Aqui $|V_{22}| > |V_{11}| > |V_{33}|$, logo o GCE e o parâmetro de assimetria $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$, são dados por:

$$eq = V_{22} \quad \text{e} \quad \frac{2(3a^2 - b^2)b^3 - 3a^5}{2(b^2 - a^2)b^3 + 5a^5} \quad (\text{A.9})$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. W. Cahn, P. Haasen, "Physics Metallurgy", vol. 1, (North-Holand Physics Publishing, North Holand, 1983) p. 240
- [2] Y. Komura, *Acta Cryst.*, 15 (1962) 770
- [3] K. Kanematsu, *J. Phys. Soc. Japan*, 27 (1969) 849
- [4] Y. Kitano, Y. Komura and H. Kajiwara, *Acta Cryst.*, A36 (1980) 16
- [5] W. M. Rumball, *J. Less-Common Met.*, 20 (1970) 191
- [6] D. G. Ivey and D. O. Northwood, *J. Less-Common Met.*, 115 (1986) 295
- [7] K. Kanematsu, *J. Appl. Phys.*, 39 (1968) 465
- [8] F. P. Livi, *Sol. State Comm.*, 22 (1977) 107
- [9] L. Amaral, F. P. Livi and A. Gomes, *J. Phys. F: Met. Phys.*, 12 (1982) 2091
- [10] K. Kanematsu and Y. Fujita, *J. Phys. Soc. Japan*, 29 (1970) 864
- [11] S. Hirosawa, F. Pourarian, V. K. Sinha and W. E. Wallace, *J. Magn. Magn. Mat.*, 38 (1983) 159
- [12] A. R. Miedema, K. Buschow and H. Van-Mal, *J. Less-Common Met.*, 49 (1976) 463
- [13] D. Shaltiel, I. Jacob and D. Davidov, *J. Less-Common Met.*, 53 (1977) 117
- [14] D. Shaltiel, *J. Less-Common Met.*, 62 (1978) 407
- [15] D. P. Shoemaker and C. B. Shoemaker, *J. Less-Common Met.*, 68 (1979) 43
- [16] D. Fruchart, A. Rouault, C. B. Shoemaker and D. P. Shoemaker, *J. Less-Common Met.*, 73 (1980) 363
- [17] P. B. Bouten and A. R. Miedema, *J. Less-Common Met.*, 71 (1980) 147

- [18] D. G. Ivey and D. O. Northwood, *J. Materials for Energy Systems*, 4 (1983) 222
- [19] D. G. Ivey and D. O. Northwood, *J. Less-Common Met.*, 115 (1986) 23
- [20] I. Jacob, D. Shaltiel, D. Davidov and I. Miloslavski, *Sol. State Comm.*, 23 (1977) 669
- [21] A. Drasner and Z. Blazina, *J. Less-Common Met.*, 163 (1990) 151
- [22] S. Qian and D. O. Northwood, *J. Less-Common Met.*, 147 (1989) 149
- [23] J. M. D. Coey, *J. Magn. Magn. Mat.*, 159 (1996) 80
- [24] Switendick, "Hydrogen in Metals", vol. 1, eds. G. Alefeld and J. Völkl (Springer-Verlag, Berlin 1978)
- [25] J. Mestnik, A. W. Carbonari, W. Pendl, J. I. Moura and R. N. Saxena, *J. Alloys and Compounds*, 224 (1995) 60
- [26] F. E. Wagner and G. Wortmann, "Hydrogen in Metals", vol. 1, eds. G. Alefeld and J. Völkl (Springer-Verlag, Berlin 1978)
- [27] O. Canet, M. Latroche, F. Borrée-Vigneron and A. Percheron-Guégan, *J. Alloys and Compounds*, 210 (1994) 129
- [28] H. R. Rechenberg, "Introdução à Espectroscopia Mössbauer", (notas de aula) (1995)
- [29] V. I. Goldanskii and E. F. Makarov, "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", eds. V. I. Goldanskii and R. H. Herber (Academic Press, New York, 1968)
- [30] K. Kanematsu, *J. Phys. Soc. Japan*, 31 (1971) 1355
- [31] G. Hilscher and E. Kirchmayr, *Phys. State Sol. (a)*, 29 (1975) K169
- [32] G. Hilscher and E. Gratz, *Phys. State Sol. (a)*, (1978)

- [33] Y. Muraoka, M. Shiga and Y. Nakamura, *Phys. State Sol.* (a), (1977) 369
- [34] G. Wiesinger and G. Hilscher, *J. Phys.: Met. Phys.*, 12 (1982) 497
- [35] Y. Muraoka, M. Shiga and Y. Nakamura, *J. Phys.: Met. Phys.*, 9 (1979) 1889
- [36] G. Wiesinger, *J. Magn. Magn. Mat.*, 25 (1981) 152
- [37] W. Steiner, *J. Magn. Magn. Mat.*, 14 (1979) 47
- [38] H. Hamada and M. Shimizu, *J. Magn. Magn. Mat.*, (1992) 104
- [39] G. K. Wertheim, V. Jaccarino and J. H. Wernick, *Phys. Rev.*, 135 (1962) A151
- [40] A. Pösinger, H. Winkler, W. Steiner, A. X. Trautwein and M. Rössner, *J. Phys.: Cond. Mat.*, 5 (1993) 3653
- [41] I. Jacob, D. Davidov and D. Shaltiel, *J. Magn. Magn. Mat.*, 20 (1980) 226
- [42] W. E. Wallace, F. Pourarian, A. T. Pedziwiatr and E. B. Boltich, *J. Less-Common Met.*, 130 (1987) 33
- [43] G. Hilscher, *J. Magn. Magn. Mat.*, 27 (1982) 1
- [44] H. Fujii, F. Pourarian and W. E. Wallace, *J. Magn. Magn. Mat.*, 27 (1982) 215
- [45] T. Okamoto, H. Fujii, S. Takeda and T. Hihara, *J. Less-Common Met.*, 88 (1982) 181
- [46] H. Fujii, F. Pourarian and W. E. Wallace, *J. Less-Common Met.*, 88 (1982) 187
- [47] H. Fujii, T. Okamoto, W. E. Wallace, F. Pourarian and T. Morisaki, *J. Magn. Magn. Mat.*, 46 (1985) 245
- [48] S. Hirose, F. Pourarian, V. K. Sinha and W. E. Wallace, *J. Magn. Magn. Mat.*, 38 (1983) 159
- [49] Z. Blazina and A. Drasner, *J. Magn. Magn. Mat.*, 119 (1993) L15
- [50] C. N. Guy, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 8 (1978) 1309
- [51] C. N. Guy, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 7 (1977) 1505

- [52] J. L. Tholence, *J. Appl. Phys.*, 50 (1979) 7310
- [53] J. J. Prejean and J. Souletie, *J. Physique*, 41 (1980) 1335
- [54] J. L. Tholence, *Solid. State. Comm.*, 35 (1980) 113
- [55] R. W. Knitter and J. S. Kouvel, *J. Magn. Magn. Mat.*, 21 (1980) L316
- [56] J. L. Tholence, *Physica*, 108B (1981) 1287
- [57] C. A. M. Mulder, A. J. Van Duynveld and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B*, 23 (1981) 1384
- [58] R. Omari, J. J. Prejean and J. Souletie, *J. Physique*, 44 (1983) 1069
- [59] J. L. Tholence, *Physica*, 126B (1984) 157
- [60] T. Bitoh, K. Ohba, M. Takamatsu, T. Shirane and S. Chikazawa, *J. Magn. Magn. Mat.*, 154 (1996) 59
- [61] D. B. Cullity, "*Introduction to Magnetetic Materials*", (Addisson Wesley Publishing Co., Massachussetts, 1972)
- [62] B. R. Coles, B. V. B. Sarkissian and R. H. Taylor, *Phil. Mag.*, B, 37 (1978) 489
- [63] D. Chowdhury, "*Spin Glasses and Other Frustrated Systems*", (World Scientific Publishing, Singapore, 1986) p. 283
- [64] V. Dotsenko, "*The Theory of Spin Glasses and Neural Networks*", (World Scientific Lectures, Singapore, 1994) p. 77
- [65] J. A. Mydosh and G. J. Nieuwenhuys, "*Ferromagnetic Material*", v. 1, ed. E. P. Wohlfarth, (North-Holland Pub. 1980)
- [66] R. K. Mactrone, "*Amorphous Magnetism*", ed. H. O. Hooper and A. M. De Graaf, Plenium Press, (1973)
- [67] H. R. Rechenberg, L. H. Breman, F. S. Huang and A. M. de Graaf, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 1638
- [68] H. R. Rechenberg and A. M. de Graaf, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 13 (1980) L397

- [69] N. Bontemps and J. Rajchenbach, R. V. Chamberlin and R. Orbach, *Phys. Rev. B*, 29 (1984) 4086
- [70] R. Wendler, C. Pappa, C. Eckart and K. Baberschke, *J. Phys. C*: 20 (1987) 2759
- [71] Y. Isogai, T. Kobayashi, T. Yoshida, S. Anzai and M. Matoba, *Phys. State Sol.*, 203 (1997) 203
- [72] E. Vincent, J. Hammann and M. Alba, *Solid State Comm.*, 58 (1986) 57
- [73] E. Vincent and J. Hammann, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 20 (1987) 2659
- [74] H. V. Löhneysen, J. L. Tholence and R. Tournier, *J. Physique*, 39 (1978) C6-922
- [75] H. V. Löhneysen, J. L. Tholence, *J. Magn. Magn. Mat.*, 15-18 (1980) 171
- [76] D. Fiorani, J. L. Tholence, *Physica*, 107B (1981) 643
- [77] S. Morup, *Europhys. Lett.*, 28 (1994) 671
- [78] S. Morup, F. Bodker, P. V. Hendriksen and S. Linderoth, *Phys. Rev. B*, 52 (1995) 287
- [79] J. Z. Jiang, S. Morup, T. Jonsson and P. Svedlindh, *ICAME-95*, 50 (1996) 529
- [80] S. Morup, E. Tronc, *Phys. Rev.*, 72 (1994) 3278
- [81] M. F. Honsen, S. Morup, *J. Magn. Magn. Mat.*, 184 (1998) 262
- [82] S. Morup, *Hyper. Inter.*, 60 (1990) 959
- [83] J. A. Mydosh, *J. Magn. Magn. Mat.*, 7 (1987) 237
- [84] S. F. Edwards and P. W. Andersons, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 5 (1975) 965
- [85] P. Beuvillain, C. Dupas, J. P. Renard and P. Veillet, *Phys. Rev. B*, 29 (1984) 4086
- [86] K. Binder and A. P. Young, *Phys. Rev. B*, 29 (1984) 2864
- [87] M. Gabay G. Toulouse, *Phys. Rev. Lett.*, 47 (1981) 201
- [88] L. E. Wenger and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B*, 29 (1984) 4156

- [89] E. P. Wohlfarth, *Physica*, 86-88B, (1977) 852
- [90] E. P. Wohlfarth, *Phys. Rev.*, 70A (1979) 489
- [91] M. El-Hilo, K. O'Grady, R. W. Chantrell and D. P. E. Dickson, *J. Magn. Magn. Mat.*, 123 (1993) 30
- [92] M. El-Hilo, K. O'Grady and R. W. Chantrell, *J. Magn. Magn. Mat.*, 109 (1992) L164
- [93] R. Street and J. C. Woolley, *Proc. Phys. Soc.*, A62 (1949) 562
- [94] S. Shtrikman and E. P. Wohlfarth, *Phys. Lett.* 85A (1981) 467
- [95] V. Bindilatti, *Tese de Doutorado da USP*, (1988)
- [96] B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", (Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts, 1978)
- [97] R. Young, A. Sakthiel, T. Moss and C. Paiva-Santos, "Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns", (Atlanta, 1995)
- [98] R. Hill and C. Howard, *J. Appl. Cryst.*, 20 (1987) 467
- [99] V. Psycharis, M. Anagnostou, C. Christides and D. Niarchos, *J. Appl. Phys.*, 70 (1991) 6122
- [100] H. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65
- [101] D. Wiles and R. Young, *J. Appl. Cryst.*, 14 (1981) 149
- [102] O Moze, L. Pareti, M. Solzi and W. David, *Solid State Comm.*, 66 (1988) 465
- [103] J. Taylor and C. Matulis, *J. Appl. Cryst.*, 24 (1991) 14
- [104] F. Norman and K. Lonsdale, "International Table for X-ray Crystallography", vol. 1, (Kynoch press., Birmigham, 1969) p. 304
- [106] R. Cahn and P. Haasen, "Physical Metallurgy", vol. 1, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, (1983) p. 178
- [107] A Miedema and F. van der Woude, *Physica*, 100B (1980) 145

- [108] I. Nowik, I. Jacob and R. Moreh, *Phys. Rev.*, B47 (1993) 295
- [109] G. Wiesinger, *Hyp. Inter.*, 28 (1986) 545
- [110] D. L. Williamson, "Mössbauer Isomer Shift", eds. G. K. Shenoy and F. E. Wagner (North-Holland, Amsterdam 1978)
- [111] R. E. Watson and A. C. Gossard, *Phys. Rev.*, 140 (1965) A375
- [112] M. Ghafari, U. Gonser, H. G. Wagner and M. Naka, *Nucl. Instr. and Meth.*, 199 (1982) 197
- [113] K. M. Unruh and C. L. Chien, *Phys. Rev.*, 30B (1984) 4968
- [114] S. M. Fries, C. L. Chien, J. Crummenauer, H. G. Wagner and U. Gonser, *Hyp. Inter.*, 27 (1986) 405
- [115] A. Mehrtens, G. von Minnigerode, D. Oelgeschläger and K. Sammer, *Z. Phys. B: Condensed Matter*, 88 (1992) 25
- [116] G. Concas, F. Congiu and M. Bionducci, *J. Phys. Chem. Solids*, 58 (1997) 1341
- [117] L. H. Schwartz and D. Chandra, *Hyp. Inter.*, 45 (1971) 201
- [118] H. Kuwano, *Trans. JIM*, 26 (1985) 721
- [119] H. Kuwano, *Trans. JIM*, 26 (1985) 730
- [120] P. H. Smit and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev.*, 21B (1980) 3839
- [121] G. K. Wertheim and D. N. E. Buchanian, *J. Phys. Chem. solids*, 28 (1967) 225
- [122] F. Aubertin, S. J. Campbell and U. Gonser, *Hyp. Inter.*, 28 (1986) 997
- [123] A. Heidemann, G. Kaindl, D. Salomon, H. Wipf and G. Wortmann, *Phys. Rev. Lett.*, 36 (1976) 213
- [124] J. S. Carlow and R. E. Meads, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 2 (1972) 982
- [125] M. Gupta, *Solid State Comm.*, 42 (1982) 501
- [126] L. Schlapbach, *Phys. Lett.*, 91 (1982) 303

- [127] M. Reissner and W. Steiner, *Hyp. Inter.*, 28 (1986) 1017
- [128] R. S. Preston, S. S. Hanna and J. Heberle, *Phys. Rev.*, 128 (1962) 2207
- [129] C. S. M. Partiti, A. Piccini, and H. R. Rechenberg, *Solid State Comm.*, 56 (1985) 687
- [130] C. S. M. Partiti and H. R. Rechenberg, *Hyp. Inter.*, 83 (1994) 411
- [131] V. G. Bhyde, "*Mössbauer Effect and its Applications*", (Mc Graw-Hill, New delhi, 1973) p. 301
- [132] K. Negita, N. Nakamura and H. Chihara, *Chem. Phys. Lett.*, 63 (1979) 187
- [133] H. Wagner, "*Hydrogen in Metals*", vol. 1, eds. G. Alefeld and J. Völkl (Springer-Verlag, Berlin, 1978)
- [134] M. J. Besnus, P. Bauer, J. M. Génin, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 8 (1978) 191
- [135] K. Jaccarino and L. R. Walker, *Phys. Rev. Lett.*, 15 (1965) 258
- [136] M. Shiga and Y. Nakamura, *J. Phys. Soc. Japan*, 49, (1980) 528
- [137] J. Souletie and J. L. Tholence, *Phys. Rev. B*, 32 (1985) 516
- [138] S. J. Campbell and G. L. Whittle, *Hyp. Inter.*, 28 (1986) 989
- [139] C. Meyer, F. Hartmann-Boutron, Y. Gros and I. A. Campbell, *J. Mag. Mang. Mat.*, 46 (1985) 254
- [140] J. D. Thompson, S-W. Cheong, S. E. Brown and Z. Fisk, *Phys. Rev.*, B39 (1989) 6660
- [141] R. F. Jardim, C. H. Westphal, C. C. Becerra and A. Paduan-Filho, *Phys. Rev.*, B45 (1992) 10485